



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

Université de Kasdi Merbah-Ouargla

Faculté des Sciences, de la Technologies et Sciences de la matière

Département des sciences de la matière



N°d'ordre :...

Série...

MÉMOIRE

Présenté par

Mr : HADJADJ SADOK

Pour obtenir le diplôme de Magister

Option : Chimie de matériaux

Intitulé

***Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau
céramique piézoélectrique***

$(1-x-y)Pb (Nd_{1/2} Nb_{1/2}) O_{3-x}PbZrO_{3-y}PbTiO_3$

Soutenu le : 07/06/2012

Devant les membres du jury :

Président:	S .CHIH	Maître de Conférence A	Univ. Ouargla
Rapporteur:	A. BOUTARFAIA	Professeur	Univ. Ouargla
Examineurs:	C.BOUDAREN	Professeur	Univ. Constantine
	M.BOUDRAA	Professeur	Univ. Constantine
	R.GHERIANI	Maître de Conférence A	Univ. Ouargla

Remerciements

Ce travail de recherche est le résultat d'une coopération entre l'Université de Ouargla et l'Université de Biskra. La présente étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Biskra.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur A. BOUTARFAIA Professeur à l'Université de Ouargla, pour ses conseils scientifiques tout au long de ces années, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de ce mémoire et l'interprétation des ces résultats, pour ces conseille, son humanité doublé et pour son soutien .

Je veux exprimer ma sincère gratitude à Monsieur ISMAIL CHIHI, maître de conférences au département sciences de la matière à l'Université de OUARGLA pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de jury.

Je suis très reconnaissant de l'aide que Monsieur C. BOUDAREN professeur à la Faculté de Sciences à l'Université de CONSTANTINE, m'a apportée aux cours des discussions que nous avons eu et de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et accepté de faire partie de mon jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur M. BOUDRAA, département de Chimie de la Faculté des Sciences à l'Université de CONSTANTINE pour ses conseils, pour ses orientations et remerciements pour sa participation au jury de thèse.

Je remercie Monsieur R.GHARIANI, Maître de conférences au département de Sciences de la matière à l'Université de OUARGLA, d'avoir accepté d'être un membre de jury de thèse.

Je remercie vivement M^{lle} Z. NECIRA Maître assistante à l'Université de Biskra pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, je la remercier pour sa disponibilité. Que les personnels techniques et administratifs de l'université de BISKRA

Je remercie M^{me} C. B. HAMIDECHE, Maître de C. à l'Université de Skikda, pour ses conseils, et ses orientations.

Je tiens à remercier, Monsieur R. SEGNI. L Professeur, directeur du Laboratoire de génie procédé à l'Université de OUARGLA pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de m'a partagé les paillasses de laboratoires et pour leurs aides techniques.

Bon courage ! Merci de m'avoir supportée. Enfin je remercie toutes personnes qui ont de prés ou de loin contribué à ce résultat

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

*Aucun mot ne serait témoin de l'entendu
Des sentiments que j'éprouve à leur égard
Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.*

A mes frères et mes sœurs

Pour leur encouragement et leur affection

A ma femme

Pour son soutien moral

A tous mes enfants

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès

A toutes personnes

Qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat

Résumé

Ce travail a pour objet d'identification et de caractérisation structural et physique d'un nouveau matériau en céramique de la solution solide de type PZT et de la structure pérovskite dans le système ternaire: $(1-x-y) \text{Pb} (\text{Nd}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{PbZrO}_{3-y}\text{PbTiO}_3$ nommé PNN-PZ-PT. Un dopage est effectué par une substitution (Nb_2O_5 et Nd_2O_3) en site B de la structure pérovskite afin d'améliorer les propriétés diélectriques et piézoélectriques de ce nouveau matériau céramique.

L'étude de ce système $(1-x-y) \text{Pb} (\text{Nd}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{PbZrO}_{3-y}\text{PbTiO}_3$ est réalisée tout en variant x et y d'une façon où :

$$\begin{aligned} x = 0.1 \quad y = 0.4, 0.45 \text{ et } 0.5 \quad / \quad x = 0.23 \quad y = 0.29, 0.335 \text{ et } 0.38 \\ x = 0.3 \quad y = 0.28, 0.375 \text{ et } 0.47 \quad / \quad x = 0.47 \quad y = 0.4, 0.41 \text{ et } 0.48 \end{aligned}$$

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide, à partir d'un mélange oxydes (Pb_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 et Nd_2O_3), les échantillons ont subi un frittage à 1140, 1180, 1200 et 1220 °C, afin d'optimiser la température de frittage où la densité est maximale et donc le produit de meilleur qualité physique.

Différents 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.

Le diagramme de diffraction des rayons X indique que les compositions près de la phase (FMP) se situées sur les deux séries II et IV, la série II pour l'échantillon où $x=0,35$ et $y=0,47$ et la série IV pour l'échantillon où $x=0,47$ et $y=0,48$.

La caractérisation morphologique des différents échantillons a montré que la céramique 1 (47/48/05) frittée à 1200 °C est plus dense que les autres échantillons frittés à la même température.

L'étude des propriétés diélectriques et électromécaniques de ce système montre également que la composition 1 (47/48/05) présente une forte permittivité diélectrique (ϵ_r) de 4187,01, une faible perte diélectrique ($\text{tg}\delta$) de $22,16 \cdot 10^{-4}$ et un facteur de couplage électromécanique planaire (K_p) de 0,68.

Mots Clés: PZT/ Structure pérovskite / Diffraction des rayons X (DRX) / Microscope électronique à balayage (MEB)/ densité / Porosité/Frontière morphologique de la phase (FMP) / Propriétés diélectriques / Ferroélectrique / Piézoélectriques/ Propriétés mécaniques.

Abstract

This work with for object of identification and characterization structural and physical of a new ceramics material of the solid solution of type PZT and structure perovskite in the ternary system: $(1-x-y) \text{Pb}(\text{Nd}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3$ named PNN-PZ-PT. A doping is carried out by a substitution (Nb_2O_5 and Nd_2O_3) in site B of the structure perovskite in order to improve the dielectric and piezoelectric properties of this new ceramic material.

The study of this system $(1-x-y) \text{Pb}(\text{Nd}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3$ is carried out while varying x and y where:

$$\begin{array}{l} x = 0.1 \quad y = 0.4, 0.45 \text{ et } 0.5 \quad / \quad x = 0.23 \quad y = 0.29, 0.335 \text{ et } 0.38 \\ x = 0.3 \quad y = 0.28, 0.375 \text{ et } 0.47 \quad / \quad x = 0.47 \quad y = 0.4, 0.41 \text{ et } 0.48 \end{array}$$

The samples chosen for this study were prepared by the method of synthesis with solid way, starting from a mixture oxides (Pb_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 and Nd_2O_3), the samples have undergoes a sintering with 1140,1180,1200 and 1220 °C, in order to optimize the temperature of sintering where the density is maximum and thus the product of better physical quality.

Different techniques from characterization were used for this study such as the diffraction of x-rays, scanning electronic microscopy (SEM) and the electrical measurements.

The diagram of diffraction of x-rays indicates that the meadows compositions of phase (MPB) located on two series II and IV, series II for the sample where $x=0,35$ and $y=0,47$ and series IV for the sample where $x=0,47$ and $y=0,48$.

The morphological characterization of the various samples shown that the ceramics I (47/48/05) sintered at 1200 °C is denser than the other samples sintered at the same temperature.

The study of the dielectrics and electromechanics properties of this system also shows that the composition I (47/48/05) has a strong dielectric permittivity (ϵ_r) of 4187,01, a low dielectric loss ($\text{tg}\delta$) of $22,16 \cdot 10^{-4}$ and a planar electromechanical coupling factor (K_p) of 0,68.

Keyword : PZT / Perovskite structure/ X-Ray Diffraction/ Scanning electron microscope (SEM)/ Density/ Porosity/ Morphotropic boundary phase (MBP)/ Dielectric properties/ Ferroelectric/ Piezoelectric/ Mechanical properties.

الملخص

إن الغاية المرجوة من هذا العمل هي وصف و تحديد الخصائص البنيوية والفيزيائية لصنف جديد من الخزف من فصيلة المحلول الصلب (PZT) ذو بنية البروفسكيت , الذي يعيننا من دراسة هذا النظام الثلاثي (الإضافة في الموقع B) (1-x) Nb₂O₅ (y)Pb(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃-xPbZrO₃-yPbTiO₃ والذي يرمز له ب (PNN-PZ-PT) هو تأثير الأكسيد بين المضافين (Nd₂O₃ و Nd₂O₃) على البنية وعلى الخواص الفيزيائية من أجل تقدير و تقييم فعاليته الكهروإجهادية.

من أجل دراسة جيدة لخصائص هذا النظام وتحديد المركبات للطور المورفوطروبي (FMP) أين يتواجد الطورين الفيرو كهربائيين الرباعي والمعيني (T+R), قمنا بدراسة هذا النظام الجديد حققنا ذلك بتغيير كل من (x و y) بحيث :

$$\begin{aligned} x = 0,23 ; \quad y = 0,29, 0,335-0,38 / \quad x = 0,1 ; \quad y = 0,4, 0,45 \text{ et } 0,5 \\ x = 0,35 ; \quad y = 0,28, 0,375 \text{ et } 0,47 / \quad x = 0,47 ; \quad y = 0,47, 0,41 - 0,48 \end{aligned}$$

العينات المختارة تم تحضيرها وفق طرق اصطناع المواد الصلبة على شكل خزف ثقيل (Céramique massive) مسحوق لـ (PNN-PZ-PT) انطلاقا من تكليس خليط مكون من خمسة أكاسيد هي: (Nd₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, Pb₃O₄) تخلط في وسط اسيتوني لمدة ساعتين , ثم تسحق لمدة ستة ساعات , تليها عملية تكليس إلى درجة حرارة 900 °م لمدة ساعتان. بعدها, تم تلييد العينات وذلك بتعريضها إلى درجات حرارة مختلفة (1140°م, 1180°م, 1200°م, 1220°م) لتحديد درجة الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة الخزف أعلى ما يمكن , و بالتالي يكون للمادة الخزفية الناتجة خواص فيزيائية ذات نوعية جيدة .

عدة طرق طبقت للدراسة البنيوية والفيزيائية مثل : انعراج الأشعة السينية على المساحيق,المجهر الالكتروني الماسح و قياسات أخرى كهربائية وإلكترونية . نتائج التحاليل للأشعة السينية بينت أن المركبات القريبة من الطور (FMP) موجودة في السلسلة III- العيننة (x=0,35 y=0,47) و موجودة في السلسلة IV- العيننة (x=0,47, y=0,48) الدراسة المورفوطروبية لمختلف العينات بينت أن الخزف (PNN-PZ-PT) (47/48/05 «I») عند درجة تلييد 1200 °م القريب من الطور المورفوطروبي (FMP) ساعد على تداخل الحبيبات و زاد في كثافة المادة الخزفية , كما حسن في خواصها الفيزيائية, دراسة الخواص العزلية و الخواص الكهرو إجهادية لهذا النظام بينت ان العيننة (47/48/05) «I» أعطت قيمة عالية لثابت العزل الكهربائي (ε_r=4187,011) وقيمة الضياع (tgδ = 22,1631 * 10⁻⁴) وقيمة عظمى للثابت الكهرو ميكانيكي (Kp = 0,6818) ومعامل الجودة الميكانيكي (Q_m = 768,126) وكذا درجة التحول بلغت 350°م

الكلمات المفتاحية :

PZT / بنية البروفسكيت / انعراج الأشعة السينية(DRX) /المجهر الالكتروني الماسح (MEB) / حد الطور المورفوطروبي (FMP) /الكثافة /المسامية /الخصائص العزلية- الفيروكهربية/ الخصائص الكهرو إجهادية /الخصائص الميكانيكية.

SOMMAIRE

Liste des figures.

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Définitions et notions fondamentales Sur les céramiques	
I.1 INTRODUCTION	5
I. Définitions	5
I.1.1. Les diélectrique	5
I.1.2. Les isolant	6
I.1.3. Les céramique	6
I.2. PROPRIETES DES CERAMIQUES	
I.2.1. Propriétés Générales	6
a. La microstructure	6
b. La di électricité	7
I.2.2. Propriétés di électricité	
a. La rigidité di-électricité	7
b. La résistivité et la conductibilité électrique	8
c. La permittivité diélectrique	8
d. L'angle de perte diélectrique	9
e. La température de Curie et transition de phase	9
I.2.3. La polarisation	
I.2.3.1 La polarisation d'un diélectrique	10
I.2.3.2 Différents types de polarisation	11
I.3.1. Les propriétés de certains matériaux piézoélectriques	
I.3.1.1. La piézoélectricité	13

I.3.1.2. La piézo-électricité naturelle	13
I.3.1.3. Origine de la piézo-électricité	14
I.3.1.4. La pyroélectricité	15
I.3.1.5. La ferroélectricité	15
I.3.1.6. L'effet ferroélectrique	16
I.3.1.7. Cycle d'hystérésis	17
I.3.1.8. Les principaux matériaux ferroélectriques	18
I.3.2. Les coefficients piézo-électriques	
I.3.2.1. La constante piézo-électrique de charge (d_{mn})	20
I.3.2.2. La constante piézo-électrique de tension (g_{mn})	20
I.3.2.3. Coefficient de couplage électrique (K_p)	21
I.3.2.4. Coefficient de surtension mécanique (Q_m)	21
I.3.2.5. Application des matériaux piézoélectriques	22
I.4. Les matériaux PZT	
I.4.1 Description de la structure pérovskite ABO_3	23
I.4.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	25
a. Condition d'électro neutralité	25
b. Condition stœchiométrique	25
c. Condition géométrique	25
I.4.3. Le diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$	26
I.4.4. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques. des PZT	27
I.5. Conclusion	29
Références bibliographiques	30
Chapitre II : Techniques Expérimentales	
II.1. INTRODUCTION	34
II.2. La méthode céramique	34
II.3. Procédé d'élaboration	35

II.3.1. Matières premières (Produits de départ)	35
II.3.1.1. Les oxydes de bases	35
II.3.1.2. Les dopants	36
II.3.2. Synthés	36
II.3.2.1. Préparation des poudres	37
II.4. Caractérisation Morphologique des céramiques (PNN- PZT)	
II.4.1. Densité	40
II.4.2. Porosité	40
II.5. Caractérisation des solides	
II.5.1. Taille des grains (Microscopie électronique à balayage)	40
II.5.2. La diffraction des Rayons X	42
II.6 Caractérisations diélectriques et piézoélectriques	
II.6.1. Argentage	43
II.6.2. Mesures diélectriques	43
II.6.2.1. Mesure de la permittivité diélectrique	43
II.6.2.2. Mesure de l'angle de perte (facteur de dissipation)	45
II.6.2.3. Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique	46
II.6.2.4. Mesure de la rigidité diélectrique	47
II.6.3. Les mesures piézoélectriques	
II.6.3.1. La polarisation	47
II.6.3.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode Réso- antirésonance	48
II.7. Conclusion	51
Références bibliographiques	52

Chapitre III : Etude de la frontière morphotropique de phase dans la solution solide : $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3$

III.1. INTRODUCTION	56
III.2. Synthèse	56
III.3. Résultats et discussion	
III.3.1. Etude morphologique des céramiques (1-X-Y) PNN-XPZ-YPT	
III.3.1.1. La densité	57
➤ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	57
➤ Evolution de la densité en fonction de la composition	58
➤ Evolution de la densité en fonction du taux des dopants	60
III.3.1.2. La porosité	
➤ Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage	60
➤ Evolution de la porosité en fonction de la composition	61
III.3.1.3. Taille des grains : Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	63
III.3.2. Etude structurale des PNN-PZ-PT	
a. Analyse de la structure des phases par DRX	64
b. Evolution des paramètres de maille des PNN-PZ-PT	70
III.3.3. Etude des propriétés diélectriques	
III.3.3.1-La constante diélectrique (ϵ_r)	72
➤ Evolution de ϵ_r en fonction de la température de frittage	72
➤ Etude de permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction de la composition	72
➤ Evolution de permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température	73
➤ Etude permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction des fréquences	75
III.3.3.2. Facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$)	76
➤ Evaluation de la $\text{tg } \delta$ en fonction de la température.	76
➤ Evolution de la $\text{tg } \delta$ en fonction de la température de frittage	78
➤ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la composition	78

➤ Evolution de la $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence	79
III.3.3.3. La résistivité (ρ) et La conductibilité électrique	
➤ Etude de la résistivité (ρ) et la conductibilité(γ)en fonction de la température	80
➤ Etude de la résistivité (ρ) en fonction de la température de frittage	82
➤ Etude de la résistivité (ρ) en fonction de la composition	83
III.3.3.4.La rigidité électrique	83
III.3.4. Etude des propriétés pièze électriques	
III.3.4.1. Facteur de couplage électromécanique planaire(K_p)	
➤ Evolution de K_p en fonction de la température de frittage	84
➤ Evolution de K_p en fonction de composition	85
➤ Evolution de couplage électromécanique (K_p) en fonction de la température	85
III.3.4.2. Le coefficient pièze électrique de charge (d_{31})	86
➤ Variation de d_{31} en fonction de la température de frittage	86
➤ Variation du coefficient de charge d_{31} en fonction de la composition	87
➤ Variation de d_{31} en fonction de la température	87
III.3.4.3. Le coefficient de tension g_{31}	
➤ Variation de g_{31} en fonction de la température de frittage	88
➤ Variation de g_{31} en fonction de la composition	89
➤ Variation de g_{31} en fonction de la température	89
III.3.5. Etude de la propriété mécanique	
III.3.5.1. Le facteur de qualité mécanique (Q_m)	90
➤ Variation de Q_m en fonction de la température de frittage	91
➤ Variation de Q_m en fonction de la composition	91

➤ Variation de Q_m en fonction de la température	91
III.3.5.2. Module de Young (E)	
➤ Variation de E en fonction de la température de frittage	92
➤ Variation de E en fonction de la composition	92
➤ Variation de E en fonction de la température	93
III.4. Conclusion	94
Références Bibliographique	96
Conclusion Générale	98

La liste des tableaux

Tableaux	Pages
Tableau I.1 : caractéristiques piézoélectrique de quelques matériaux.	19
Tableau I.2 : Les différentes applications des céramiques de type PZT.	21
Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisées.	35
Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude.	57
Tableau III.2 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique.	66
Tableau III.3 : Nature des phases cristallographiques 1200 °C.	69
Tableau III.4 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures.	83
Tableau III.5 : Les caractéristiques physiques des deux échantillons : i et l près de FMP	95

La liste des figures

Figures	Pages
Figure I.1 : Une microstructure typique d'une surface céramique.	6
Figure I.2 : La polarisation d'un matériau diélectrique.	7
Figure I.3 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique	8
Figure I.4 : Schéma d'un condensateur plan.	9
Figure I.5 : Transition de phase de type displacif de structure Pérovskite ABO_3 .	10
Figure I.6a : Déplacement des électrons par rapport noyau, sous l'influence du champ électronique.	11
Figure I.6b : Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électronique.	11
Figure I.6c : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.	12
Figure I.6d : Représentation schématique du phénomène de dépolarisation des grains.	12
Figure I.7 : Représente l'effet piézoélectrique : a) - l'effet direct, b)- l'effet inverse.	13
Figure I.8 : Piézoélectricité du quartz naturel(a)- à l'équilibre, (b)- avec une force appliquée.	14
Figure I.9 : (a) cristal centro symétrique, (b) Ne possédant pas un centr de symétrie.	
Figure I.10 : a -Organigrammedesclasses cristanllinse «32 classes des symétrie » b - Les diélectriques.	16
Figure I.11 : Domaines ferroélectrique à s'orienter selon une direction.	17
Figure I.12 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.	17
Figure I.13 : Classement des céramiques en science des matériaux.	19
Figure I.14 : Modes épaisseur de vibration d'un échantillon sous forme de disque.	21
Figure I.15 : a)- Arrangement des octaèdres dans la maille pérovskite cubique ABO_3 , b)- Maille élémentaire pérovskite simple cubique.	23
Figure I.16 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	24
Figure I.17 : Diagramme binaire $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ de phase de la solution solide PZT.	26
Figure I.18 : Les déformations possibles de la structure PZT.	27
Figure I.19 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions	28
Figure II.1 : Organigramme de cycle de préparation PNN-PZT par voie solide.	37
Figure II.2 : Dispositif de frittage.	39
Figure II.3 : Succession schématique des différentes étapes du frittage.	39
Figure II.4 : Schéma du MEB.	41
Figure II.5 : Principe du diffractomètre à poudre.	43

Figure II.6 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique.	44
Figure II.7 : Angle de perte diélectrique.	45
Figure II.8 : Schéma équivalent d'un condensateur.	46
Figure II.9 : Montage de la méthode de mesure de la tension de claquage.	47
Figure II.10 : Schéma représentant le processus de polarisation.	48
Figure II.11 : Schéma du principe de la méthode résonance – antirésonance.	49
Figure II.12 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.	49
Figure III. 1 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.	58
Figure III. 2 : Evolution de la densité en fonction de la composition.	59
Figure III.2c : Evolution de la densité en fonction du taux de dopants.	60
Figure III.3 : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.	61
Figure III.3c : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage pour les deux échantillons : « i » 36/47/18 et « l » 47/48/05	67
Figure III.4 : Evolution de la porosité en fonction de la composition pour, les quatre séries (a, b, c, d).	62
Figure III.5 : La photographie prise par le MEB.	64
Figure III.7 : Les spectres de diffraction typiques des phases.	65
Figure.III.8a : Lespectre DRX de la composition PNN frittée à : (1)- 900°C, (2)-1200 °C.	67
Figure.III.8b : diagramme des rayons X de la solution .s PNN-PZ-PT frittées à 1200°C.	69
Figure III.9 : Evolution de des paramètres de maille et le rapport de distorsion en fonction de la température de frittage.	71
Figure III.10 : Evolution de des paramètres de la maille et le rapport de distorsion en fonction de la composition (Zr).	72
Figure III.11 : Evolution de ϵ_r en fonction de : a)- la température de frittage, b)- la composition.	73
Figure III.12 : Variation de la permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température.	74
Figure III .13 : Evolution de la température de Curie en fonction de : a)- la température de frittage b)- la concentration.	75
Figure III .13 c : Evolution de la permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température de Curie.	75
Figure. III.14 : Variation de (ϵ_r) en fonction de la fréquence.	76
Figure III.15 : Variation de la tg δ en fonction de la température.	77

Figure III.16 : Variation de la $\tan \delta$ de la température de frittage.	78
Figure III.17 : Variation de la $\tan \delta$ en fonction de la composition de Zr.	79
Figure III.18 : Variation de la $\tan \delta$ en fonction de la fréquence.	80
Figure III. 19 : Variation de la résistivité électrique (ρ) en fonction de la température.	81
Figure III.20 : Variation la conductibilité en fonction de la température.	82
Figure III.21 : Variation de la résistivité (ρ) en fonction de la température de frittage.	82
Figure III.22 : Variation de la résistivité (ρ) en fonction de la composition.	83
Figure III.23 : Variation du facteur (K_p) en fonction de la température de frittage	84
Figure III.24 : Variation de K_p en fonction de la composition.	85
Figure III.25 : Evolution de K_p en fonction de la température.	86
Figure III.26 : Variation d_{31} en fonction de la température de frittage.	86
Figure III.27 : Variation du d_{31} en fonction de la composition.	87
Figure III.28 : Evolution de d_{33} en fonction de la température.	88
Figure III.29 : Variation de g_{31} en fonction de la température de frittage.	88
Figure III.30 : Variation de g_{31} en fonction de la concentration.	89
Figure III.31 : Variation de g_{31} en fonction de la température.	90
Figure III.32 : Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage.	90
Figure III.33 : Evolution de Q_m en fonction de la composition.	91
Figure III.34 : Evolution de Q_m en fonction de la température.	92
Figure III.35 : Evolution de E en fonction de la température de frittage.	92
Figure III.36 : Evolution de E en fonction de la composition.	93
Figure III.37 : Evolution de E en fonction de la température.	93

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis longtemps. En effet, les indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir avant que le minéralogiste français l'Abbé René Just Haüy parvint à observer le phénomène électrique résultant de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817).

Les études théoriques et expérimentales de ce phénomène seront faites plus tard par les frères Pierre et Jacques Curie, à qui l'on attribue la preuve et la découverte de " l'effet piézoélectrique directe " et ses rapports avec les symétries cristallines, " l'effet piézoélectrique inverse " sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année [1].

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (1916-1917) qu'apparaîtront les applications industrielles: les générateurs d'onde ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par Langevin, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par Cady [1]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum (BaTiO_3).

Quelques années plus tard (1950-1960), que de nouvelles céramiques donnent un deuxième souffle à la piézoélectricité. Les solutions solides de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) de formule de base $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ permettent de réaliser un saut important dans le monde de la technologie des céramiques.

Aujourd'hui, les céramiques de type PZT sont utilisées dans nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs [2]. Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants, pour ce type d'application les recherches s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des solutions solides: Zircoate-Titanate de Plomb (PZT) qui ont présentées des propriétés électriques et électromécaniques très intéressantes, du fait de leur nature diélectriques et piézoélectriques (ferroélectriques, pyroélectricités).

La substitution progressive de Ti^{+4} par Zr^{+4} dans le réseau tétragonale du titanate de plomb PbTiO_3 - ($c_T/a_T > 1$) réduit la distorsion tétragonale. L'augmentation de la teneur en zirconium dans le réseau $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ de symétrie tétragonale conduit à l'apparition d'autre structure de symétrie rhomboédrique. La région où la concentration en zirconium comprise entre 52 à 54 % présente le domaine de composition où les deux phases coexistent (FMP).

Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les fluctuations de la composition de la frontière morphotropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage et du temps de maintien de frittage [3]. Des substitutions dans le réseau cristallin appelées dopage sont souvent conduites dans le perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des PZT ou parfois de les adapter à des applications bien spécifiques. L'élaboration des divers céramiques dopées à été réalisée par la méthode voie solide.

Dans ce mémoire, l'accent sera situé dans le cadre de la synthèse d'un nouveau matériau en céramique dans le système ternaire $(1-x-y) \text{Pb}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3$ abrégée PNN-PZ-PT. Le but de ce travail sera de déterminer la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques où les propriétés sont meilleures et de sélectionner la température de frittage optimale.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ces dérivées (addition des dopants) [4]. Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation:

- l'analyse par diffraction des rayons X (analyses des spectres des RX).
- l'analyse par étude des propriétés physiques (mesure des propriétés diélectriques, piézoélectriques et électromécaniques).

Ce mémoire se compose de trois chapitres:

Le chapitre I est consacré sur les définitions et les notions nécessaires à la compréhension du phénomène piézoélectrique, ferroélectrique et pyroélectrique ainsi qu'à une revue bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides PZT en particulier.

Le chapitre II présentera la technique expérimentale pour l'élaboration des échantillons en céramique par voie solide, la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et un exposé des différents dispositifs électriques pour les mesures diélectrique, et piézoélectriques.

Le chapitre III concernera l'étude morphologique du système ternaire (PNN-PZ-PT). Ce chapitre présent également l'étude structurale et des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques des PNN-PZ-PT avec l'influence de la température, de la composition, la température de frittage et la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques.

Dans la conclusion, nous résumerons l'essentiel de notre travail et présenterons les résultats optimaux de nos échantillons.

Références bibliographiques

- [1] **S.E. Park and T.R. Shrout**, *Ultra-high strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*, *J. Appl. Phys.*, 82 (4) (1997) 1804.
- [2] **Z.G. Ye**, *Crystal chemistry and domain structure of relaxor piezocrystals*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6 (2002) 35.
- [3] **S.J. Zhang, S. Rhee, C.A. Randall and T.R. Shrout**, *Dielectric and piezoelectric properties of high Curie temperature single crystals in the $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-xPbTiO_3$ solid solution series*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) 722.
- [4] **T. Yamamoto and S. Ohashi**, *Dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$ solid solution system*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) 5349.

CHAPITRE I

Chapitre I

Définitions et notions fondamentales

sur

les céramiques piézoélectriques

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

I. Introduction

L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec "Pièzo" qui signifie la pression. La piézoélectricité est une propriété basée sur la capacité de certains cristaux à générer un champ électrique. La ferroélectricité est un sous groupe de piézoélectricité. Pour étudier les phénomènes qui apparaissent dans les matériaux ferroélectriques, il faut comprendre la piézoélectricité et les matériaux qui sont possible de donner ce phénomène.

Les titano zirconates de plomb de formule générale $Pb (Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ nommé (PZT) sont des matériaux élaborés à partir d'une composition intermédiaire d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ et de $PbZrO_3$, ce mélange présent deux phases ferroélectriques, une phase quadratique du côté riche en titane et l'autre phase rhomboédrique du côté riche en zirconium.

La frontière entre ces deux phases est appelée « frontière morphotropique de phase(FMP) ». Cette frontière est observée pour $x = Zr / (Zr + Ti)$ très proche de **47 %**.

Aujourd'hui, les céramiques PZT sont massivement utilisées comme matériaux actifs dans nombreuses applications (générateurs d'impulsion, transducteurs, ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement, moteurs piézoélectriques,...etc, dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique,...etc) pour leurs bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques [1].

I.1. Définitions

I.1.1. Les diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges électriques libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique, ces charges sont créés par les impuretés et les défauts du diélectrique.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques.

En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative, ou la constante diélectrique (ϵ_r) [1].

I.1.2. Les isolants

Un isolant est une substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents.

I.1.3. Les céramiques

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme les poteries, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère.

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques. La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains)[2,3].

I.2. Propriétés des céramiques

I.2.1. Propriétés Générales

a)- La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (figure I.1).

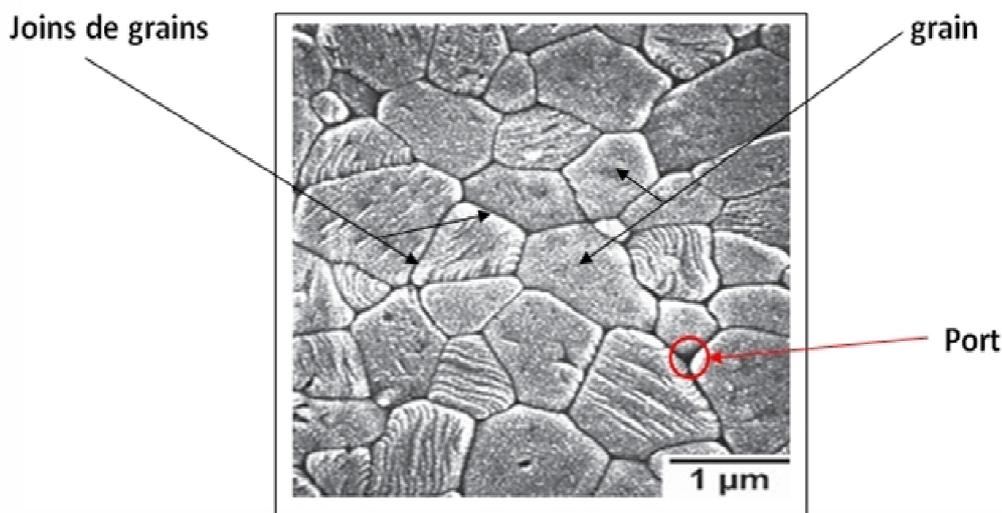


Figure I.1 : Une microstructure typique d'une surface céramique [1].

Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité, cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, elle est responsable de leur fragilité.

La plupart des céramiques sont préparées à partir des poudres consolidées et englobées (rendu plus stable et solide) par un traitement thermique « FRITTAGE », qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée [4,5].

b)- La diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci polarise quand il est placé dans un champ électrique, alors qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suit le sens du champ électrique. A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (figure I.2) [6,7].

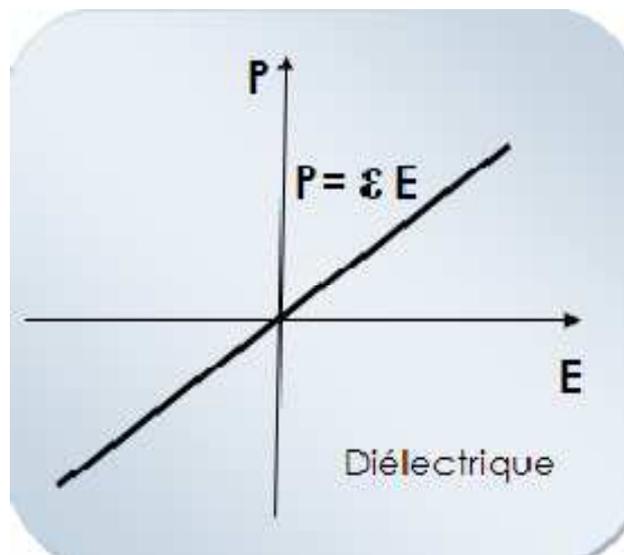


Figure I.2 : La polarisation d'un matériau diélectrique.

I.2.2. Propriétés diélectriques

a. 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 [8,9]. 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.

b. La résistivité(ρ) et la conductibilité (δ) électrique

Les isolants électriques, appelés également diélectrique 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. La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [9].

c. La permittivité diélectrique (ϵ_r)

La permittivité diélectrique ϵ_r représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (figure I.3) [1].

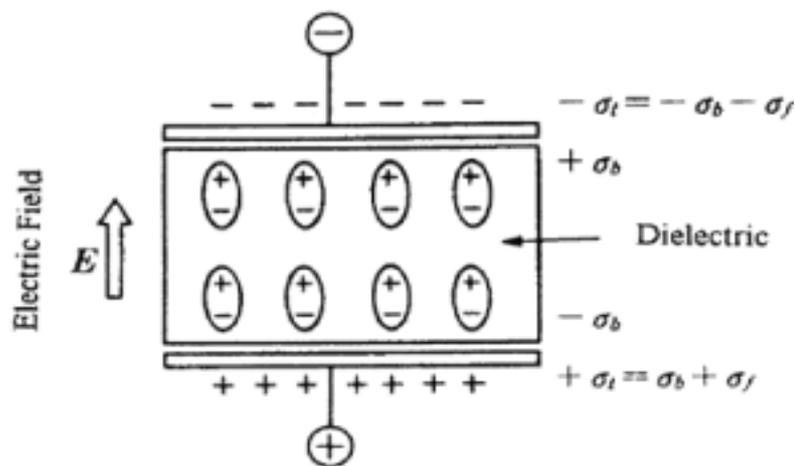


Figure I.3 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.

En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [10].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon (S/d) \quad (\text{I-1})$$

Où :

S : représente la surface des armatures.

d : la distance entre celles-ci.

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide de constante diélectrique ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ f/m) et d'une capacité :

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

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

$$\epsilon_r = C/C_0 \quad (\text{I-3})$$

La constante diélectrique (ϵ_r) symbolise la propriété du matériau à s'opposé au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant 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 armatures des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante [9-11] :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \epsilon_r'' \quad (\text{I-4})$$

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

La figure I.4 représente un condensateur plan d'un matériau diélectrique.

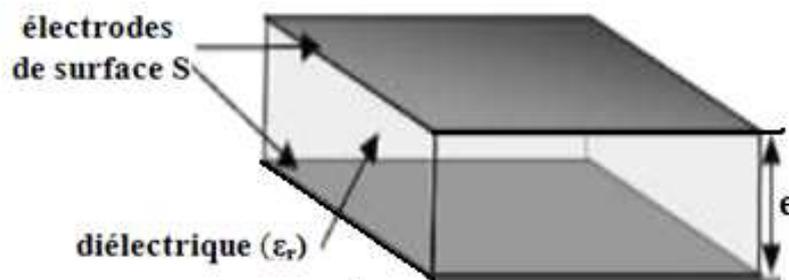


Figure I.4 : Schéma d'un condensateur plan.

d. L'angle de perte ($\text{tg}\delta$)

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 perte diélectriques [10].

e. La température de Curie et transition de phase

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé, il existe une température nommés point de Curie et notée T_c qui correspond à un changement de phase structurale qui a pour conséquence de supprimer la polarisation rémanente. Le matériau passe alors de l'état ferroélectrique polaire à l'état para-électrique non polaire (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille), cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre-désordre et /ou de type displacif (figure I.5).

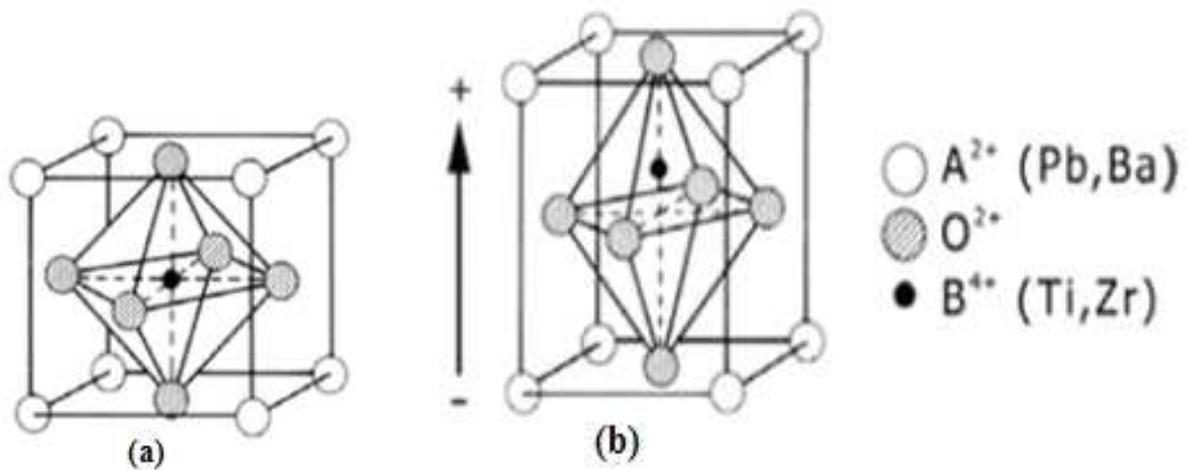


Figure I.5 : Transition de phase de type displacif de structure Pérovskite ABO_3
 (a) maille cubique au dessus de la température de Curie
 (b) maille tétraédrique au dessous de la température de Curie.

Au dessus de la température de Curie, ces cristallites ont une symétrie cubique, dont la maille élémentaire est représentée sur la figure I.5. Cette structure est symétrique avec les ions positifs et négatifs coïncidant, et donc il n'y a pas de dipôles dans le matériau (on dit qu'il a un comportement para-électrique) [11-13].

Au point de Curie la permittivité relative atteint une valeur maximale. Au-delà de T_c , le matériau ferroélectrique devient para électrique, et la permittivité relative obéit à la loi de Curie [11,12]:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{I-5})$$

Avec : C : Constante de Curie.
 T_c : Température de Curie Weiss (K).
 T : Température absolue (K).

I.2.3. La polarisation

I.2.3.1. La polarisation d'un diélectrique

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont polarisables sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques plus au moins orientés parallèlement au champ.

Une fois le champ est annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaître [13, 14].

I.2.3.2. Différents types de polarisation

Néanmoins, tous les mécanismes de polarisations sont concernés, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes.

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (I-6)$$

Où

P_e , P_i , P_o et P_c : représente respectivement la polarisation électronique, atomique (ionique), par orientation, et la polarisation par charges d'espèce.

a -Polarisation électronique (P_e)

Sous l'influence d'un champ E , une orbitale électronique a tendance à se déformer, car les électrons sont attirés par le pôle positif du champ et le noyau par le pôle négatif. Il en résulte un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un dipôle électrique (figure I.6.a) on parle alors d'un dipôle induit.

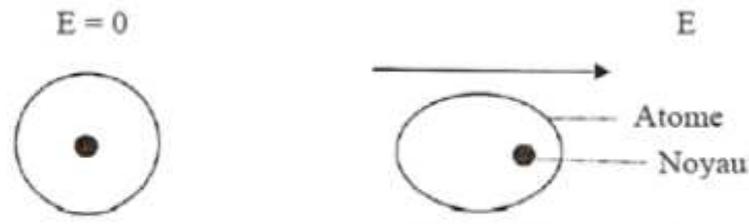


Figure I.6.a: Déplacement des électrons par rapport noyau, sous l'influence du champ électronique.

b- Polarisation atomique ou ionique(P_a)

Une polarisation ionique apparaît sous l'effet d'un champ électrique extérieur dans les matériaux à liaisons ioniques. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent en sens opposé, respectivement attirés par les pôles négatif et pôles positif du champ.

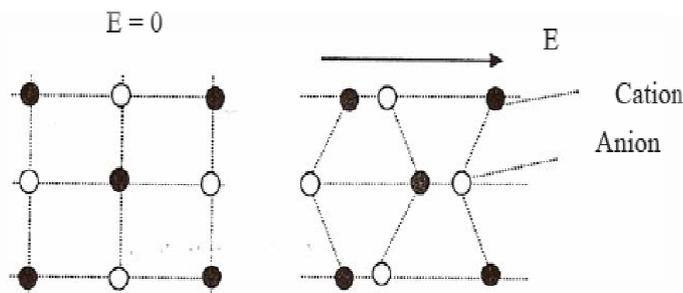


Figure I.6.b : Déplacement des ions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique.

Cette polarisation se manifeste à des fréquences de l'ordre 10^{10} - 10^{12} Hz (figure I.6.b). Ceci peut être expliqué par l'inertie des ions qui sont beaucoup plus lourds que les électrons. Leurs fréquences propres sont moins élevées que celles des électrons.

c- Polarisation par orientation dipolaire (P_o)

En l'absence de champ électrique, les dipôles permanents du matériau sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul (figure I.6.c). Sous l'effet d'un champ électrique externe, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul.

Le moment dipolaire peut être orienté sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^5 Hz (100 KHz).

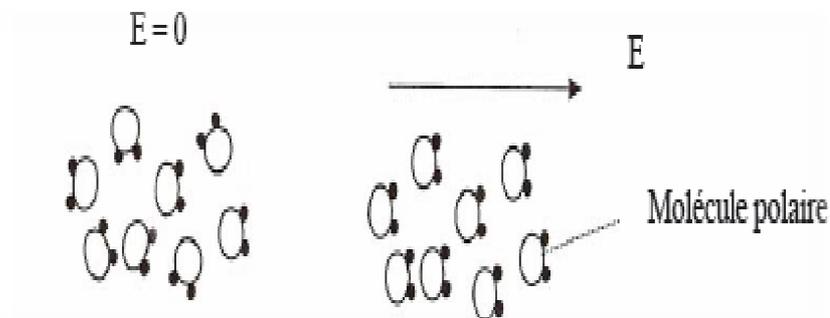


Figure I.6.c : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.

d- Polarisation par charges d'espace (P_c)

Il existe des zones, par exemple les joints de grains dans les matériaux polycristallins, où des charges libres (ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage...) peuvent s'accumuler. De par leur faible mobilité, une polarisation peut être créée (figure I.6.d). Elle se manifeste aux basses fréquences (autour de 100 Hz).

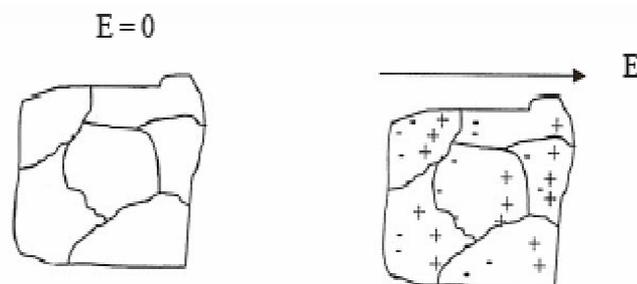


Figure I.6.d : Représentation schématique du phénomène de dépolarisation des grains.

I.3.1. Les propriétés de certains matériaux piézoélectriques

I.3.1.1. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cette polarisation est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct, l'effet réciproque, encore appelé effet piézoélectrique inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [10,13].

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet directe en 1880, mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie (figure I.7) [13]

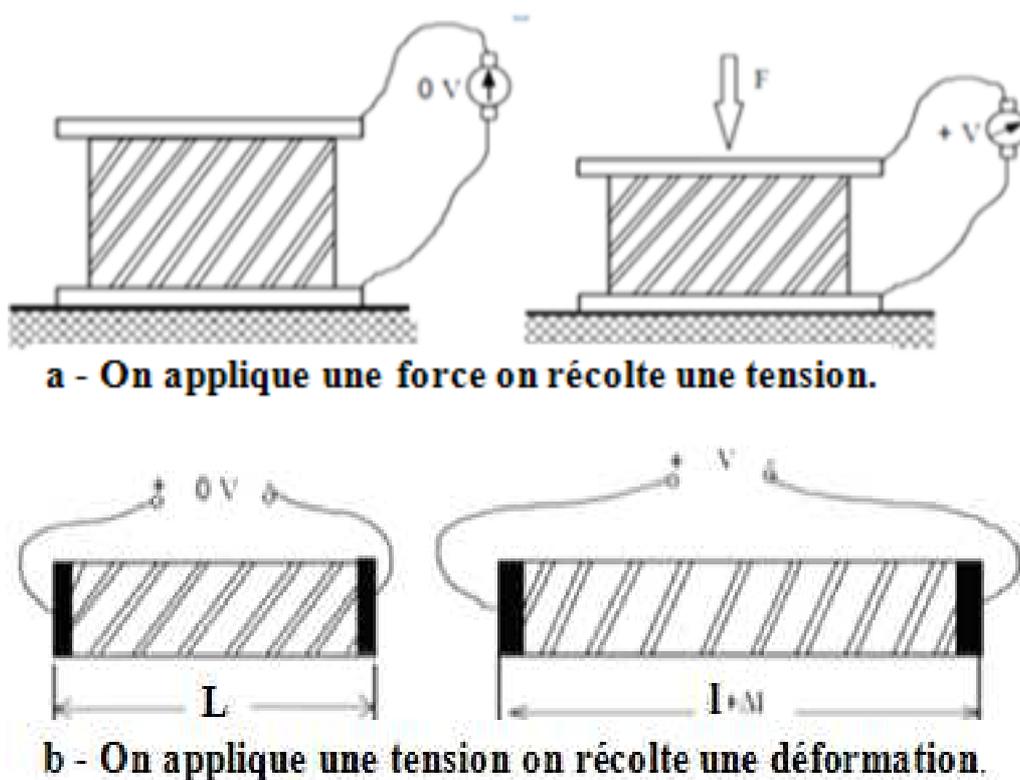


Figure I.7 : Représente l'effet piézoélectrique : a) - l'effet direct b)- l'effet indirect.

I.3.1.2. La piézoélectricité naturelle

Certains cristaux naturels comme le quartz SiO_3 sont piézoélectrique. Une maille de cristal de quartz est composée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative (figure I.8).

On voit qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives.

Si on applique une force (compression), la maille cristalline déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent, on crée ainsi un dipôle électrique, va faire apparaître des charges de signes opposés sur les électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Si au contraire, c'est-à-dire que l'on applique une différence de potentiel entre les électrodes, la maille cristalline qui se déforme, c'est l'effet inverse ou réciproque [15,16].

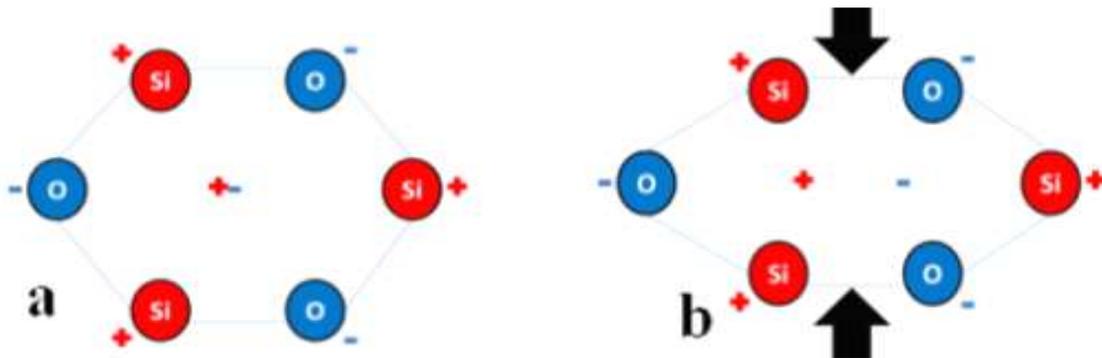


Figure I.8: Piézoélectricité du quartz naturel (a) à l'équilibre, (b) avec une force appliquée [16].

I.3.1.3. Origine de la piézoélectricité

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier les propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centro symétrique (absence de centre de symétrie) [7, 11,13]. Sur la figure I.9.a on peut voir que, par application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des Barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle.

Au contraire, dans le cristal de la figure I.9.b, la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît [2, 3]. L'effet piézoélectrique résulte essentiellement de l'existence d'une polarisation spontanée caractéristique du matériau, générée par un moment dipolaire sous l'effet d'une contrainte, présenté par la relation suivante :

$$\mathbf{P} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{d} \quad (\text{I-7})$$

q: la charge électrique de barycentre.

d: distance entre les barycentres.

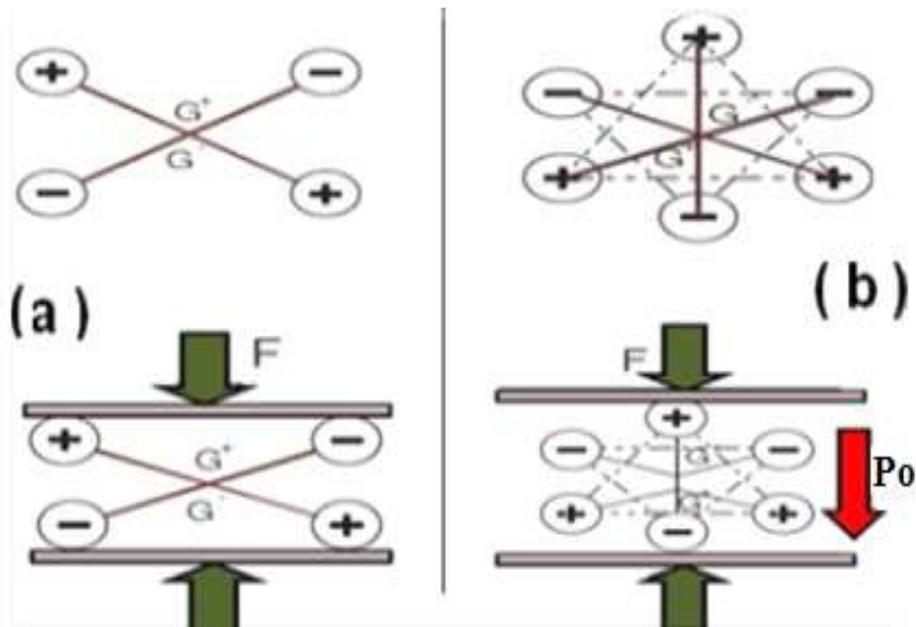


Figure I.9: Cristal (a) Centro-symétrique, (b) ne possédant pas un centre de symétrie.

I.3.1.4. La pyroélectricité

Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent).

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

I.3.1.5. La ferroélectricité

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré sur la figure (I.10). La direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense.

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie (non Centro-symétrique) et 20 classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectriques polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température (figure I.10) [16,18].

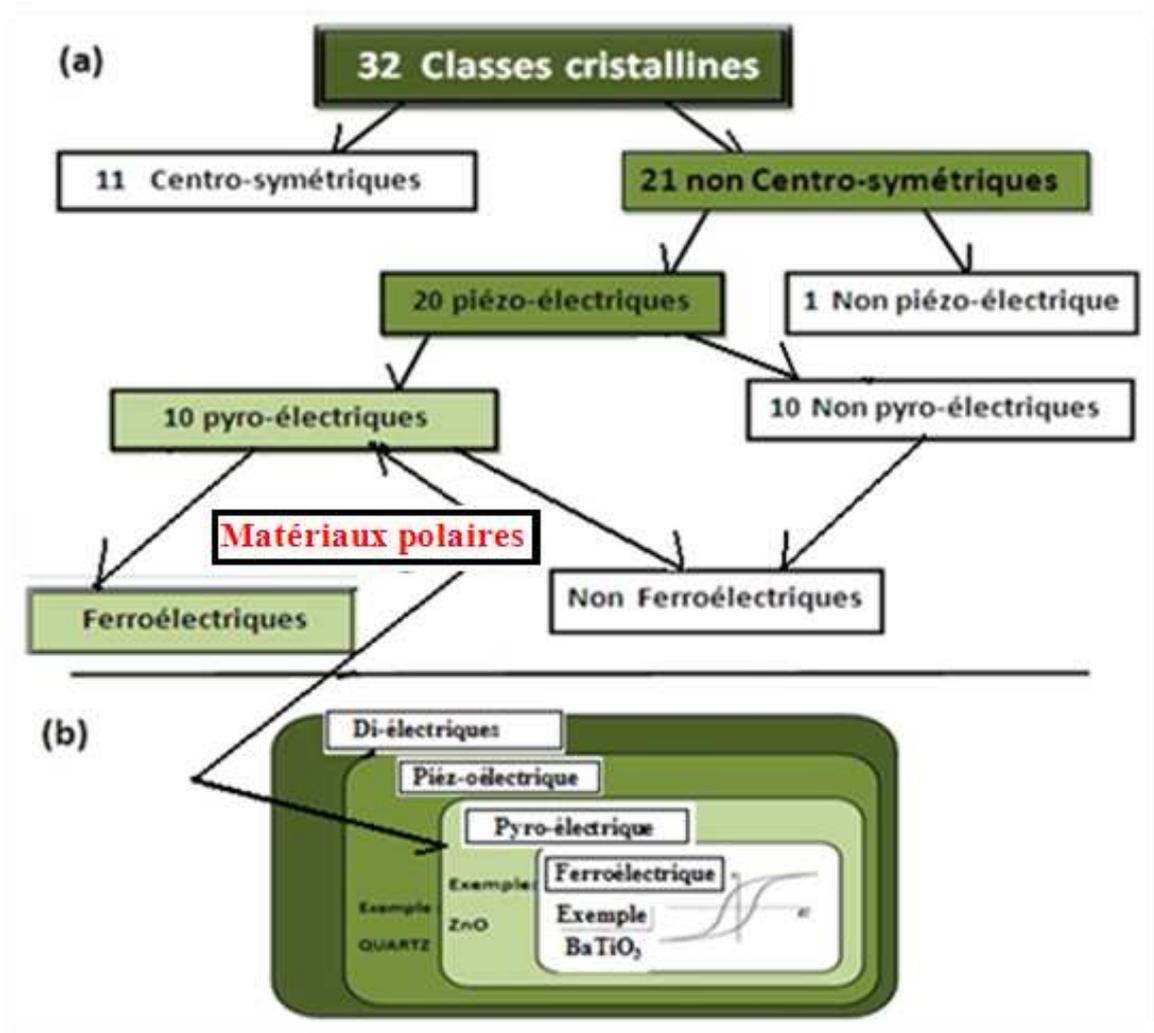


Figure I.10: a –Organigramme des classes cristallines, b - Les diélectriques.

I.3.1.6. L'effet ferroélectrique

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont composées de grains et de joints de grains. Un grain est composé de domaines séparés les uns des autres par des parois. Chaque domaine peut avoir son axe de polarisation différemment orienté par rapport au domaine adjacent, donc, comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire [12, 13].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après le frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment une direction donnée, on doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans la direction de polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ (Figure I.11) [19].

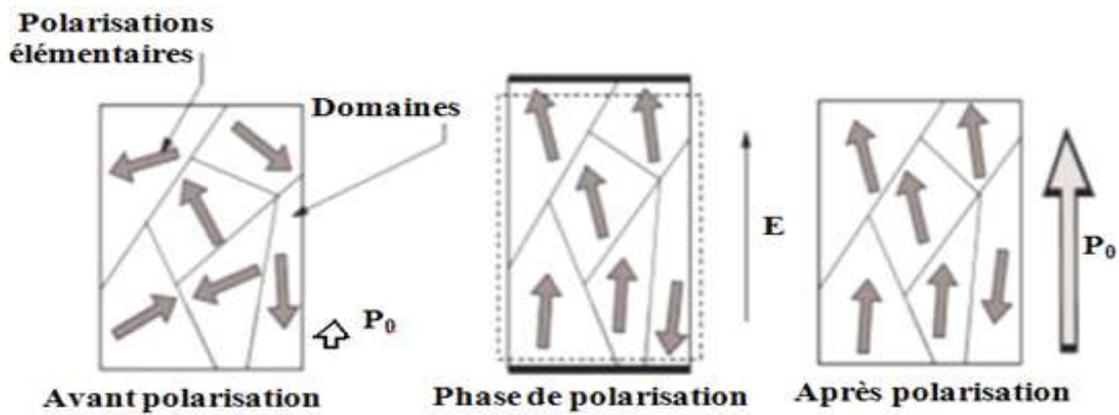


Figure I.11: Domaines ferroélectrique à s'orienter selon une direction.

I.3.1.7. Cycle d'hystérésis

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe $\mathbf{P}=\mathbf{f}(\mathbf{E})$ (figure I.12). Où $\mathbf{P}(\text{C}/\text{m}^2)$ représente la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et $\mathbf{E} (\text{V}/\text{m})$ est le champ extérieur appliqué au matériau ferroélectrique, la polarisation rémanente (\mathbf{P}_R) est la valeur de la polarisation à champ nul.

La valeur du champ à polarisation nulle est le champ coercitif noté \mathbf{E}_c , la polarisation \mathbf{P}_S est la polarisation de saturation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés [20].

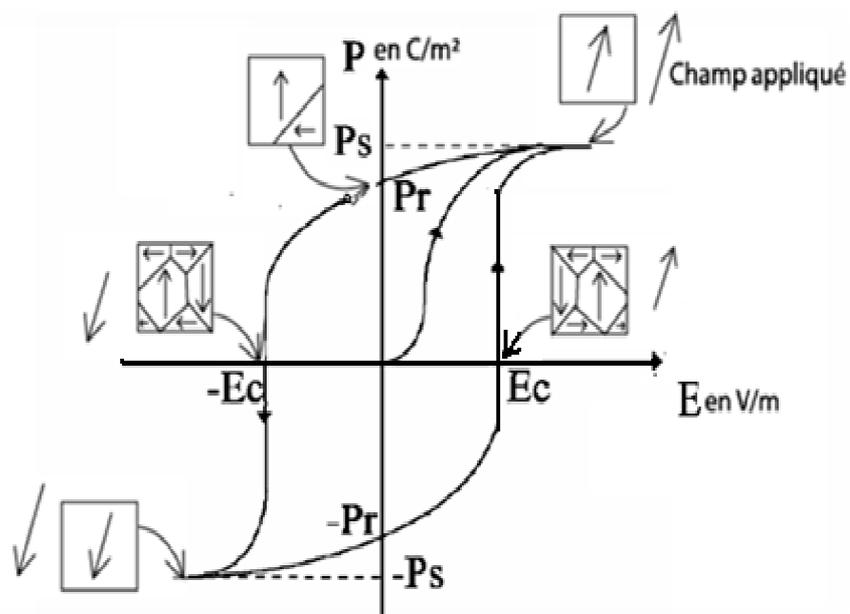


Figure I.12 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

I.3.1.8. Les principaux matériaux ferroélectriques

Pendant la deuxième guerre mondiale, des recherches sont menées sur le phénomène piézoélectrique.

Elles montrent que certains matériaux piézoélectriques ont des constants diélectriques importants. Parmi les différents matériaux piézoélectriques, trois types sont distingués : les monocristaux, les polymères et les céramiques.

a- Les monocristaux

Dont le plus connu est le quartz (piézoélectricité normale), mais les monocristaux ferroélectriques sont difficiles à réaliser et les techniques mise en jeu sont délicates et coûteuses.

Cependant ces types de matériaux possèdent des propriétés très élevées. Aujourd'hui il profite du regain d'intérêt observé depuis les années 90 notamment avec les PMN-PT et PZN-PT [16,17].

b- Les polymères

Les polymères ont été découverts par Kawai en 1969, comme le Polyfluorure de vinyle ou PVDF. Ces matériaux sont faciles à mettre en forme mais leur couplage électromécanique est faible (leurs coefficients de couplage étaient bien plus faibles que ceux des céramiques).

Les applications industrielles des polymères piézoélectriques sont dans des domaines tels que les capteurs et les transducteurs [20].

c- Les céramiques massives

Elles présentent l'avantage de s'usiner facilement et il est possible d'obtenir des formes géométriques particulières destinées à des applications spécifiques.

Les céramiques massives sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure Pérovskite, ces céramiques polycristallines sont fabriquées par plusieurs méthodes et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications.

La famille des céramiques comporte de nombreux éléments, il y a par exemple les titanates de baryum $BaTiO_3$ qui sont les ancêtres des céramiques actuelles, les titanates de plomb, et la famille de PZT ou Zirconate Titanate de Plomb (soit pur ou dopée) qui offre une possibilité de plus au niveau industrielle.

d- Les composites

Ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines, on distingue deux grandes classes:

- Classement par rapport au type de la liaison chimique: les céramiques massives se caractérisent par des liaisons ioniques et covalentes.
- Classement en science des matériaux: tous matériau qui n'est pas métallique, ni polymère sera céramique (figure I.13).

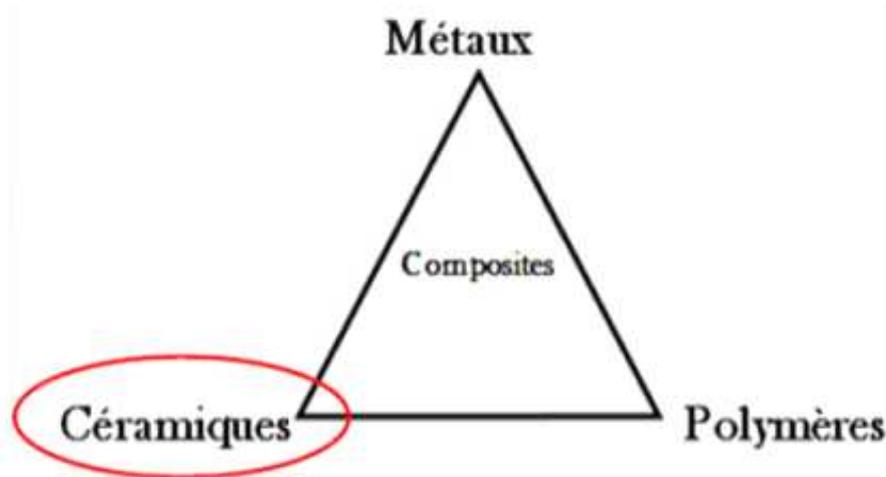


Figure I.13 : Classement des céramiques en science des matériaux.

Le tableau I.1 ci-dessous résume des propriétés des différents matériaux piézoélectriques [21,22].

Tableau I.1: Caractéristiques piézoélectriques de quelques matériaux.

Caractérisations	Monocristaux			Céramiques		Polymères
	Quartz	LiNbO ₃	LaTiO ₃	PZT	BaTiO ₃	PVDF
Température de Curie T _c (°C)	573	1210	655	< 350	130	180
Constante de Diélectrique (ϵ_r)	4,5	29	45	200-4000	1700	12
Coefficient piézo électrique d_{33} (pC/N)	2	6	8	40-750	190	20
Coefficient de couplage k_p (%)	10	23	45	40-70	36	14

I.3.2. Les coefficients piézo-électriques

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

Trois types de coefficients interviennent [11, 20] :

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

I.3.2.1. La constante piézo-électrique de charge (d_{mn})

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

$$* \text{ Effet direct (à champ constant) : } \quad \mathbf{d}_{mn} = \frac{d}{\rho} \text{ (C/N)} \quad \text{(I-8)}$$

$$* \text{ Effet inverse (à effort constant) } \quad \mathbf{d}_{mn} = \frac{f}{E} \text{ (m/V)} \quad \text{(I-9)}$$

I.3.2.2. La constante piézo-électrique de tension g_{mn}

Elle indique le gradient de potentiel causé par un effort donné, où réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée :

$$* \text{ Effet direct (à induction constant) : } \quad \mathbf{g}_{mn} = \frac{E}{\rho} \text{ (V.m/N)} \quad \text{(I-10)}$$

$$* \text{ Effet inverse (à effort constant) : } \quad \mathbf{g}_{mn} = \frac{f}{d} \text{ (m}^2\text{/C)} \quad \text{(I-11)}$$

d : représente la densité de charge sur l'électrode normale à l'axe m .

ρ : représente contrainte suivant l'axe n .

f : représente la déformation relative suivant l'axe n .

E : représente le champ électrique suivant l'axe m .

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 [21].

I.3.2.3. Coefficient de couplage électromécanique K_p

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 et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique [22].

$$K^2 = \frac{e_t}{e_f} \quad (\text{I-12})$$

Avec : e_t : énergie transformée

e_f : énergie fournie

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

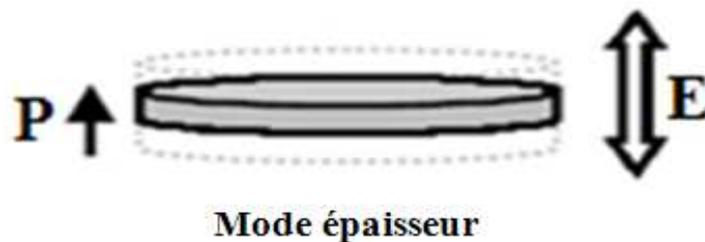


Figure I.14 : Mode épaisseur de vibration d'un échantillon sous forme d'un disque.

Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence, dans notre cas le mode de vibration est de mode d'épaisseur (figure I.14) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont ; K_p, d_{mn}, g_{mn}

I.3.2.4. 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 suit:

$$Q_m = 2\pi \frac{em}{ed} \quad (\text{I-13})$$

em : l'énergie emmagasinée pendant une période.

ed : l'énergie dissipée pendant une période.

I.3.2.5. Application des matériaux piézoélectriques

Depuis leur découverte, les domaines d'applications des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter, soit l'effet direct, soit l'effet inverse, ou les deux alternativement. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau I.2 [23].

Tableau I.2 : les différentes applications des céramiques de type PZT.

Céramiques massives			
Propriété du PZT	La Piézoélectricité		
Définition	Pouvoir transformer une énergie mécanique en énergie électrique pour les applications utilisant l'effet direct. Pouvoir transformer une énergie électrique en énergie mécanique pour les applications utilisant l'effet inverse.		
Applications	Générateurs haute-tension	Emission d'ultrasons et transducteur des sons dans les solides et dans les fluides	Capteurs et actionneurs
Exemples	-l'allume-gaz -les amorces -les déclencheurs	-Sonars -Soudure -Usinage et décollement de films minces -nettoyage de surfaces -En médecine : ° soins dentaires ° pulvérisation des calculs rénaux ° imagerie médicale (échographie) -Microphones de téléphones et hydrophones	-Tête d'impression des imprimantes (jet d'encre) -Asservissement en tension dans l'industrie du textile -Mesure de pression artérielle -Actionneur de soupape -Jauges de dureté de contraintes Commande de petits mouvements en mécanique

I.4. Les matériaux PZT

Les 1^{ers} matériaux piézoélectriques à base de Zirconate-Titane 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 [24]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performants, ils ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de Titanate de Baryum.

I.4.1. Description de la structure pérovskite ABO_3

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cation A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent de coordinence six. Dans le cas du PZT figure I.15, le cation A est Pb^{2+} de rayon 119pm, le cation B est soit un ion Zr^{4+} (84pm), soit un ion Ti^{4+} (69pm) [1].

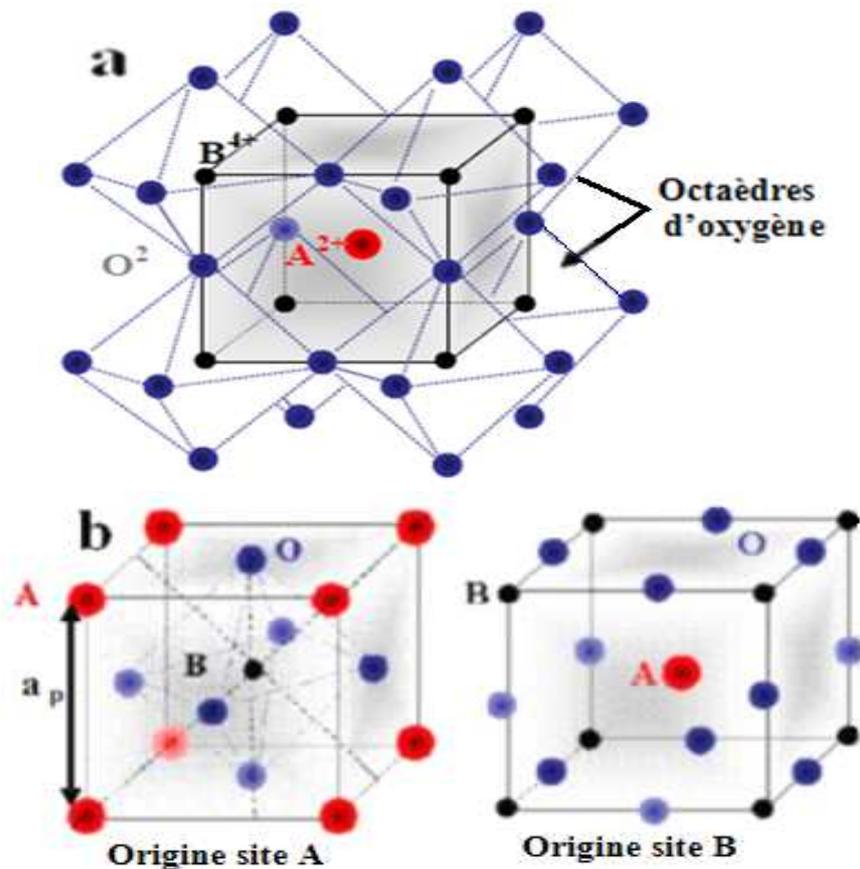


Figure I.15: a)- Arrangement des octaèdres dans la maille pérovskite cubique ABO_3 ,

b)- Maille élémentaire pérovskite simple cubique.

Le site octaédrique prouvent être occupée par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est para électrique.

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B: pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , ...etc.

-Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{Pb Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{O}_3$ [1].

Dans la symétrie $\text{Pm}3\text{m}$ les pérovskites sont non polaires, les structure polaires correspondent à des symétries plus basse, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique et rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire par exemple).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (la Figure I.16) [1]:

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.

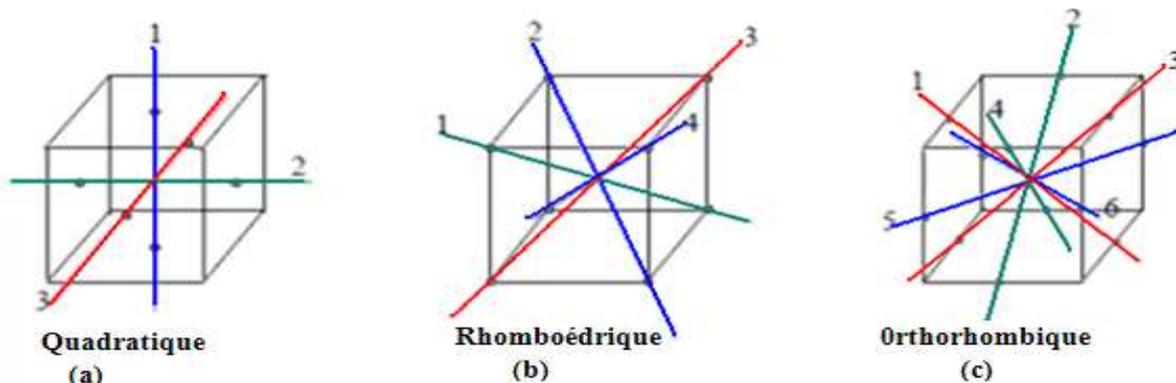


Figure I.16: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement aux liaisons BO dans l'octaèdre d'oxygène. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum on obtient BaTiO_3 quadratique (ferroélectrique) parce que l'ion Ti^{4+} est assez petit pour pouvoir bouger dans l'octaèdre, tandis que BaSnO_3 est cubique

(para électrique) parce que l'ion Sn^{4+} plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et para électriques ($\text{CaTiO}_3, \text{CaSnO}_3, \dots$ etc) [25,26].

I.4.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions suivantes:

a. Condition d'électroneutralité

Pour qu'un composé de formule générale $(\text{A}_1^1 \text{A}_2^2 \text{A}_3^3 \dots \text{A}_n^k) (\text{B}_1^1 \text{B}_2^2 \text{B}_3^3 \dots \text{B}_m^L) \text{O}_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède la structure de type pérovskite. Où k et L indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{\text{Ai}} \cdot n_{\text{Ai}} + \sum_{j=1}^L X_{\text{Bj}} \cdot n_{\text{Bj}} = 6 \quad (\text{I-14})$$

Où : X_{Ai} et n_{Ai} étant la fraction de moles et nombre de valence des cations Ai respectivement.
 X_{Bj} et n_{Bj} étant la fraction de moles et nombre de valence des cations Bj respectivement.

b. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{\text{Ai}} = 1 \quad \text{avec } 0 \leq X_{\text{Ai}} \leq 1 \quad (\text{I-15})$$

$$\sum_{j=1}^L X_{\text{Bj}} = 1 \quad \text{avec } 0 \leq X_{\text{Bj}} \leq 1 \quad (\text{I-16})$$

c. Condition géométrique

Supposons que tous les ions sont des sphères rigides, le paramètre du réseau \mathbf{a} de la pérovskite cubique idéale (sans aucune distorsion) est donné par les relations suivantes:

$$\mathbf{a} = 2 (\bar{R}_A + R_O) / \sqrt{2} \quad (\text{I-17})$$

$$\mathbf{a} = 2 (\bar{R}_B + R_O) \quad (\text{I-18})$$

La stabilité de la structure pérovskite peut être décrite géométriquement comme le rapport d'équation (1) / (2) et est défini par le facteur de tolérance \mathbf{t} .

$$\mathbf{t} = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2} (\bar{R}_B + R_O)} \quad (\text{I-19})$$

$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^k X_{\text{Ai}} \cdot R_{\text{Ai}}$: moyenne des rayons des ions A.

$\bar{R}_B = \sum_{j=1}^L X_{\text{Bj}} \cdot R_{\text{Bj}}$: moyenne des rayons des ions B.

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, lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ la phase anti ferroélectrique devient la plus stable [27]. 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.4.3. Le diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$

On peut considérer que la solution solide de PZT est un mélange binaire de $PbTiO_3$ matériau ferroélectrique et $PbZrO_3$ matériau non ferroélectrique. Le mélange de ces compositions miscibles en toutes proportions, forme une solution solide de PZT.

La figure I.17 montre le diagramme binaire de phase du $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ en fonction de pourcentage et de la température [6,13]. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quelque soit la composition, la ligne de température de Curie (T_c) représente la frontière entre la phase para-électrique cubique de groupe ponctuelle $m3m$ et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent. Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la figure I.18 [28].

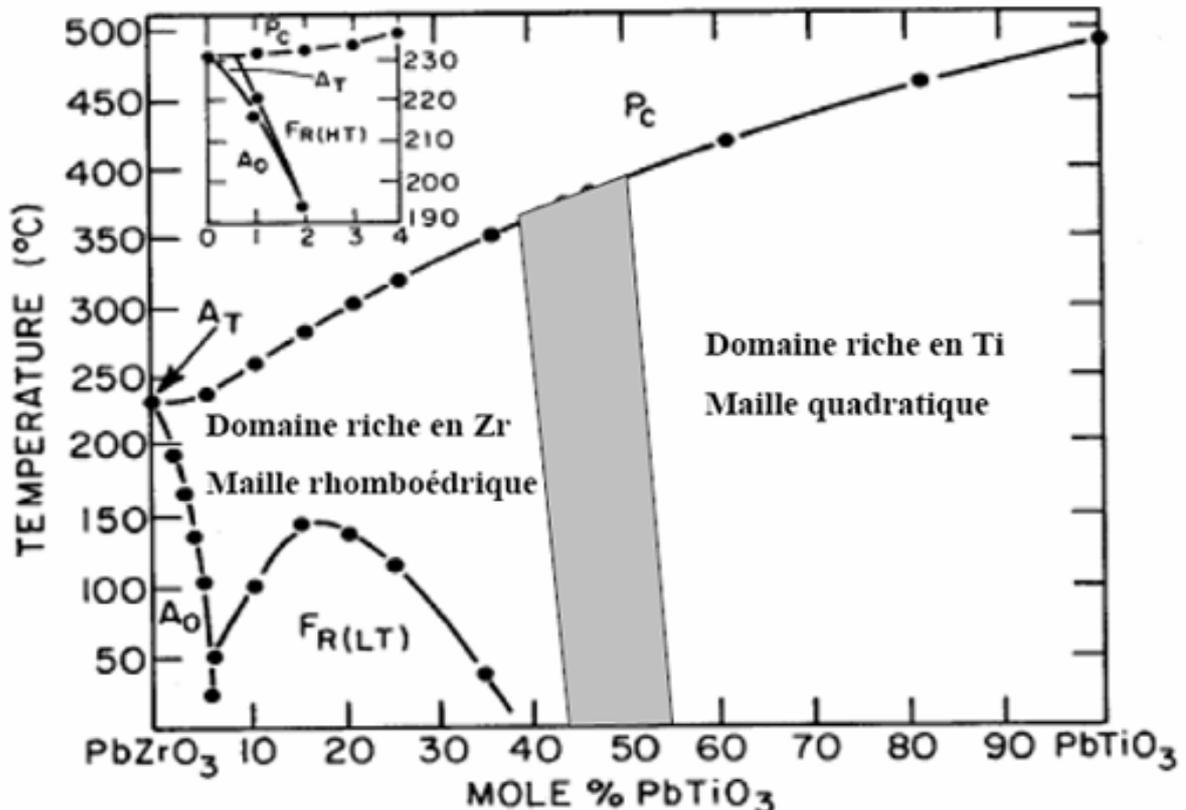


Figure I.17: Diagramme de phase du $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$, la région grise est la phase morphotropique

Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté $\langle x \rangle$ dans la formule générale : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

- ❖ Pour $x > 0.55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique de groupe ponctuel $R3m$.
- ❖ Pour $x < 0.45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel $P4mm$.
- ❖ Pour une valeur de x entre 0.45 et 0.55 nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration [29].

Dans la région où Zr/Ti est compris entre 100/0 et 94/6; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.

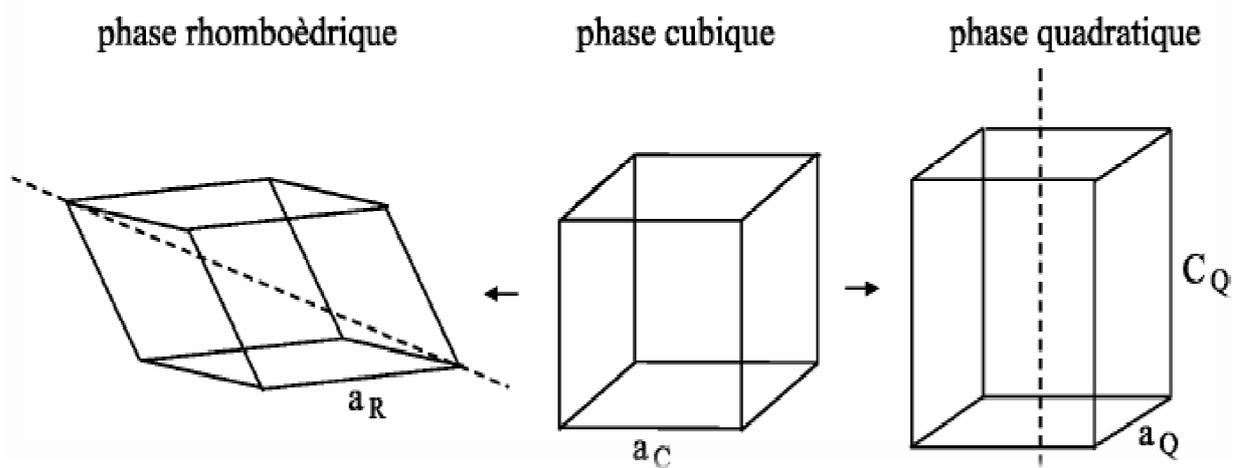


Figure I.18 : Les déformations possibles de la structure PZT [11,13].

I.4.4. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

❖ Caractéristiques du PZT

Le PZT est apprécié pour ces excellentes propriétés par rapport aux autres composées. Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives. Les compositions $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la pérovskite ou au couple $(\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+})$ en site B.

Ces substitutions appelées dopants, sont convenablement choisis selon des critères d'iso encombrement et d'isovalence. Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leur valence et celle de l'ion substitué :

- Dopants isovalents ou valence compensée.
- Dopants accepteurs (valence inférieurs à celle du site qu'ils occupent).
- Dopants donneurs (valence supérieur à celle du site qu'ils occupent).

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

Lorsqu'un accepteur remplace un ion de valence supérieur, des lacunes d'Oxygène créées sont souvent mobiles grâce à un mécanisme de saut facile pour les atomes d'Oxygène. Cette mobilité des lacunes d'Oxygène permet une stabilisation des murs de domaines qui se trouvent ancrés dans ces lacunes, expliquant ainsi la diminution des pertes mécaniques. Dans le cas d'un donneur, sont ce sont des lacunes en site A qui sont créées.

La distance entre ces lacunes et les sites A est tellement importante que le saut est interdit sans apport d'énergie. D'autre part le mouvement des murs de domaines, limité dans le cas des matériaux dopés par des accepteurs ne sont pas affecté pour ceux dopés par des donneurs [30].

La figure I.19 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'Oxygène dans le matériau dopé.

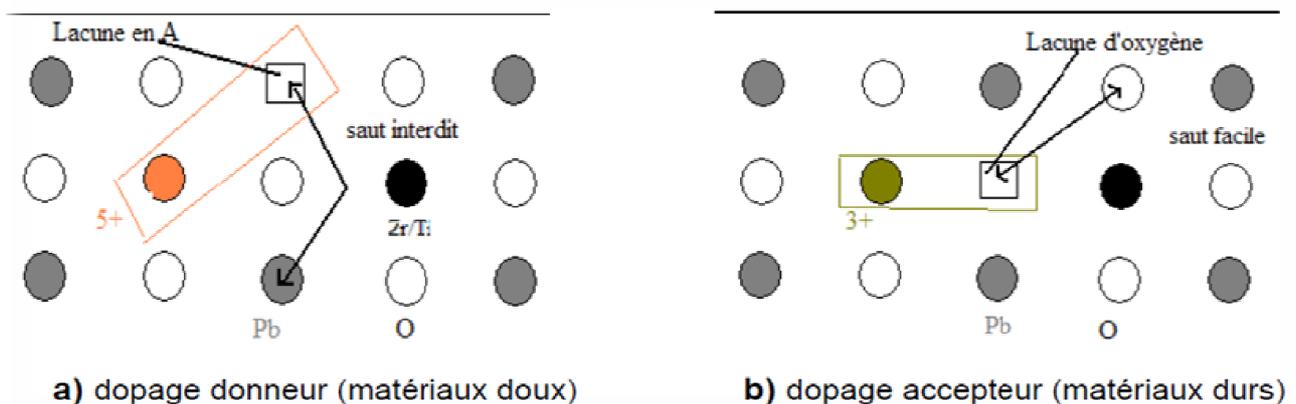


Figure I.19: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

I.5. Conclusion

Ce chapitre présente les définitions générales sur les diélectriques, les céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux comme la piézoélectricité et la ferroélectricité.

Ensuite nous donnerons les conditions sine qua non pour qu'un matériau présente l'effet piézoélectrique et ferroélectrique de la structure pérovskite et nous avons rappelés la structure cristalline du PZT, la forme de structure microscopique, ainsi que, les phases cristallines possibles en fonction du taux de zirconium. Enfin nous terminons par le phénomène de dopage et les différents effets de celui-ci selon le type de dopant utilisé.

Références bibliographiques

- [1]- **Abdelhedi Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$), thèse doctorat Faculté des Sciences de Sfax 5 Mars 2005.*
- [2]- **W. Dmowski, T. Egami, L. Farber and P.K Davies**, *Structure of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary. PA 19104-6272, USA*
- [3]- **P. Khaenamkaew, S. Muensit, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin**. *Effect of Zr/Ti ratio on the Micro-structure and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films. Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 159–164*
- [4]- **William Summer Oates**, *Fracture of ferroelectric materials, Thesis of presented to the academic faculty, Georgia institute of technology, July 2004.*
- [5]- **Shiwei Zhou**, *Improving ultrasound transducer performance using FEA-assisted design and digitized waveform compensation techniques. Thèse doct, January 2006.*
- [6]- **J. P. Boyeux, F. Michel- Calendini, J. Phys. C, Vol 12, p1455, (1979).**
- [7]- **BOUTARFAIA.A, BOUAOUD. E**, Tetragonal and rhombohedral phase co existence in the system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$, ceramics international, 1995, Vol 22 pp281-86
- [8]- **C.B.HAMIDECHE, H.ALLAL, A.BOUTARFAIA,S. E.BOUAOU D. Acta Cryst.A65 (2009) .288.**
- [9]- **Abdelmadjid Benayad**, *Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application, Thèse doct. Année 2005.*
- [10]- **J. M. HAUSSOUNNE**, *Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).*
- [11]- **Benoit Guifard**, *Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré, Thèse doct .01October 1999.*

- [12]- **B. Sahoo, V. A. Jaleel and P.k. Panda**, *Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators*, *Materials Science and Engineering B126*, (2006), 80-85.
- [13]- **M.R. Soares, A.M.R. Senos and P.Q. Mantas**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society*, (1999), 321-334.
- [14]- **L.B. Kong and J. Ma**, *PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering*. *Materials Letters 51*, (2001), 95–100.
- [15]-**B. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, (1971). 317.
- [16]- **Boulila Mohamed**. *Modélisation d'une Micro Antenne a base de structure piézoélectrique*. Thèse de Magistère .2006-2007.
- [17]- **A.C. ARMAND, D. GUYOMAR**. *Journal de physique IV. Colloque C1, supplément au Journal de Physique III, Vol 2*, (1992).759.
- [18]- **B. JAFFE, R.S.ROTH, S.MARZULLO**,. *J. Appl. Phys*, vol.25 , (1954). 809.
- [19]- **Diouma Kobor**, *Synthèse, Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques Type PZN-PT par la méthode de Flux*, Univ de Lyon Thèse doctorat 2005.
- [20]- **Gaël Sebald**, *Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*, Thèse doctorat 2004.
- [21]- **A.BENAMIRA**, Thèse Doct. Lyon : Université Claude Bernard Lyon 1, (1997). 276.
- [22]- **K. M. Ralls, S. Courtney and J. Wulff**, *Introduction to materials science and engineering*, New York, (1976).
- [23]- **Z. J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, Xin Shaob and Q.R. Yina**, *Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization*, *Materials Science and Engineering*, (2004) 113-118.
- [24]- **Jaffe, Roth et Maazullo, Sheng-Chang Wang ,Horng-Hwa Lu,Long Wu and Jen-Fu Lin**, *Effect of drying temperature on structure, phase transformation of sol–gel-derived lead zirconate titanate powders*, *Journal of Alloys and Compounds*, 414 (2006) 224–229.

- [25]- **O. Elkechai**. « *Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ - $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ - $PbTiO_3$, $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ - $PbTiO_3$* » thèse, Université de Limoges, (1995).
- [26]- **E. M. Alkoy, S. Alkoy and T. Shiosaki**, *The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical proprieties of Sol-Gel derived calcinations*, *J. Ceramics international* (2006).
- [27]- **H. Brunckova, L. Medvecky , J. Brianc in and K. Saksl**, *Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol–gel process on the stoichiometry of PZT powders*, *J. Ceramics International*, 30 (2004) 453–460.
- [28]- **V. Tolmer** “*Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$* ”, Thèse, Université de Caen, (1996).
- [29]- **C. Li, M. Liu, Y. Z. D. Yu**, *Preparation and proprieties of yttrium modified lead zirconate titanate ferroelectric thin films*, *Sensors and Actuators, appl. Phys. Lett* , 58 (1997) 245-247.
- [30]- **R. J. Ong and D. A. Payne**, *Processing Effects for Integrated PZT: ResidualStress, Thickness, and Dielectric Properties*, *Journal America Ceram. Soc.*, 88 [10] (2005) 2839–2847.

CHAPITRE II

Chapitre-II
Techniques expérimentales

Chapitre-II

Techniques expérimentales

II.1- Introduction:

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques,

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 le quel 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 haute température. Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques: la voie solide (méthode céramique) et la voie liquide. 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 cout de revient. Dans ce chapitre, nous exposons la préparation des échantillons, nous décrirons les principales méthodes d'analyse de l'état cristallin et les différentes techniques de mesure des propriétés physiques

II.2- La méthode céramique :

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

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [1, 2-7] :

- ❖ 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 des produits finals diffère de la composition voulue (stoechiométrie 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 maximum 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- Procédé d'élaboration

II.3.1 Matières premières (Produits de départ) :

Elles sont constituées d'oxydes. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés et présentées dans le tableau.(II-1)

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

Produits de base	Produits de départ	Pureté(%)	Origine
	Dopants	Pb ₃ O ₄	98
ZrO ₂		98,5	Biochem
TiO ₂		99	Biochem
Nb ₂ O ₅		99,6	Alfa-aesar
Nd ₂ O ₃		99	Alfa-aesar

II.3.1.1- Les oxydes de bases

Tétroxy de plomb(Pb₃O₄)

C'est une poudre orange qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO et PbO₂. Sa température de fusion est d'environ 880°C (Transition de l'oxyde orange au jaune aura lieu à 586°C).Il présente une structure tétragonale [8, 9].

Dioxyde de Titane TiO_2 :

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de $2000^\circ C$. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique .[10].

Dioxyde de Zirconium(ZrO_3)

Poudre de couleur blanche, amorphe avec de bonnes propriétés mécaniques et d'une résistance exceptionnelle à l'attaque par des acides. Sa température de fusion est extrêmement élevée , $2700^\circ C$ et de densité égale $5,6 \text{ kg /dm}^3$. Il existe sous différentes variétés cristallines, selon la température supérieur de $1100^\circ C$, c'est un matériau sous forme tétragonale, en dessous de cette température il se transforme vers une phase monoclinique [11].

II.3.1.2- Les dopants

Pentoxyde de niobium(Nb_2O_5)

est une poudre de couleur blanche, inerte chimiquement, Sa température de fusion est supérieure de $2000^\circ C$. Il est obtenu par déshydratation de l'acide de Niobic [12].

Dioxyde de Néodymium (Nd_2O_3)

C'est une poudre de couleur bleu, soluble dans l'acide et insoluble dans l'eau. Il forme des cristaux hexagonaux hygroscopiques bleus. Sa température de fusion est d'environ $2270^\circ C$ et de densité égale $7,24 \text{ kg /dm}^3$. Il faut noter que les céramiques constituer essentiellement d'oxydes métalliques ont une grande inertie chimique, due à la température de fusion très élevée, ce qui en fait d'eux des matériaux de choix pour des applications à haute température [13].

II.3.2- Synthés :

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée. Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de casseurs et présentant des faces bien lisses.

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir l'organigramme présenté la figure **II-1**.

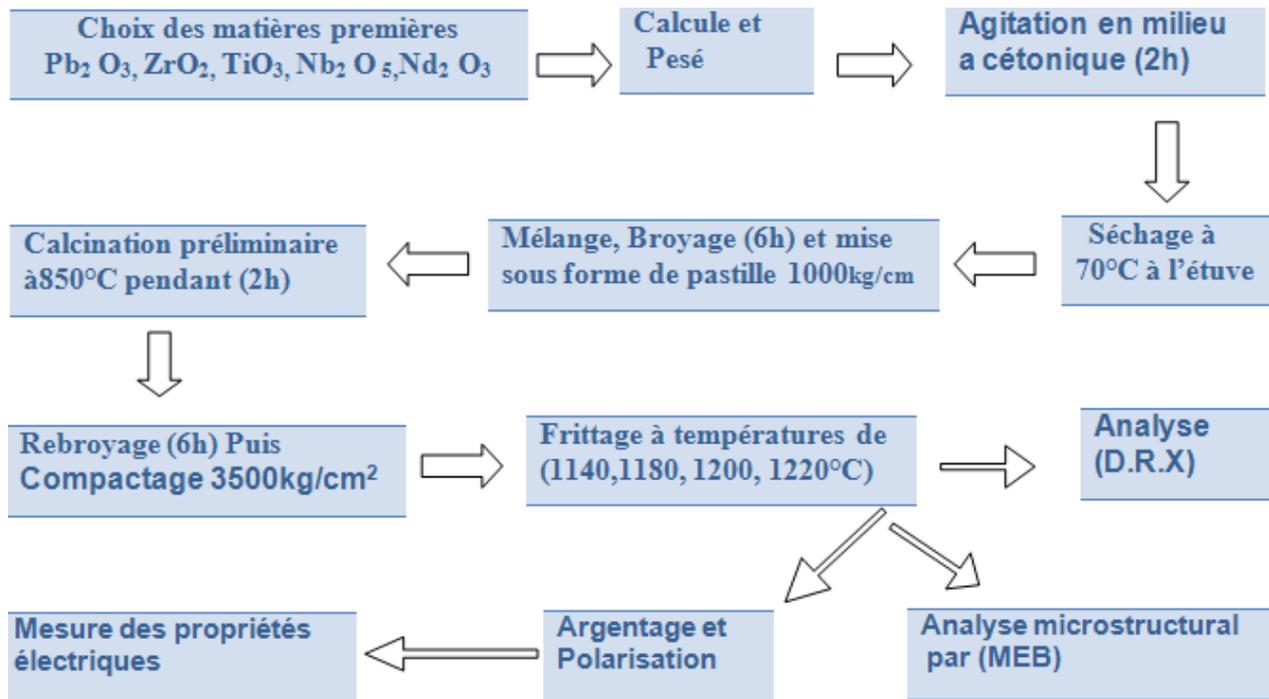


Figure II.1 : Organigramme de Cycle de préparation des échantillons céramiques (PNN-PZT) par la voie solide

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du processus utilisé au cours de notre travail en essayant en quelques mots, pour chacune d'entre elle, de les commenter.

II.3.2.1- Préparation des poudres :

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être un procédé 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 principales étapes :

➤ Mélange et Broyage

La première étape est de rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres constituées d'oxydes (cf. **tableau II.1**). Pour obtenir un mélange homogène, les poudres de départ sont diluées avec un peu d'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant deux heures. Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 70°C dans une étuve. Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures ; le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage et ne réagit avec aucun produit du mélange [14, 15].

➤ **Mise en forme et calcination :**

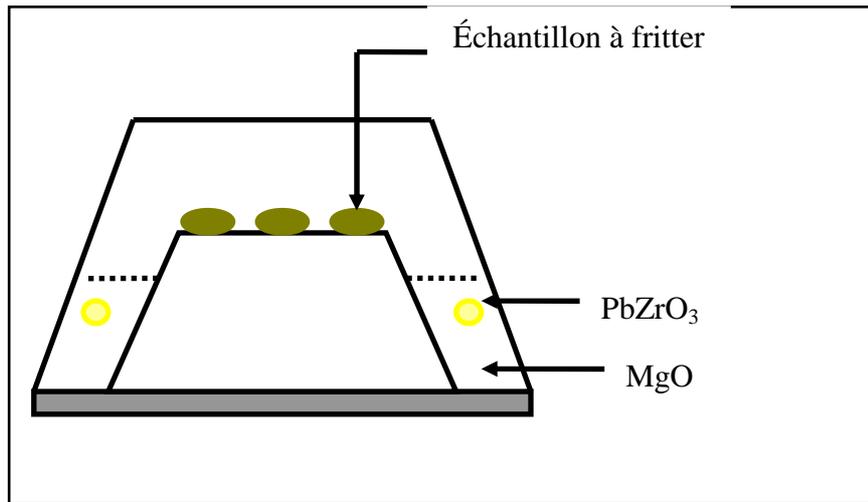
Elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée à l'aide d'un moule et d'une presse. Les pastilles obtenues à la sortie du moule, sont de forme cylindrique, de diamètre d'environ 13 mm et d'épaisseur variable selon la force appliquée. Ensuite, la calcination qui consiste à faire subir aux échantillons placés dans des creusets en alumine un cycle thermique au cours duquel les composés vont réagir et former la phase cristalline désirée (*PZT*). Cette calcination préliminaire à 800 °C est effectuée pendant deux heures dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min .

➤ **Mise en forme et frittage**

On effectue à nouveau un rebroyage pendant quatre heures, en presse la poudre de $1,1\text{ g}$ à 3500 Kg/cm^2 avec l'ajout de quelques gouttes d'eau bi distillée afin d'assurer un bon contact entre les grains. Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelé frittage, afin d'obtenir des céramiques denses pour les applications. Elle consiste, une fois de plus, à faire subir un cycle thermique aux pastilles de *PZT* [16]. À l'issue de cette étape, les pastilles sont légèrement plus petites que précédemment puisque elles deviennent plus denses et aussi beaucoup moins fragiles. Il est important de noter qu'une perte de plomb est possible par évaporation du PbO qui est très volatil à $T \geq 900\text{ °C}$ [14-16].

Donc, pour limiter cet effet, une atmosphère riche en PbO a été maintenue avec la poudre de PbZrO_3 pour réduire au minimum cette perte pendant le frittage [17, 18]. La perte de masse de nos échantillons a été contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage (elle ne doit pas dépasser les 2%). 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 AL_2O_3 qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

On isole la tranche de PbZrO_3 de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du *PZT* vers PbZrO_3 . Les températures de frittage choisies pour cette étude sont : 1140 °C , 1180 °C , 1200 °C et 1220 °C . Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2% . La figure. II.1, donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO [18, 19, 20].



. II.2 : Dispositif de frittage

Remarques

Après frittage des paramètres dimensionnels (diamètre et épaisseur) pour les échantillons de la première série alors que les échantillons de la deuxième ont gardés les mêmes paramètres. Une couleur marante foncée pour les échantillons de la première série, une couleur beige pour les échantillons de la deuxième et troisième série et une couleur verte (pistache) pour les échantillons de la quatrième série. Des liaisons chimiques sont formées entre les particules et les pores entre elles sont plus ou moins comblés. Figure II.2 illustre la succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre.

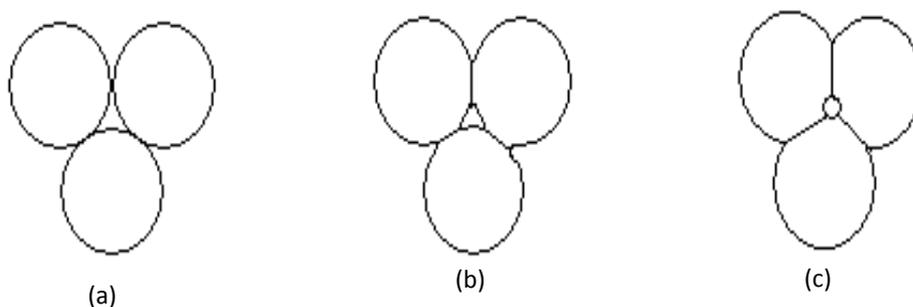


Figure .II.3 : Succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre : a) compression initiale ; b) apparition de cols soudés entre grains ; c) fermeture et élimination des porosités résiduelles

Les températures appliquées sont normalement inférieures à la température de fusion du constituant principal.

Il y a souvent un constituant mineur (PbO) qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile et accélère le frittage [18].

Les propriétés d'une céramique frittée sont fortement liées à sa microstructure telle que les pores (dus à la matière première ou au procédé de mise en forme) ou impuretés chimiques (dus aux procédés d'élaboration) [19,20].

Généralement, il est nécessaire de contrôler de façon précise les cycles thermiques imposés aux céramiques (vitesse de chauffage, temps de maintien à la température voulue).

II.4- Caractérisation morphologique des céramiques (PNN- PZT):

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 frittés est calculée à l'aide d'un palmer électronique, sa valeur théorique est 8 g/cm^3 .

La densité est calculée par la relation :

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

Où : m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm)

II.4.2- La porosité (p) :

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

La porosité est exprimée par la relation : $P = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}}$ II. 2

Où :

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

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

II.5. Caractérisation des solides

II.5.1- Taille des grains (Microscopie électronique à balayage) :

Le bombardement de l'échantillon par des électrons conduit à un spectre constitué par une série de raies monochromatiques dont les intensités sont fonctions des concentrations des électrons existants. La longueur d'onde de chaque raie est caractéristique de la structure électronique d'un élément donné.

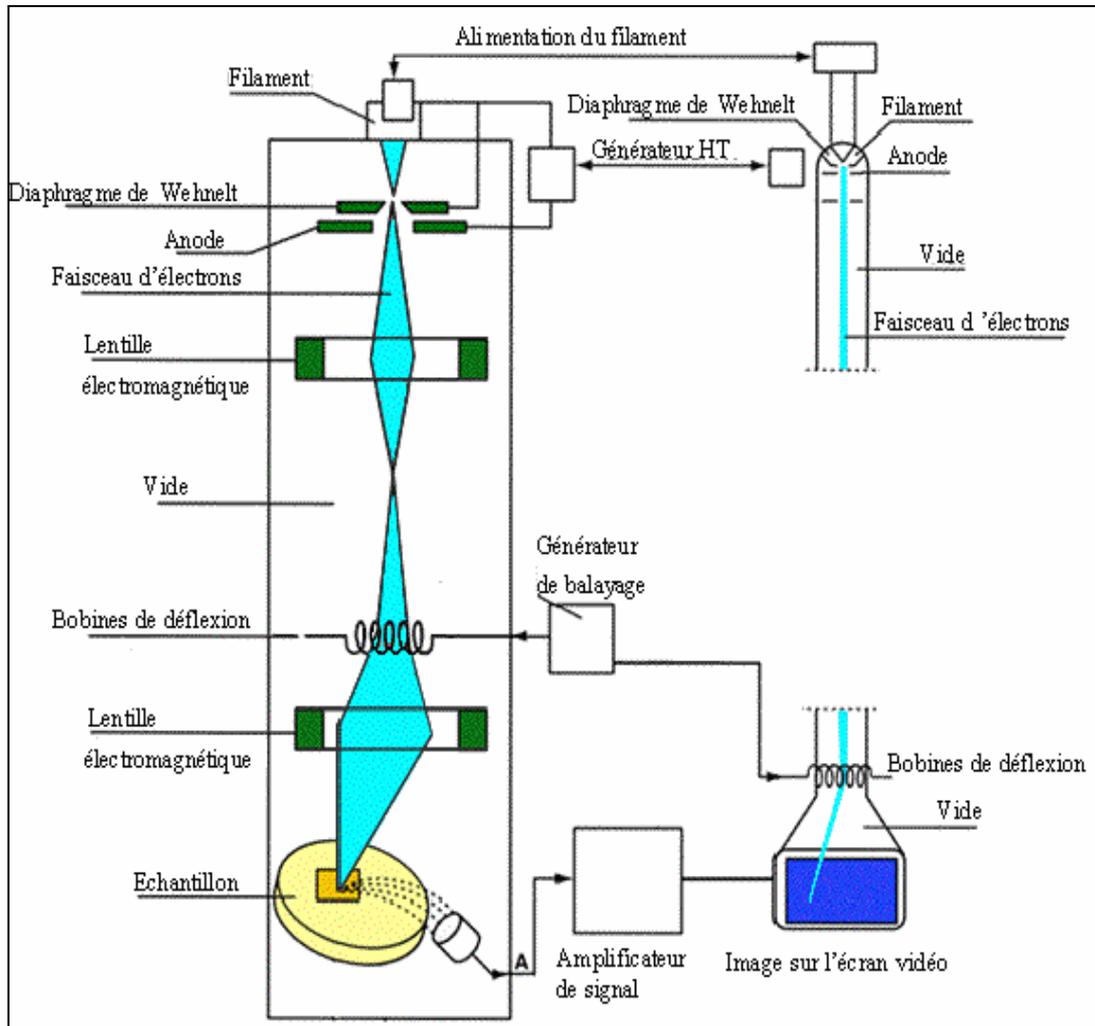


Figure II.4 : Schéma du MEB

Des mesures granulométriques et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons en collaboration avec le laboratoire des Matériaux Photoniques de l'Université de Biskra. Ces mesures ont pour but d'étudier l'influence de pourcentage de dopants et de la température de frittage sur la morphologie des échantillons. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type JSM 6400 conventionnels à canon thermoïonique à filament de tungstène.

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.

La figure II.4 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 [21, 22].

II.5.2- La diffraction des Rayons X :

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

➤ Diffractomètre à poudre :

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

La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [22-23].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter réticulaire [24] par la formule suivante :

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

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

n: Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

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

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II. . Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, SIEMENS D8 de géométrie Bragg-Brentano en collaboration avec le laboratoire des Matériaux photoniques de l'Université de Biskra, la raie de Cuivre utilisée est dénommée $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54056 \text{ \AA}$).

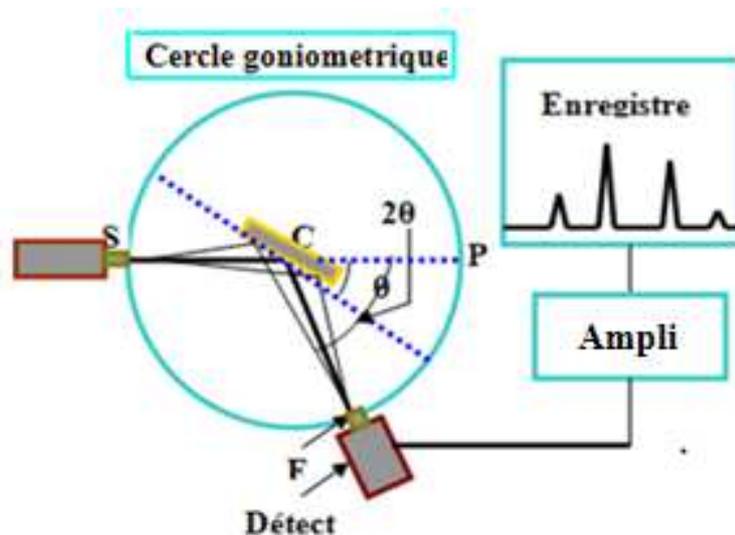


Figure. II. 5 : Principe du diffractomètre à poudre

II.6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques

II.6.1- Argentage

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces.

Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [25] : Ag_2O (96.3%), Bi_2O_3 (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bi distillée. Après séchage, les pastilles métallisées ont subi une calcination à 750°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 d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

II .6.2-Les mesures diélectriques :

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

II .6.2.1- Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r) :

Cette méthode peut être effectuée par deux méthodes :

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

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. 5.

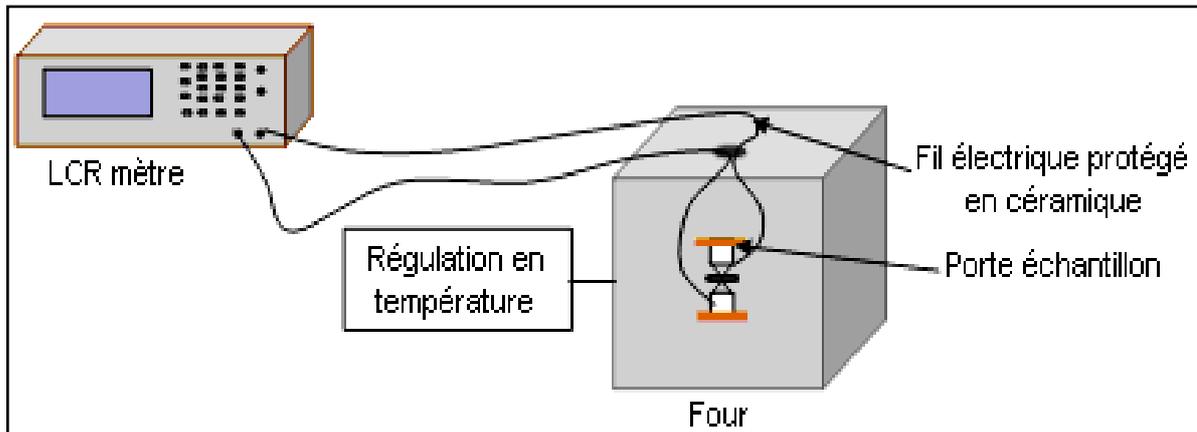


Figure II.6 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température

- ✓ LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD).
- ✓ Four programmable de vitesse de 2 °C/min (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen).
- ✓ Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et de connecteurs.

Le principe de la mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de température entre : 25-400 °C avec une vitesse de chauffage 2 °C/min. Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon (pastille) 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 du constant diélectrique relatif est donnée par la formule suivante :

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C₀ : Capacité de vide (F).

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

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/ m).

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

e : Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad \text{II. 6}$$

Φ : Diamètre de l'échantillon en (cm).

e : Epaisseur de la pastille (cm).

II .6.2.2-Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg}\delta$) :

Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (figure II.6).

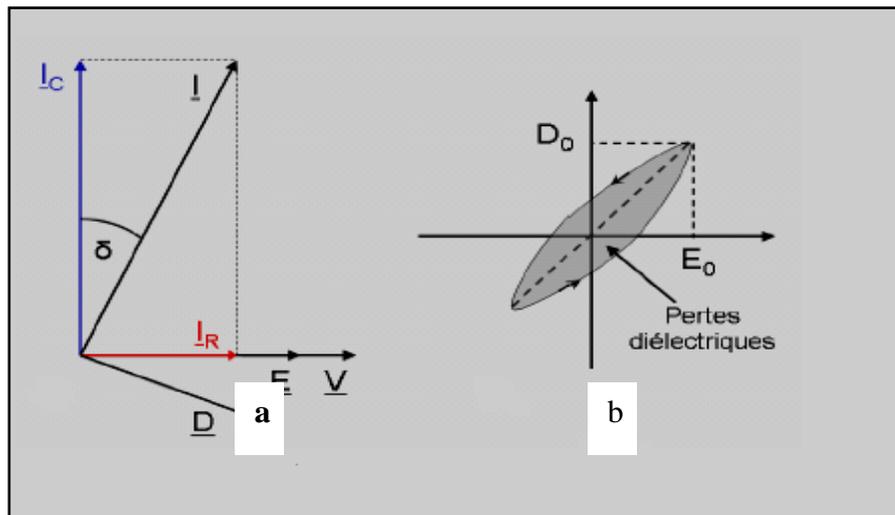


Figure II.7: Angle de perte diélectrique

Au sein du matériau électro actif, cet angle de perte $\text{tg}\delta$ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [26, 27, 28] et donc à un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (figure II.6. b).

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_S (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_P (isolement du diélectrique et résistivité de matériau) [29]. Le

courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_p) pure (figure II.7).

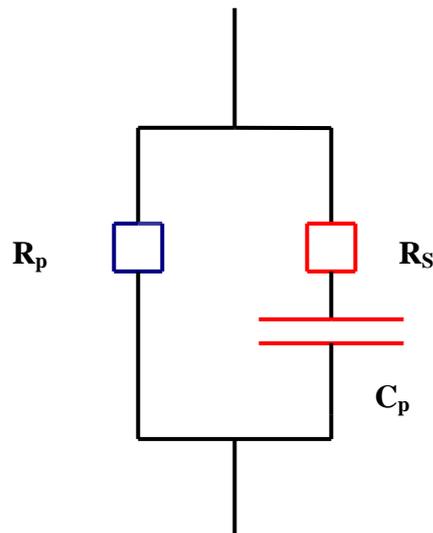


Figure II.8 : Schéma équivalent d'un condensateur

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [30] :

$$\mathbf{tg\delta = R_S C_P \omega} \quad \mathbf{II. 7}$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ω).

ω : pulsation = $2\pi f$ (f : fréquence de mesure).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II. 6. En fait, On mesurant la résistance R_s et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digitale à des fréquences : 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 [27].

II .6.2.3-Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique :

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage (1140, 1180, 1200, 1220 °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 ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation suivante [31] :

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

Où : R : résistance du matériau (Ω).

Φ : diamètre de l'échantillon (cm).

S : surface de l'échantillon (cm²).

II .6.2.4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage) :

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon

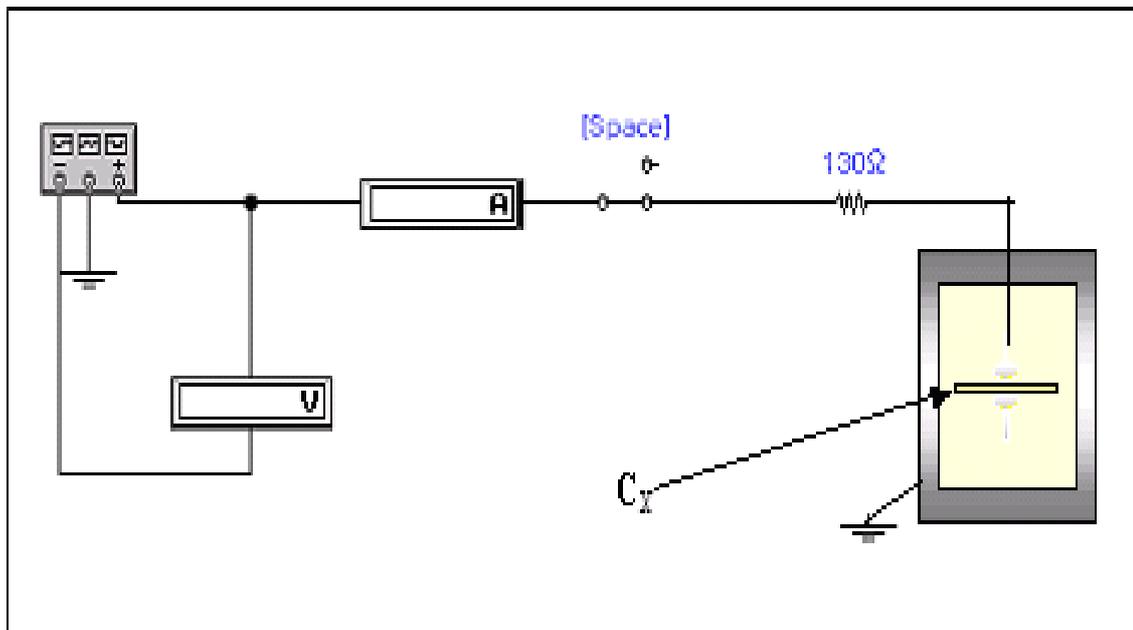


Figure II.9 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

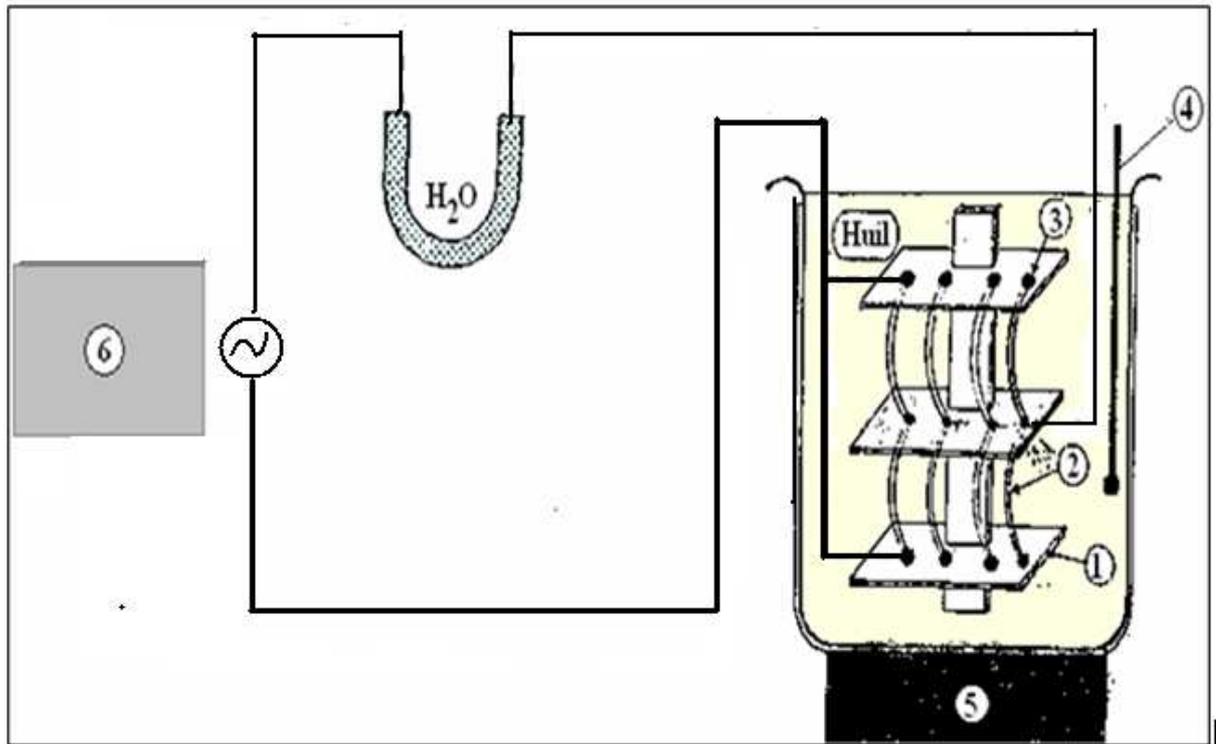
La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent en effet si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. La figure II.8 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage.

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

II .6.3- Les mesures piézoélectriques :

II.6.3.1- 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.



- 1- Céramique isolante 2- Plaque en cuivre 3- L'échantillon
 4- Thermomètre 5- Plaque chauffante 6- Transformateur

Figure. II. 10: Schéma représentant le processus de polarisation

La polarisation de nos échantillons a 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 à 5kHz pendant 45 minutes, en doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligné tous les moments dipolaires. La figure II.9 illustre le schéma de principe de ce procédé [32].

II .6.3.2-Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de réso-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 de tension g_{31} sont déterminées par la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

Le schéma du principe de la méthode de mesure est donné par la figure II.10

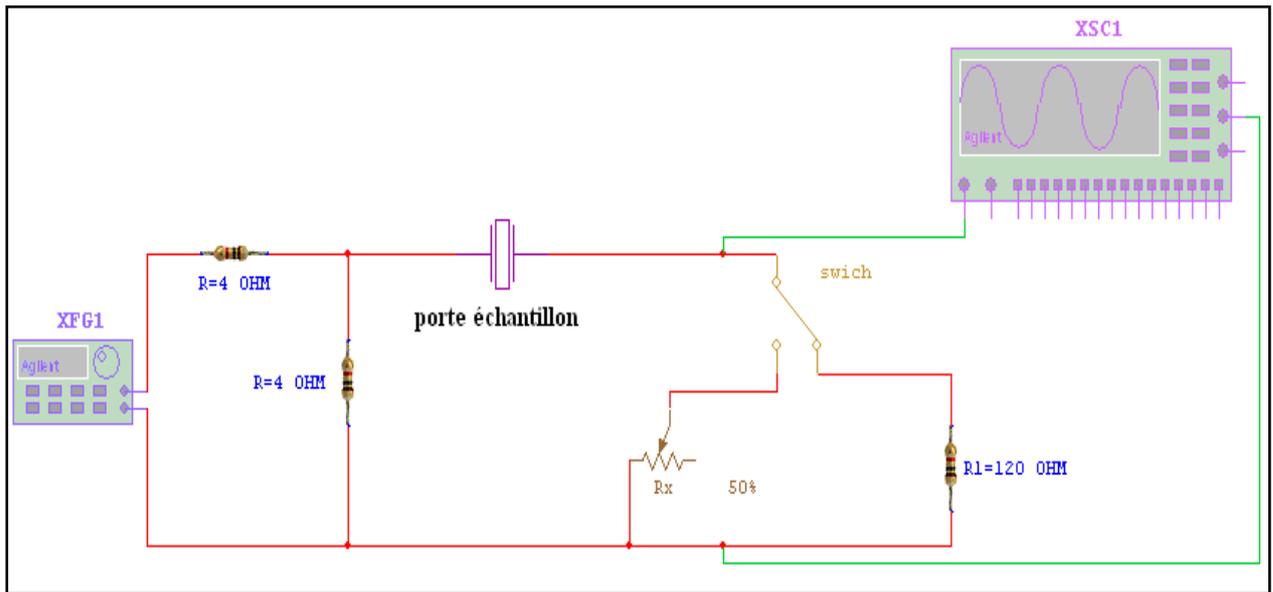


Figure II.11 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance-antirésonance

Appareillage utilisé

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

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie. A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.11) [33-35].

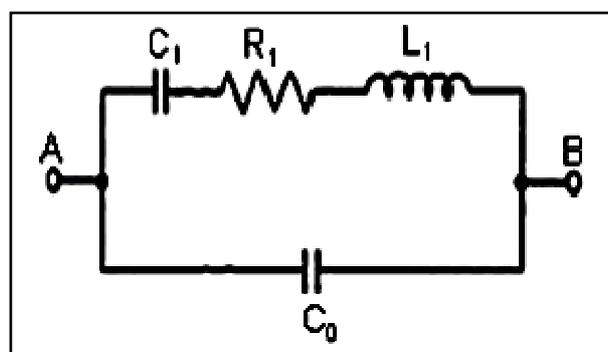


Figure. II. 12 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique

- Fréquence de résonance f_r : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.
- Fréquence de résonance f_a : c'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 étalonner pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [36-39] :

❖ **Facteur de couplage électromécanique planaire K_p**

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

❖ **Module de Young**

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

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

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

❖ **La constante de tension g_{31}**

❖

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

Le calcul de d_{31} et de g_{31} aux températures élevées se fera à l'aide des relations suivantes :

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

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

Avec :

A : Température ambiante (°C).

B : la température évaluée (°C).

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

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

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

d : Densité (kg/m^3).

ϵ_0 : La permittivité de vide = $8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

ϵ_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance (kHz).

f_a : Fréquence d'antirésonance (kHz).

❖ Le facteur de qualité mécanique Q_m

Le facteur de qualité mécanique Q_m mesure les pertes mécaniques dans les céramiques [34, 39], il est calculé par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{4 \pi R_1 C_1 (f_a - f_r)} \quad II. 15$$

Avec :

C_1 : Capacité (F)

R_1 : Résistance de résonance (Ohm)

II.7- Conclusion :

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

References bibliographiques

- [1] SEUNG-EEK, PARK ET AL, *Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions, in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate system, J.Am. Ceram. Soc, 80[2]407-12 (1997).*
- [2] B. V. HIREMATH, A. I. KINGON, AND J. V. BIGGERS, *Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution : Role of Raw Materials, J. Am. Soc, Vol 66, No 11, (1983).*
- [3] S.VENKATARAMANI AND J. V. BIGGERS. *Reactivity of Zirconium in calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate composition prepared from mixed oxides. Ceramic Bulletin. Vol 59, No 4, (1980).*
- [4] A. I. KINGON, P. TERBLANCHE AND J. B. CLARK, *Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions. Ceramic international. Vol 8, No 3, (1982).*
- [5] K. KAZUYUKI, ET AL, *Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, J. Am. Ceram. Soc 71[10], P 444-446, (1988).*
- [6] S. SUNAO, *Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ Laser, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31, P 3037-3040, (1992).*
- [7] A. P. SINGH, ET AL, *Low-Temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a Semi-Wet Method, Journal of materials Science, 28, P 5050-5055, (1993).*
- [8] C. DUVAL, *Technique de l'ingénieur A, P 2190, (1982).*
- [9] P. A. COX, *the electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press, P 185, (1987).*
- [10] J. ANGENAULT, *Symétrie et structure cristallographie du solide. Paris, (2001).*
- [11] S. KALPAKJIAN, S. R. SCHMID, *Manufacturing processes for engineering materials fourth edition, (2003).*
- [12] R.B. HESLOP, K. JONES, *Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York, (1976).*
- [13] E. BOUCHER, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT Bi-substituées et modélisation non-linéaire en champ électriques Thèse de doctorat, Lyon (2002).*
- [14] J. M. HAUSSOUNNE, *Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).*

- [15] **J.M.HAUSSONNE**, *Céramique pour l'électroniques et l'électrotechniques, presses polytechniques et Universitaires Romandes*, (2002).
- [16] **G.CIZERON**, *le frittage sous son aspect physico-chimique, l'industrie céramique* ,p47-154(1968).
- [17] **L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, AND F. PARMIGIANI**, *Structural modeling based on the Oxygen sublattice features in the perovskite family*, *Material research Society*, p 453-461, (1997).
- [18] **M.LEJEUNE, J-P.BOILOT**, *Optimization of dielectric properties of Lead-Magnesium-Niobate ceramics*, *Am. Ceram. Soc. Bull*, p 679-682,(1986).
- [19] **S-L. SWARTZ, T-R. SHROUT, W-A. SCHULZE. ET AL**, *Dielectric properties of Lead-Magnesium-Niobate ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc*, p 311-315, (1984).
- [20] **H-C. WANG, W-A. SCHULZE**, *The role of excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in determining properties of Lead-Magnesium-Niobate*, *J. Am. Ceram. Soc.* p 825-832, (1990).
- [21] **Z. NECIRA**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, *Thèse de Magister, Université de Biskra* (2005).
- [22] **L. BEN AMOR**, *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).
- [23] **J. P. EBERHART**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, *Paris Dunod* (1997).
- [24] **. P. SINGH and AL**, *Low-Temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a Semi-Wet Method*, *Journal of materials Science*, 28, p 5050-5055, (1993).
- [25] **A. BOUTARFAIA**, *Thèse de Magister. Université de Constantine* (1992).
- [26] **S. HIROSE, S. AOYAGI, Y. TOMIKAW**, *Dielectric loss in a piezoelectric ceramic transducer under high-power operation, Increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency*, *J. Appl. Phys. Vol 32,Part 1, No 5B*, p 2418-2421, (1993).
- [27] **K. UCHINO, S. HIROSE**, *Loss mechanisms in piezoelectrics : How to measure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency* , vol 48,No 1, (2001).

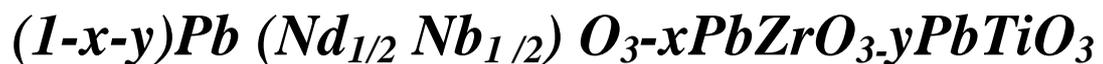
- [28] **D. GUYOMAR, D. AURELLE, L. EYRAUD**, *Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses*, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol 1 , P 327-365, (1996).
- [29] **R. BESSON**, *Aide mémoire d'électronique pratique composant Radio. Télévision et vidéo ; Sonorisation*, Dunod. Paris (1998).
- [30] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, H. TAKAHASHI ET AL.** *A composition fluctuation and properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$* , *Solide State commun*, vol 24, No 11, p 769-772, (1977).
- [31] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNAVE.** *Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal* (1992).
- [32] **F. KULCSAR**, *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or strontium*, *J. Am. Ceram. Soc. Kulcsar*, vol 42, No 1 (1958).
- [33] **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).
- [34] **H. OUCHI, M. NISHIDA, AND S. HAYAKAWA.** *Piezoelectric properties of $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ ceramics modified with certain additives.* *J. Am. Ceram. Soc*, vol 4, No 11, P578, (1966).
- [35] **S. TAKAHASHI, S. HIROSE, K. UCHINO**, *Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration Level change.* *J. Am. Ceram. Soc.* 77[9], p 2429-2432 (1994).
- [36] **H. OUCHI, K. CARL AND K. H. HARDTL**, *Electromechanical activity in $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$.* *Phys. Stat. Sol. (a) S.* p 87 (1971).
- [37] **H. OUCHI, K. NAGATA AND S. HAYAKAWA**, *Piezoelectric properties of $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ solid solution ceramics.* *J. Am. Ceram. Soc*, 48, p 630-635 (1965).
- [38] **B. JAFFE, R. S. ROTH AND S. MARZULLO**, *Properties of piezoelectric ceramics in solid solution series Lead Titanate-Lead Zirconate- Lead Oxide: Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate* *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S);* 55 [5], p 239- 254, (1955).

[39] **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

Chapitre III

*Etude de la frontière morphotropique de phase(FMP)
dans la solution solide:*



III.1. Introduction

La synthèse et l'étude des céramiques de solutions solides zirconate-titanate de plomb Pb ($Zr_x, Ti_{1-x}O_3$) nommée PZT de structure pérovskite (ABO_3), sont devenues plus en plus d'un intérêt majeur grâce à leurs importantes propriétés physiques et structurales. Ces propriétés sont souvent améliorées par l'ajoute d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer en site A (Pb^{2+}) et/ou en site B couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) [1, 2].

Les excellentes propriétés physiques des céramiques de type (PZT) sont justifiées par leurs importantes coefficients piézoélectriques dans la zone proches de la frontière morphotropiques de phase qui constitue les deux phases ferroélectriques (quadratiques (T) et rhomboédriques(R)) [3].

Les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont aussi maximales autour de la frontières morphotropiques de phases (FMP). Des recherches menées ces dernières années ont montrées que l'ajout des dopants conduit au déplacement de cette frontière (FMP). Ainsi, cette zone de coexistence est très sensible aux additifs [4].

Lors de la transition de phases (Tétraogonale –Rhomboédrique) en fonction de la composition, les distorsions tétraogonale-rhomboédrique caractérisées par (c_T/a_R) et $90-\alpha_R$ respectivement diminuent d'une façon continue proche de la frontière (FMP). En fait, les paramètres de maille changent brutalement pour les compositions proches de cette frontière [5, 6]. Donc il est important d'étudier les propriétés diélectriques et piézoélectriques sous l'influences de certains paramètres comme le taux de composition, le taux de dopage, la température, la fréquence.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la FMP des céramiques type de PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi lesquelles:

- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X [7,8]
- ❖ Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques [9,10].

III.2. Synthèse

La méthode choisie pour cette étude est la méthode céramique (voie solide) [11,12]. La solution solide étudiée est de formule chimique: $(1-x-y) Pb (Nd_{1/2}; Nb_{1/2}) O_3-xPbZrO_3-yPbTiO_3$, abrégée dans le texte comme suite PNN-PZ-PT. On note que la recherche des limites de la zones de coexistence nous amené à ajouter des compositions à droite ou à gauche du diagramme ternaire.

Le tableau III.1 présente les différentes compositions à étudiée dans ce travail.

Tableau III.1: Les différentes compositions préparées pour notre étude.

Séries	x/y	Matrices	Tolérance
I	a) 0,1/0,4	0,5 Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,1PbZrO ₃ - 0,4PbTiO ₃	0,8657
	b) 0,1/0,45	0,45Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,1 PbZrO ₃ - 0,45PbTiO ₃	0,8699
	c) 0,1/0,5	0,4Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,1PbZrO ₃ - 0,5 PbTiO ₃	0,8742
II	d) 0,23/0,29	0,48Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ - 0,23 PbZrO ₃ - 0,29PbTiO ₃	0,8613
	e) 0,23/0,335	0,435Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ - 0,23PbZrO ₃ -0,335PbTiO ₃	0,8655
	f) 0,23/0,38	0,39Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,23PbZrO ₃ -0,38 PbTiO ₃	0,8689
III	g) 0,35/0,28	0,37Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ - 0,35PbZrO ₃ - 0,28 PbTiO ₃	0,8649
	h) 0,35/0,375	0,275Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ - 0,35 PbZrO ₃ - 0,375PbTiO ₃	0,8565
	i) 0,35/0,47	0,18Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,35PbZrO ₃ -0,47 PbTiO ₃	0,8812
IV	j) 0,47/0,34	0,19Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,47PbZrO ₃ - 0,34PbTiO ₃	0,8746
	k) 0,47/0,41	0,12Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,47PbZrO ₃ - 0,41PbTiO ₃	0,8806
	l) 0,47/0,48	0,05Pb (Nd _{1/2} /Nb _{1/2}) O ₃ -0,47 PbZrO ₃ - 0,48PbTiO ₃	0,8868

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Etude morphologique des céramiques PNN-PZ-PT

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 $d = f(T)$ [14, 15].

Les courbes de la densité de tous les échantillons de PNN-PZ-PT en fonction de la température de frittage sont illustrées en deux sections :

- La 1^{ère} section (séries I, II) est représentée sur la figure III.1.a.
- La 2^{ème} section (séries III, IV) est représentée sur la figure III.1.b.

D'après l'ensemble des courbes illustrées sur la figure III.1, on observe la même allure, la densité croît avec la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale à 1200°C puis elle diminue à 1220°C pour tous les échantillons de deux sections.

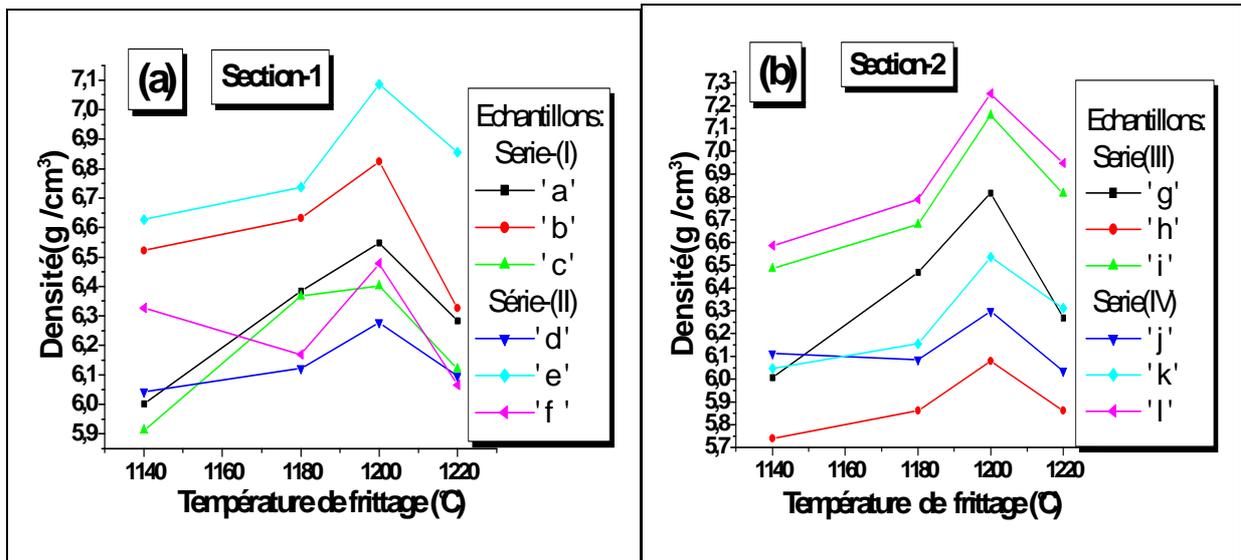
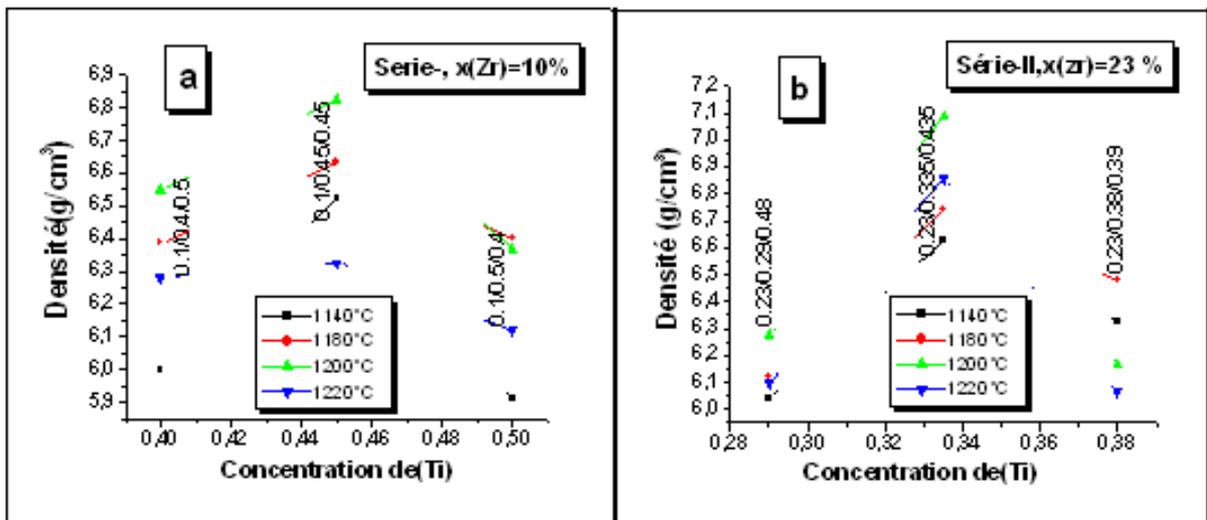


Figure III.1 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage
 a)- Section 1 {série-I(x =10%), série-II x =23%}
 b)-Section 2 {série-III(x = 35%), série IV(x = 47%)}

Donc on peut conclure que la température de frittage optimale est 1200°C pour les échantillons de deux sections (1 et 2), il est important de signaler que la densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques) [15-17].

➤ Evolution de la densité en fonction de la composition

L'évolution de la densité, des différents échantillons de PNN-PZ-PT frittés à différentes températures de frittages (1140°C ,1180°C ,1200°C et 1220°C) en fonction de la composition en Ti est illustrée sur la figure III.2 (a , b , c ,d).



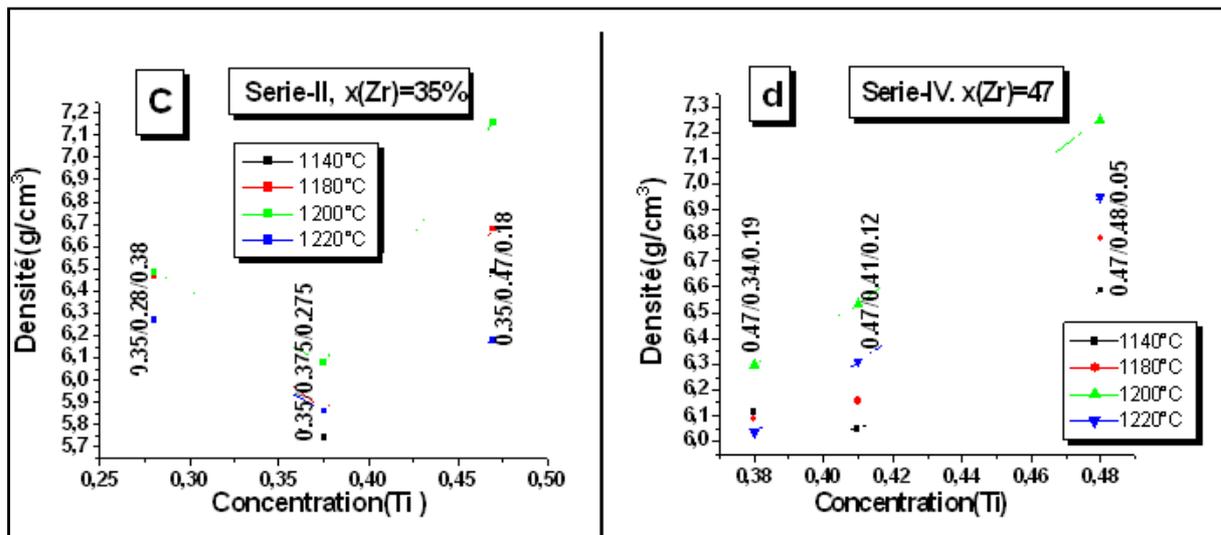


Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la composition en Ti (séries I, II, III, IV).

➤ la 1^{ère} série d'échantillons (figure III.2a – série I, x(Zr) = 10 %) :

On observe que la densité augmente avec l'augmentation du taux de Ti, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 6,82 g/cm³ à Ti = 45 % (86,52 % de la densité théorique) et à une température de frittage de 1200 °C, puis elle diminue à un taux de Ti qui correspond 50 %.

➤ la 2^{ème} série d'échantillons (figure III.2 b – série II, x(Zr) = 23 %) :

On observe que la densité augmente avec l'augmentation du taux de Ti jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7,08 g/cm³ (89,85 % de la densité théorique) à Ti = 33,5%, puis elle diminue pour l'échantillon où Ti= 38%.

➤ la 3^{ème} série d'échantillons (figure III.2c – série III, x(Zr) = 35%) :

On observe que la densité diminue avec l'augmentation du taux de Ti, puis elle augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7,16 g/cm³ (90,76 % de la densité théorique) à Ti = 47 %.

➤ la 4^{ème} série d'échantillons (figure III.2 d – série IV, x(Zr) = 47%) :

On observe que la densité augmente avec l'augmentation du taux de Ti jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7,25 g/cm³ (91,92 % de la densité théorique) à Ti = 48% et à une température de frittage de 1200 °C.

D'après ces résultats, on constate que l'échantillon noté I, est l'échantillon le plus dense et la température 1200 °C, est la température de frittage optimale.

➤ Evolution de la densité en fonction du taux des dopants

D'après la figure III-2c on note que l'échantillon l dopé par 5% de Nd_2O_3 et Nb_2O_5 fritté à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (0,05 PNN-0,47PZ-0,48PT) de la série-IV, est plus dense ($7,25\text{ g/cm}^3$) que l'échantillon i, dopé par 18% de Nd_2O_3 et Nb_2O_5 fritté à la même température (0,18 PNN-0,35PZ-0,47PT) de la série-III ($7,15\text{ g/cm}^3$).

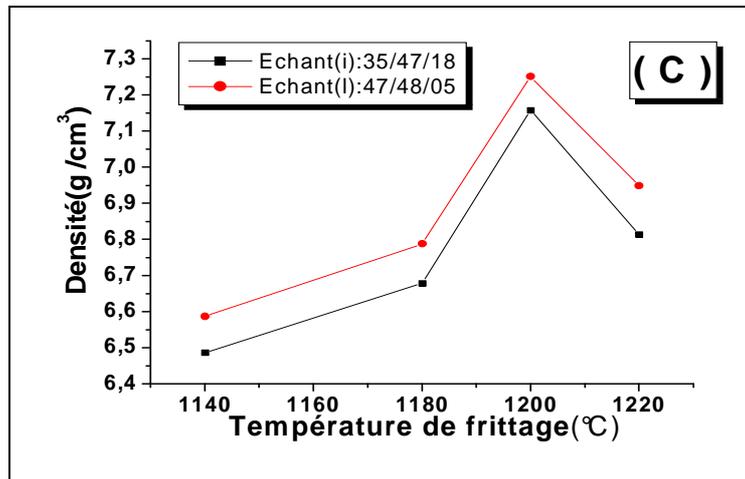


Figure III.2c : Evolution de la densité en fonction du taux de dopants.

III.3.1.2. La porosité

➤ Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage

La variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les deux sections (tous les échantillons) est rapporté sur les courbes de la figure III.3 (a: section-1, b: section-2) montre que l'allure de la porosité est l'inverse de celle de densité.

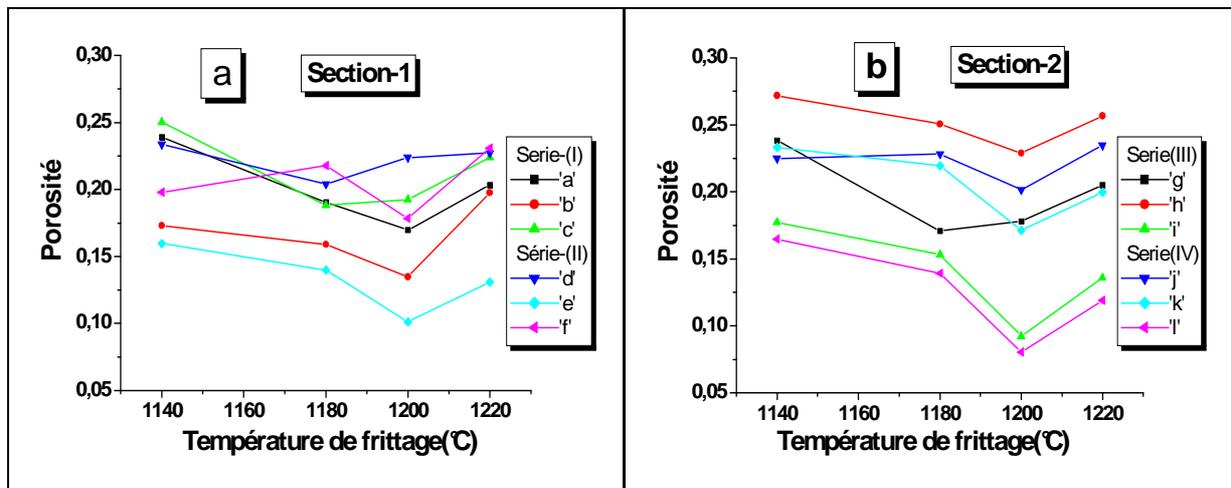


Figure III.3 : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage pour les deux sections: a) section-1, b) section-2.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes de la porosité des deux sections frittées à différentes températures de frittages. La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre une valeur minimale à 1200 °C, puis augmente une autre fois à la température 1220 °C.

La figure III.3c représente la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les deux échantillons i (0,18 PNN-0,35PZ-0,47PT) et l (0,05 PNN-0,47PZ-0,48PT).

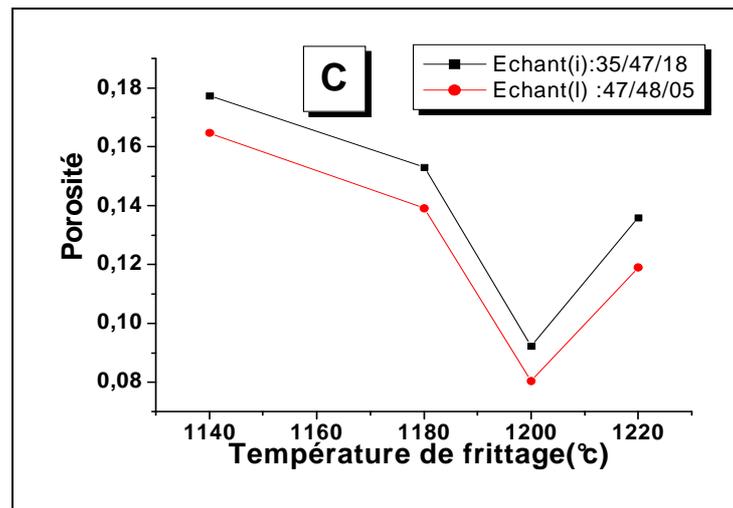


Figure III.3c : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage pour les deux échantillons : « i » 36/47/18 et « l » 47/48/05.

On note que la porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre des valeurs minimales pour les deux échantillons i (35/47/18) et l (47/48/05) à la température 1200°C qui correspond à la densité maximale, puis elle augmente à la température de frittage 1220°C.

➤ Evolution de la porosité en fonction de la composition

La figure III.4 (a, b, c, d) présente la variation de la porosité en fonction du taux de Ti pour les quatre séries.

➤ la 1^{ère} série d'échantillons (figure III.4a-série I, x(Zr)=10%) :

On observe que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de Ti jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0,13 à Ti = 45% (échantillon b) frittés à 1200 °C, puis elle augmente à un taux de Ti qui correspond 50 %.

➤ la 2^{ème} série d'échantillons (figure III.4 b série II, x(Zr)=23%) :

On observe que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de Ti jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0,10 à Ti = 33,5% (échantillon e) frittés à 1200 °C, puis elle augmente pour un taux de Ti=38 %.

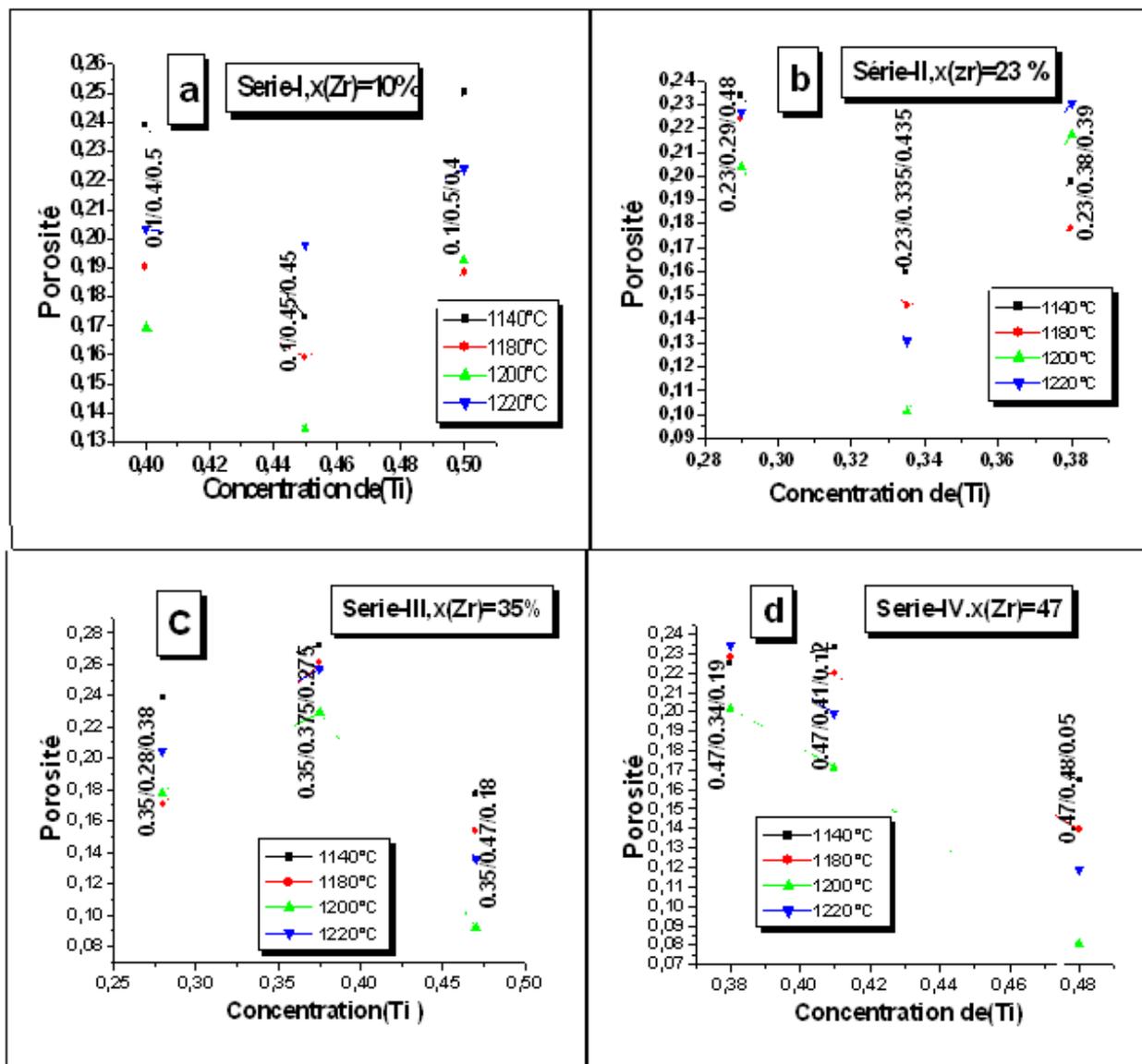


Figure III.4 : Evolution de la porosité en fonction de la composition pour les quatre séries (a, b, c et d).

➤ **La 3^{ème} série d'échantillons (figure III.4c série III, x(Zr)=35%) :**

D'après la figure III.4c, la porosité de l'échantillon i (Ti= 47%) atteindre une valeur minimale de 0,09 à la température de frittage 1200 °C.

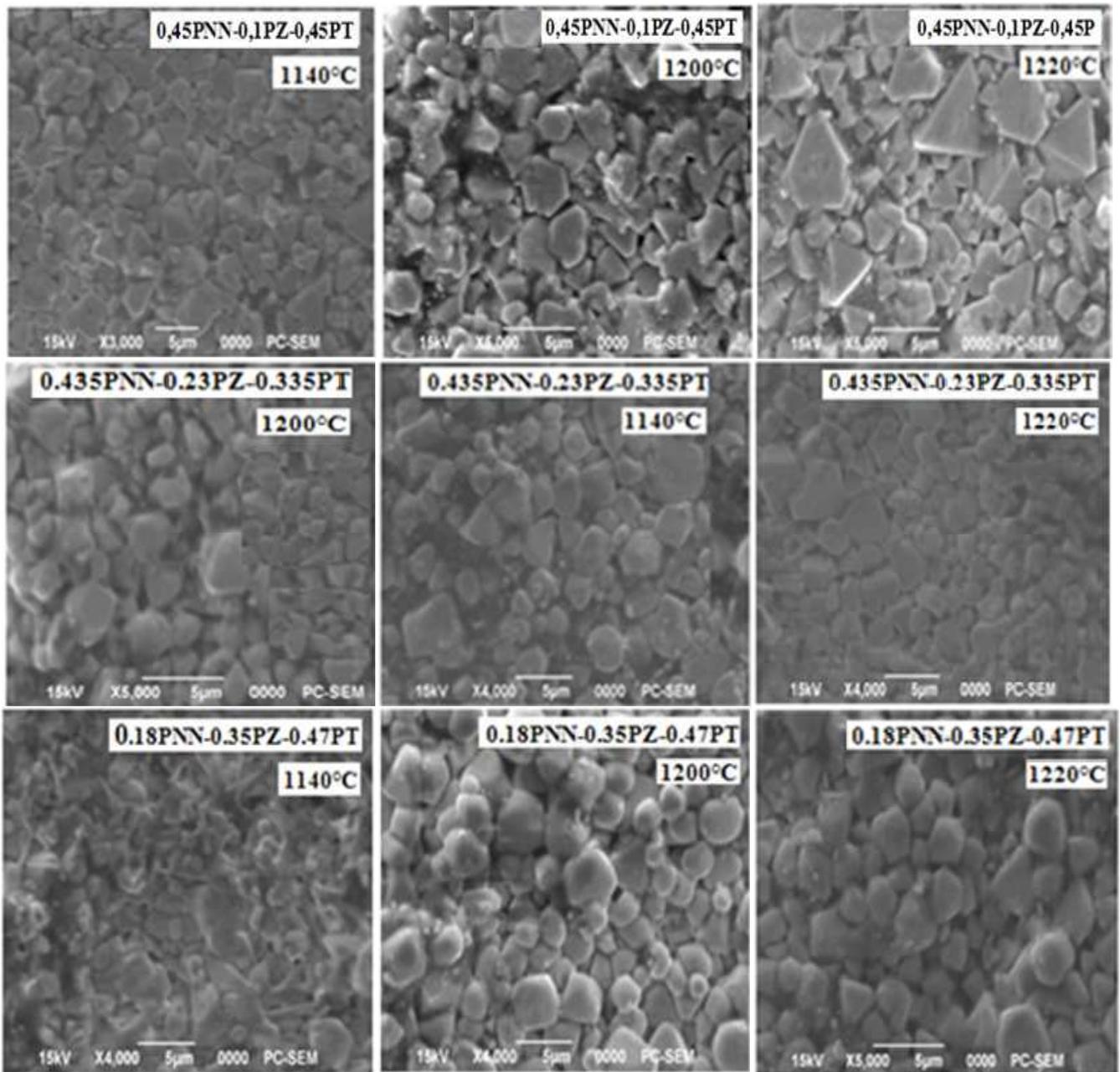
➤ **la 4^{ème} série d'échantillons (figure III.4d –série IV, x(Zr)=47%) :**

On observe que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de Ti jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0,08 à Ti = 48% (échantillon I) frittés à 1200 °C.

III.3.1.3. Taille des grains

Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) apporte des informations sur le frome et la taille des grains après le frittage. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires. L'uniforme des grains est évalué d'après les photos prises au microscope électronique à balayage JSM6400(JEOL) [15]. La figures III.5 présente également les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour Les quatre échantillons (b, e, i, l) frittés à différentes températures de frittage.



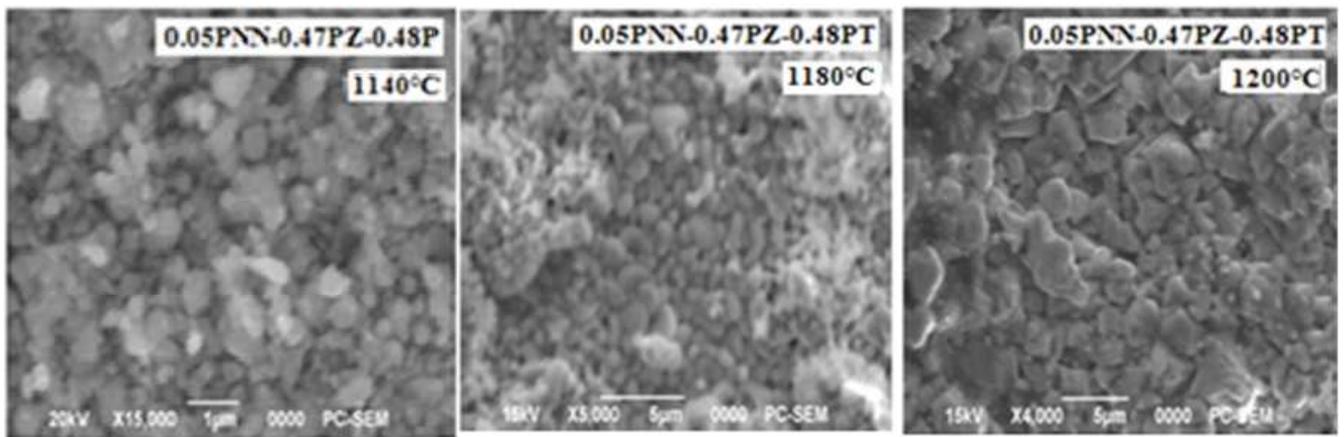


Figure III.5 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour Les quatre échantillons frittés à différentes températures de frittage.

Pour l'ensemble des échantillons de la figure III.5, la taille des grains augmente avec l'augmentation du taux de rapport Zr /Ti et de la température de frittage.

La répartition des grains est homogène sur la totalité de la surface des échantillons sauf l'échantillon b (0,45PNNb1-0,1PZ-0,45PT) fritté à 1220 °C, montre la présence des traces de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale, même observation pour l'échantillon e [18].

Pour les deux compositions i et l, on observe une augmentation de taille des grains avec l'augmentation de la température de frittage. La répartition des grains est uniforme sur la totalité de la surface de ces deux échantillons.

La composition la plus dense est moins poreuse à la température optimale (1200 °C) par rapport aux autres échantillons. Il est important de noter, que pour ces deux échantillons, qu'aucune phase parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les photos de la microscopie électronique à balayage (MEB).

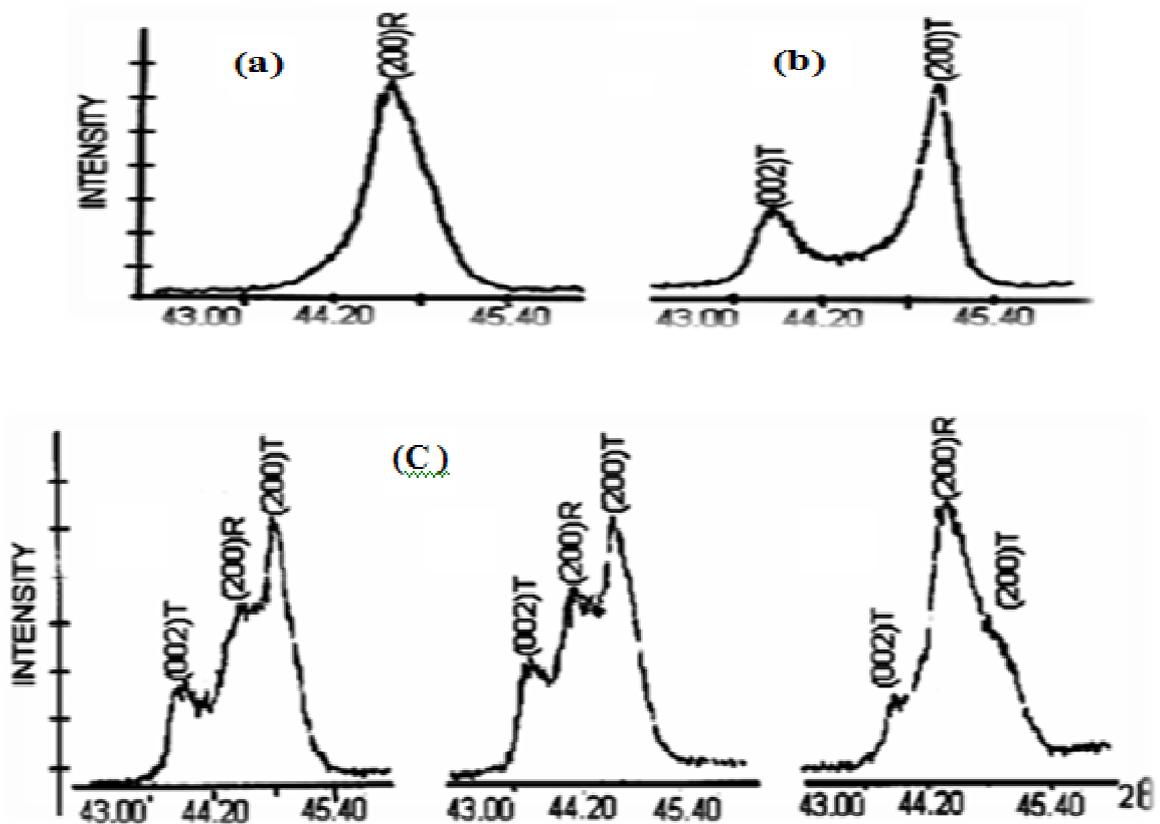
III.3.2. Etude structurale des PNN-PZ-PT

a. Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau de céramique de type PZT contenant des dopants (des oxydes) : tel que l'oxyde de Néodymium (Nd_2O_3), l'oxyde de Niobium (Nb_2O_5), nous avons entrepris une étude par la méthode d'addition géométrique.

Au dessous de température de Curie, la structure de la céramique de type PZT se présente sous la forme de deux phases ferroélectrique, l'une rhomboédrique (R) riche en Zirconium(Zr). Dans cette structure (R) la raie(200) reste inchangée figure III.7a [19].

L'autre phase est tétragonale (T) riche en Titane (Ti) son spectre caractérisée est celui de la figure III.7b où la raie (200)R se dédouble en deux raies (200) et (002).



**Figure III.7 : Spectres de diffraction typiques des phases: a- rhomboédrique(R),
b- tétragonale (T) c- la coexistence de la phase (T+ R).**

La coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par la superposition des raies de diffraction des deux phases se distinguent par les réflexions $(002)_T$, $(200)_T$ et $(200)_R$ (figure III.7c) [20,21].

Il n'est pas toujours faciles de détectée la phase (T+R) car les raies se chevauchent et se présentent sous forme d'une seule raie large. Cela est du à la différence entre les valeurs des paramètres des deux réseaux tétragonale (a_T et c_T) et rhomboédrique (a_R et a_R) de la structure pérovskite.

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique est claire dans la région angulaire $43^\circ < 2\theta < 47^\circ$ correspondant au triplement des raies $(002)_T$, $(002)_R$ et $(200)_T$.

D'autres auteurs ont constaté aussi qu'on peut détecter la coexistence des phases T et R dans la région $37^\circ < 2\theta < 40^\circ$ qui correspond au triplement des raies $(111)_R$ et $(111)_T$.

L'analyse rigoureuse des spectres de RX de la phase tétragonale et de la phase rhomboédrique, à montré que la coexistence des phases T et R n'est pas comprise dans une telle ou telle région du spectre, mais cette coexistence peut être détectée dans plusieurs régions du spectre.

Le tableau III.2 ci-dessous résume les régions en 2θ 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.

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

La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de (PNN-PZ-PT) est effectuée à l'ambiante. Afin de mettre en évidence la structure des phases dans les céramiques frittées à 1140°C , 1180°C , 1200°C et 1220°C on a utilisé le diffractomètre verticale (Siemens-D8 et X pert Graphics) dont le Mono chromateur-graphite de ce dernier utilise les radiations K_α du cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ qui semble suffisant pour l'identification des différentes phases. Il est connu qu'à haute température optimale où la densité de la composition est maximale, la coexistence des phases (T+R) est stable.

Nos résultats ont été limités à une température de frittage 1200°C . Les résultats des rayons X pour les différents échantillons sont illustrés sur la figure III.8 (a, b) et par le tableau III.3.

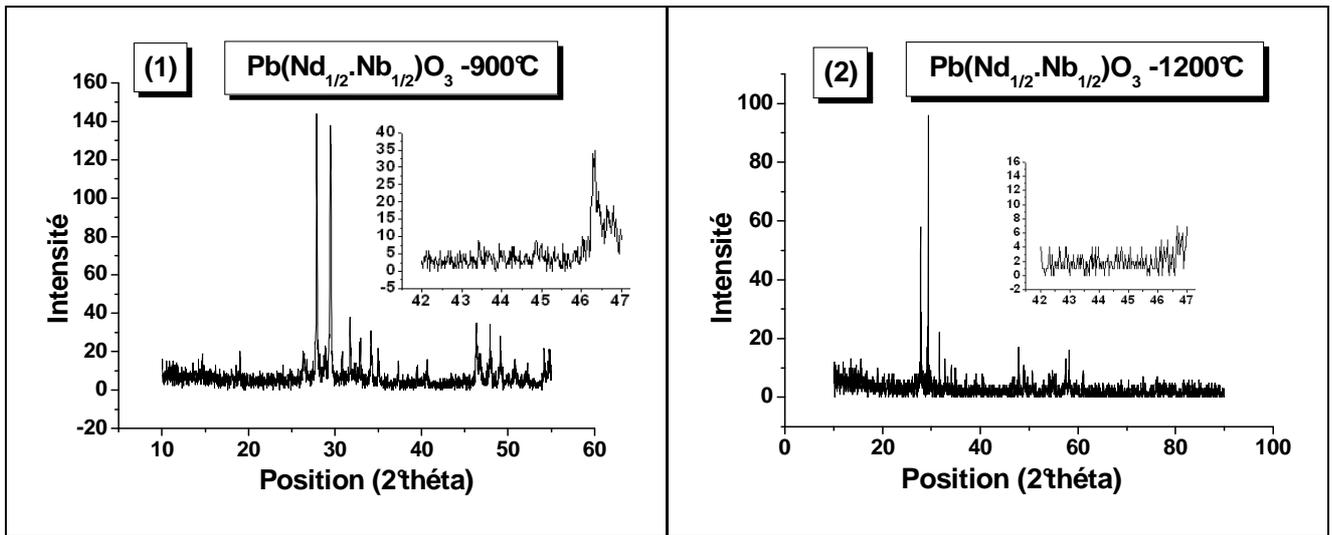
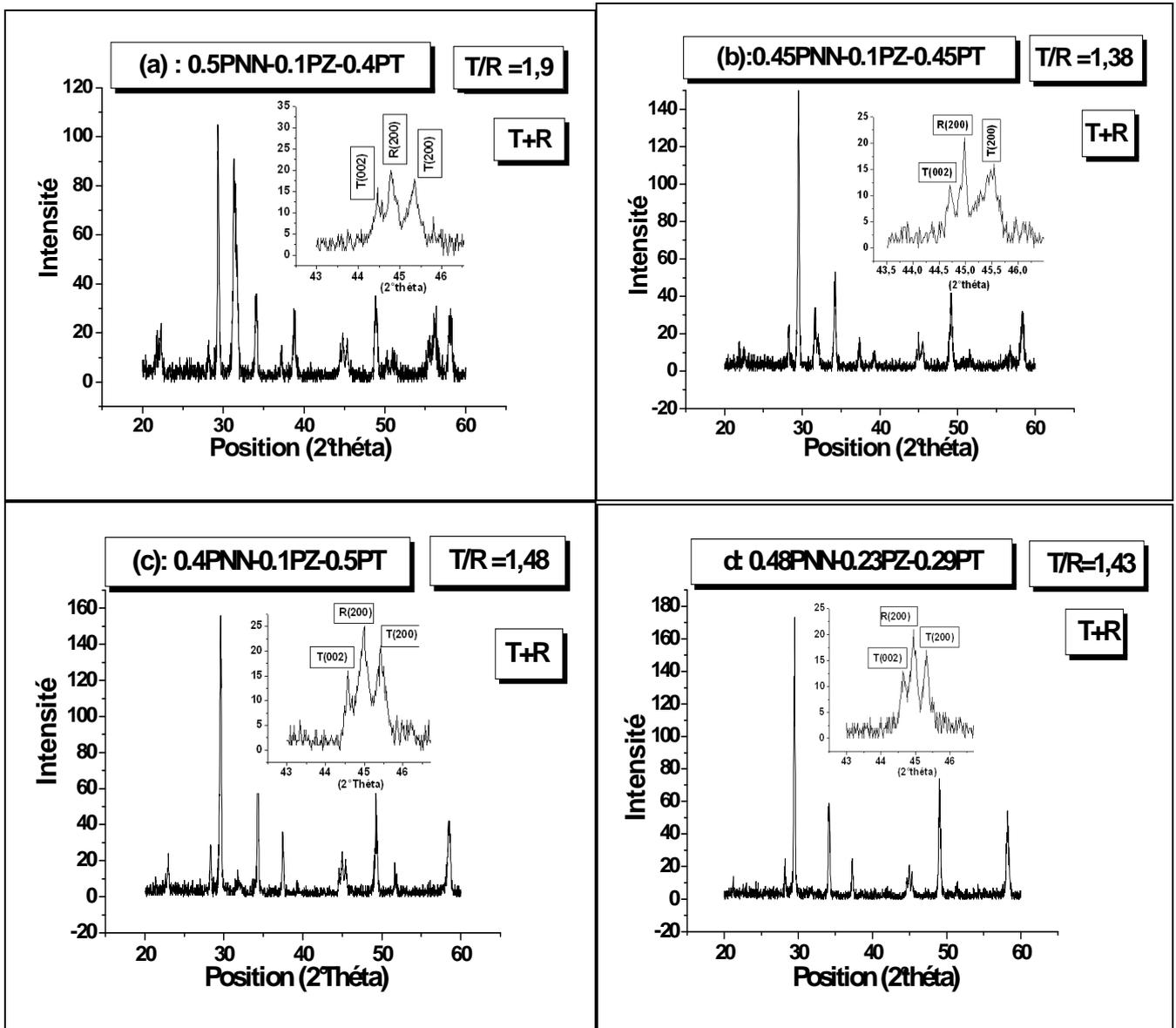
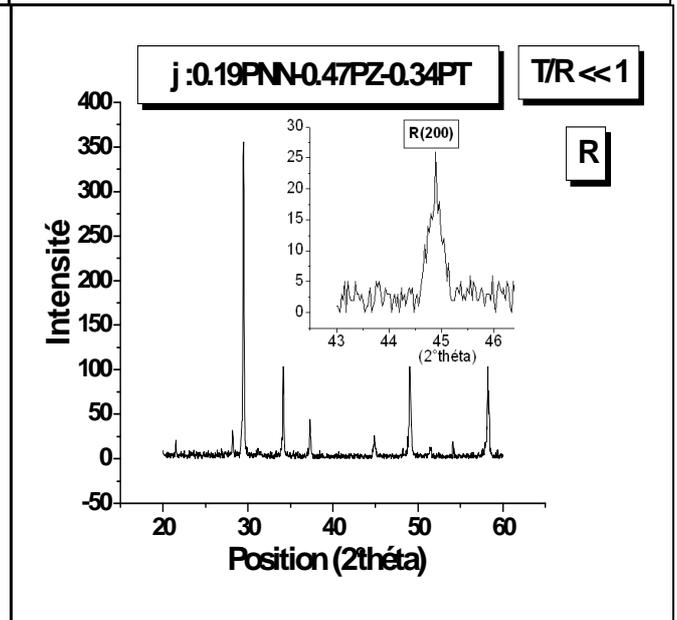
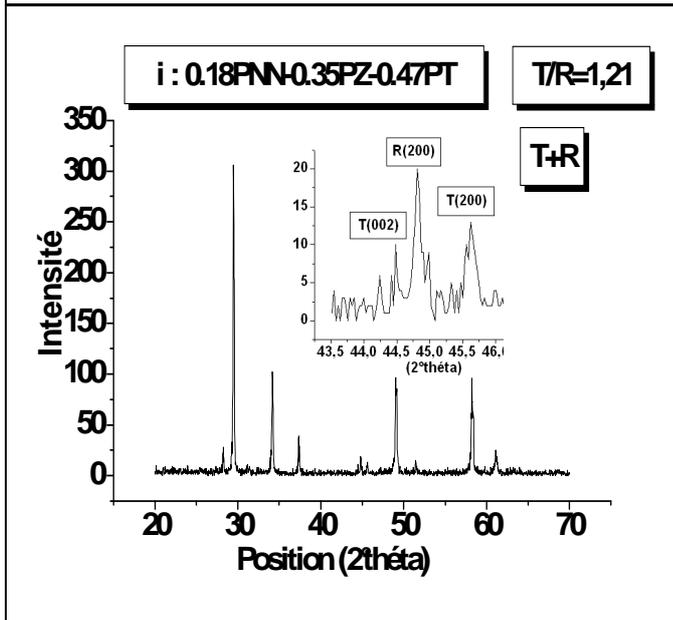
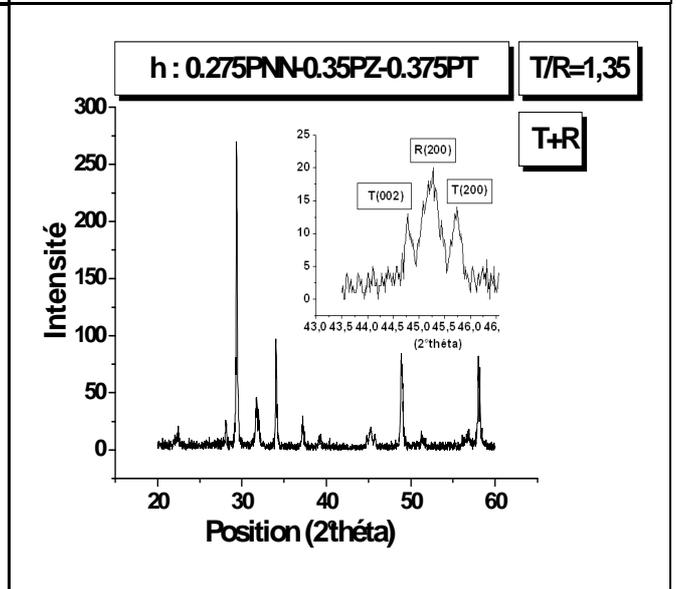
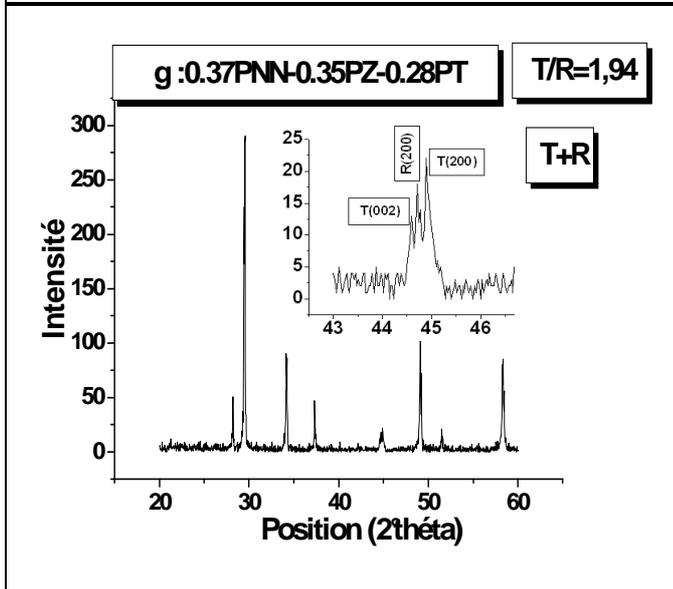
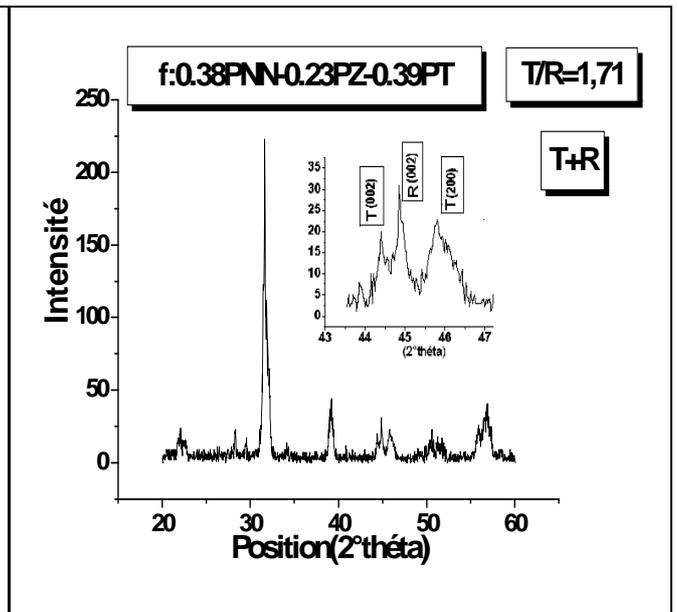
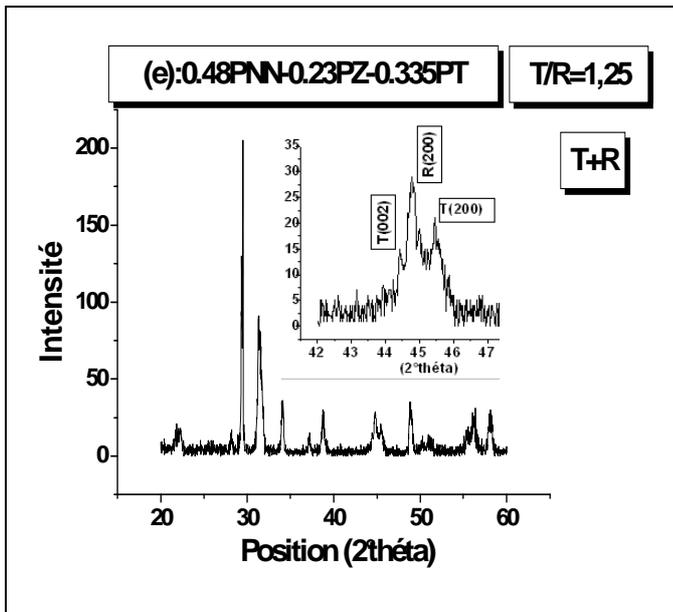


Figure III.8a : Spectres DRX de la composition PNN frittée : (1)- à 900°C, (2)- à 1200°C.





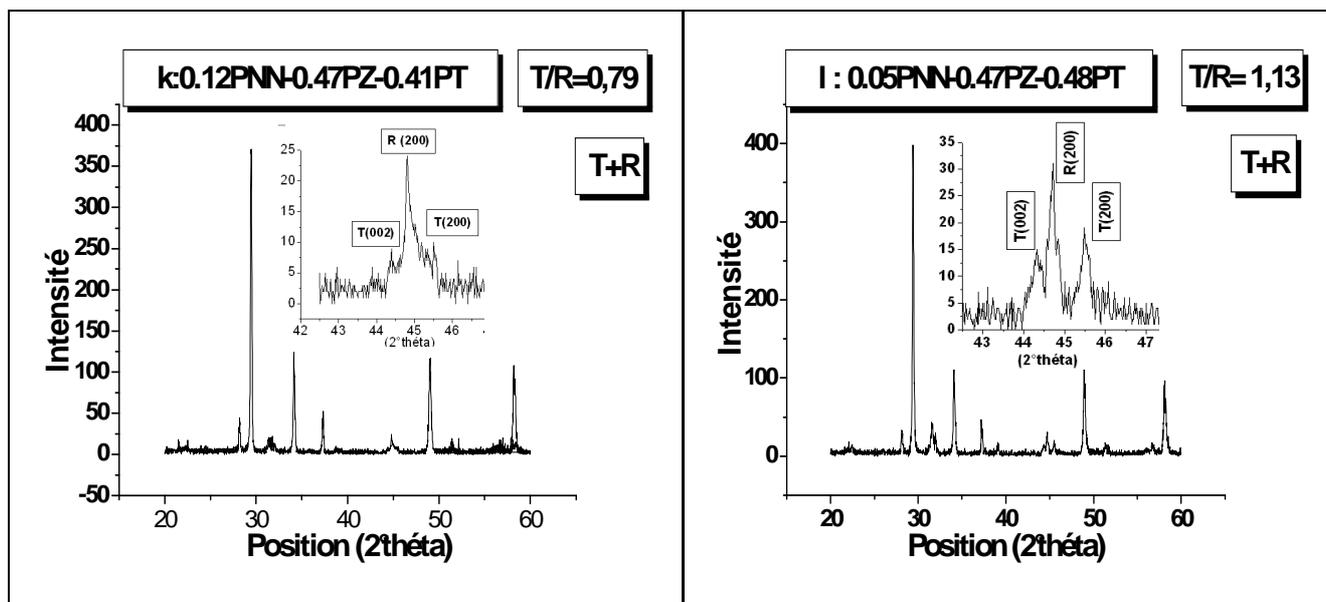


Figure III.8b: Diagrammes de rayons X de la solution solide (PNN-PZ-PT) frittée à 1200 °C.

Tableau III.3 : Nature des phases cristallographiques à 1200 °C.

Concentration de Zr(x)	Echantillons	Concentration de Ti (y)	Nature des phases	T / R
0,1	a	0,4	T+R	1,9
	b	0,45	T+R	1,38
	c	0,5	T+R	1,48
0,23	d	0,29	T+R	1,43
	e	0,335	T+R	1,25
	f	0,38	T+R	1,71
0,35	g	0,28	T+R	1,94
	h	0,375	T+R	1,35
	i	0,47	T+R	1,21
0,47	j	0,34	R	<< 1
	k	0,41	T+R	0,79
	l	0,48	T+R	1,13

Pour déterminer la frontière morphotropique (FMP) de la coexistence des deux phases (T+R) du système ternaire : PNN-PZ-PT, on utilise la diffraction de RX, qui a été effectuée sur toutes les compositions.

Le rapport des deux phases tétragonale et rhomboédrique à été déterminé par la fonction de Gauss :

$$T/R = [IT (002) + IT (200) / IR (200)] \quad \text{III.1}$$

Où :

IR (200): représente l'intensité du pic (200) R de la phase rhomboédrique.

IT (002) et IT (200): représente l'intensité des pics (002) T et (200) T de la phase tétragonale.

D'après les figures III.8b, le rapport des deux phases (T/R) diminue avec l'augmentation du taux de Ti.

A partir des résultats de la figure III.8b et le tableau III.4, on constate qu'il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour l'ensemble des échantillons sauf l'échantillon j qui se cristallise dans la phase rhomboédrique.

On note aussi la présence d'une phase parasite indésirable (pyrochlore), détectée pour les différents échantillons frittés à 1140, 1180, 1200 et 1220 °C.

Cette phase est identifiée par des pics qui apparaissent dans le domaine où 2θ comprise entre : 28.6 – 29.4 et 58-59.2.

La figure III.8a présente l'analyse de RX de la composition $Pb(Nd_{1/2}, Nb_{1/2})O_3$ (PNN). En remarque d'après cette figure que l'intensité des pics de la phase pyrochlore est maximale. Les compositions de la solution PNN-PZ-PT étudiée montre que la phase pyrochlore diminue avec l'abaissement du taux de PNN et l'augmentation du taux de $PbTiO_3$ (PT).

Durant le cycle de frittage le taux de la phase pyrochlore de chaque échantillon est augmenté légèrement, cette augmentation due à l'évaporation de PbO .

b. Evolution des paramètres de maille des PNN-PZ-PT

➤ Evolution des paramètres de la maille en fonction de la température de frittage

Comme tenu de l'intérêt que nous portons au changement des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudiés l'influence de la température de frittage sur les paramètres de la maille de l'échantillon l (47/48/05) près de la frontière morphotropique de phase.

La figure III.9 montre une illustration de l'évolution des paramètres de la maille (a_R , a_T et c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction de la température de frittage.

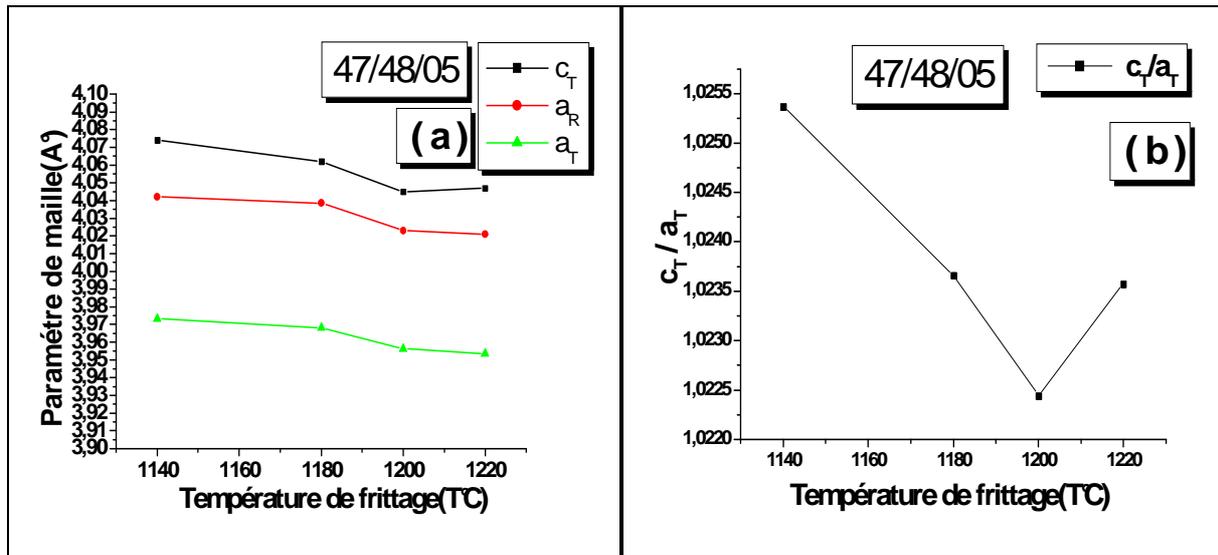


Figure III.9 : Evolution de des paramètres de maille et le rapport de distorsion en fonction de la température de frittage pour l'échantillon l (47/48/05).

Les résultats obtenus à partir de la figure III.9, montre que les trois paramètres de maille a_R , a_T et c_T sont variés d'une façon légère. À la température 1200 °C la structure de PNN-PZ-PT est stable, cette stabilité est reliée à la diminution du rapport de distorsion c_T/a_T .

➤ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

La figure III.10, montrent l'évolution des paramètres de maille de la solution solide PNN-PZ-PT pour les quatre échantillons (b, e, i, l) frittés la température 1200 °C en fonction de la composition (Zr)

. On constate que les paramètres sont sensibles à la variation de la composition, la distorsion de la structure pérovskite (c_T/a_T) diminue lorsque le taux de Zr croit. La phase tétragonale montre que les paramètres (a_T et c_T) augmentent avec l'augmentation du taux de Zr et le paramètre a_R de la phase rhomboédrique diminue avec l'augmentation du taux de Zr.

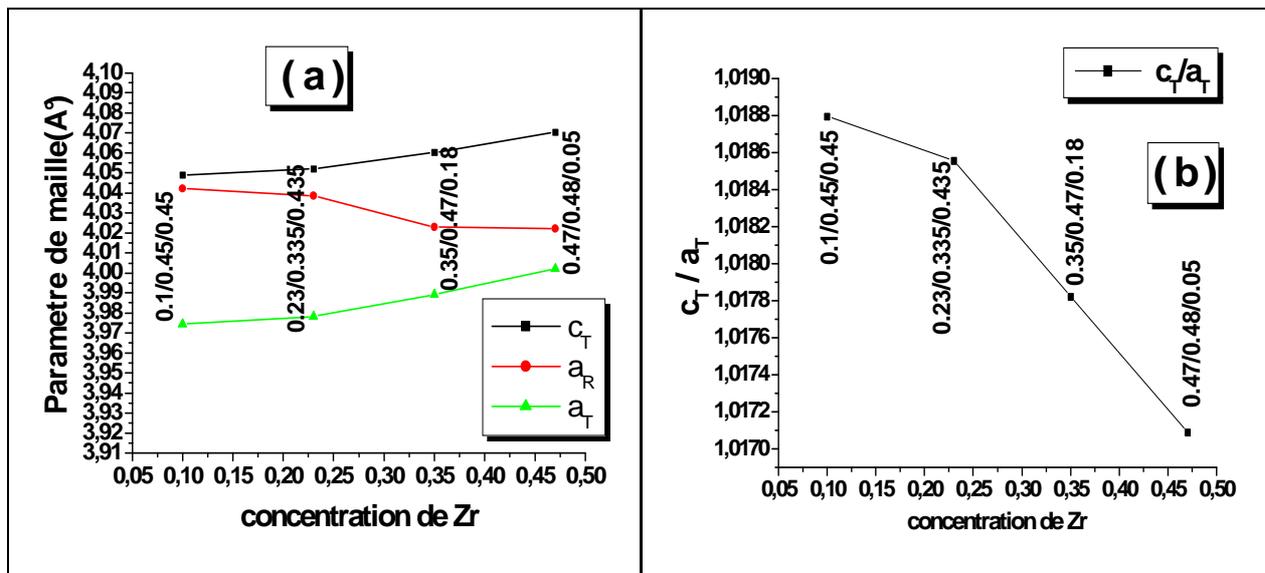


Figure III.10: Evolution de des paramètres de maille et le rapport de distorsion en fonction de la composition (Zr) pour les quatre échantillons (b, e, i et l).

III.3.3. Etude des propriétés diélectriques

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

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (0-1220 °C) avec une vitesse de chauffage 2 °C / min et à une fréquence de 1KHz.

III.3.3.1. La constante diélectrique (ϵ_r)

➤ Evolution de ϵ_r 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.11a.

On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1200°C pour l'échantillon 1 (47/48/05) de la section2.

➤ Evolution de ϵ_r en fonction de la composition

La figure III.11b donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la composition pour l'ensemble des échantillons à 1kHz comme fréquence de mesure.

On constate que l'introduction de 5% d'un mélange de (Nd^{3+} , Nb^{5+}) augmente la permittivité diélectrique jusqu'à une valeur de 4187,01, par contre l'introduction de 45% du même mélange fait abaisser la valeur de la permittivité diélectrique (ϵ_r) jusqu'à 1227,56 à la même température de frittage (1200 °C).

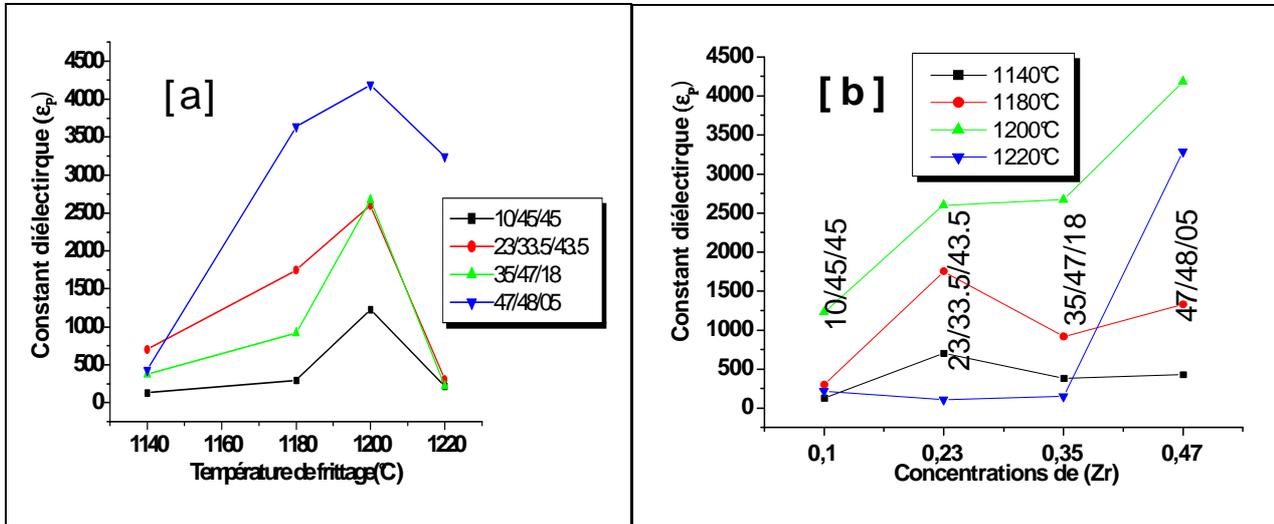


Figure III.11 : Evolution de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de :
a- la température de frittage b- la composition.

➤ Evolution de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température

Les mesures de la variation de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température sont réalisées pour les échantillons (b, e, i, l) frittés à différentes températures (1140, 1180, 1200 et 1220°C). La figure III.12 (a, b, c, d) donne l'évolution de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température à la fréquence de mesure de 1 KHz.

La constante diélectrique augmente continuellement en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures. Les échantillons frittés à 1140, 1180, 1200 et 1220 °C ne possèdent pas un point de Curie dans une gamme de température comprise entre (40 – 400 °C) [22-24], tandis que les échantillons frittés à 1200 °C passent par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. En dessous de la température de Curie, 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.

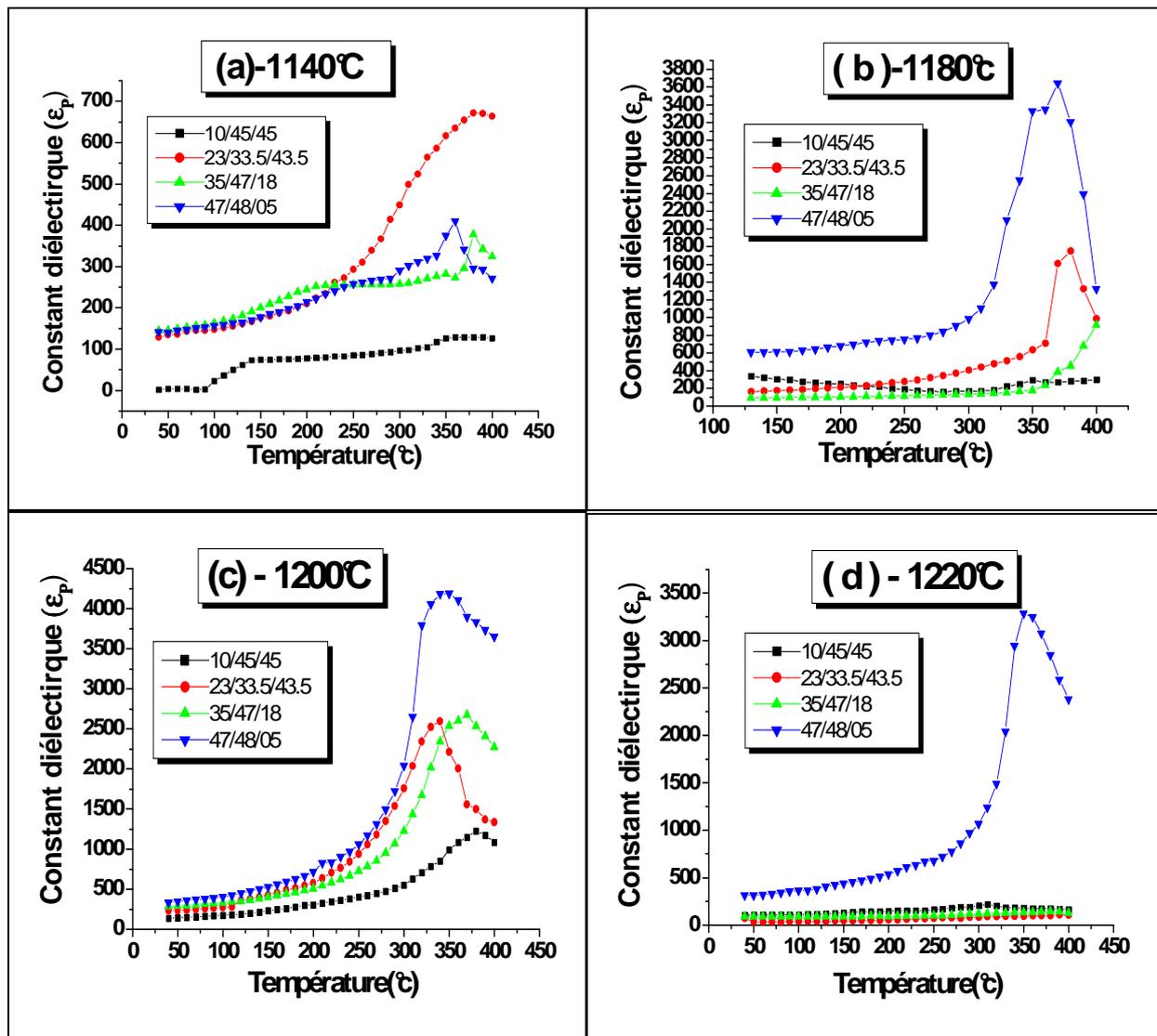


Figure III.12 : Variation de la permittivité diélectrique (ϵ_p) en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) – 1140 $^{\circ}\text{C}$, b) – 1180 $^{\circ}\text{C}$, c)- 1200 $^{\circ}\text{C}$, d) -1220 $^{\circ}\text{C}$.

Ainsi les ions Ti^{4+} , Zr^{4+} , 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 la température de curie (T_c). Ces évolutions de la polarisation avec (T_c) permettent d'expliquer la valeur de (ϵ_r) à cette température.

La température de transition (curie) 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 température de frittage (a) et en fonction du taux de Zr (b). La figure III.13c donne l'évolution la constante diélectrique en fonction de la température de Curie.

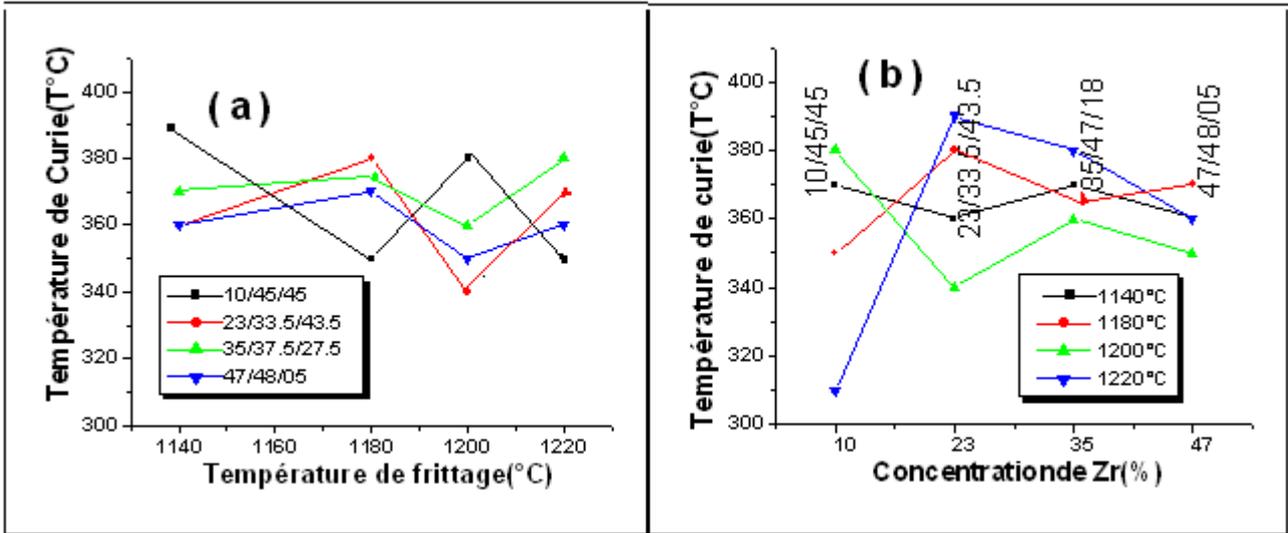


Figure III .13 : Evolution de la température de Curie en fonction de :
a)- la température de frittage b)- la concentration.

On constate qu’aux différentes températures de frittages, les températures de curie des deux compositions près de la FMP et frittées à la température de frittage 1200 °C sont différentes de 360 °C pour l’échantillon i (35/47/18) et 350 °C pour l’échantillon l (47/48/05).

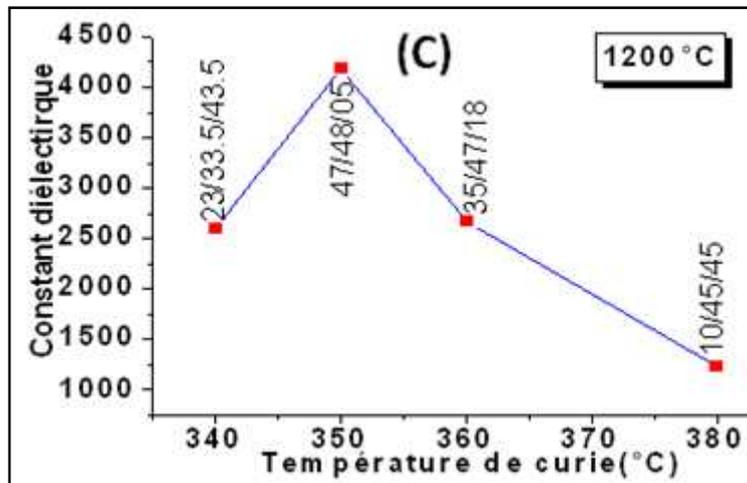


Figure III .13c: Evolution de la permittivité diélectrique (ε_r) en fonction de la température de Curie.

➤ **Evolution de la permittivité diélectrique (ε_r) en fonction de la fréquence**

Les courbes (ε_r = f(F)) de la (Figure III.14) présente l’évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour l’ensemble des échantillons frittés à différentes températures (1140, 1180, 1200 et 1220 °C), on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures, la permittivité diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l’ensemble des échantillons.

Certains auteurs expliquent la valeur maximale du constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles à haute fréquence par l'existence des différents types de polarisations

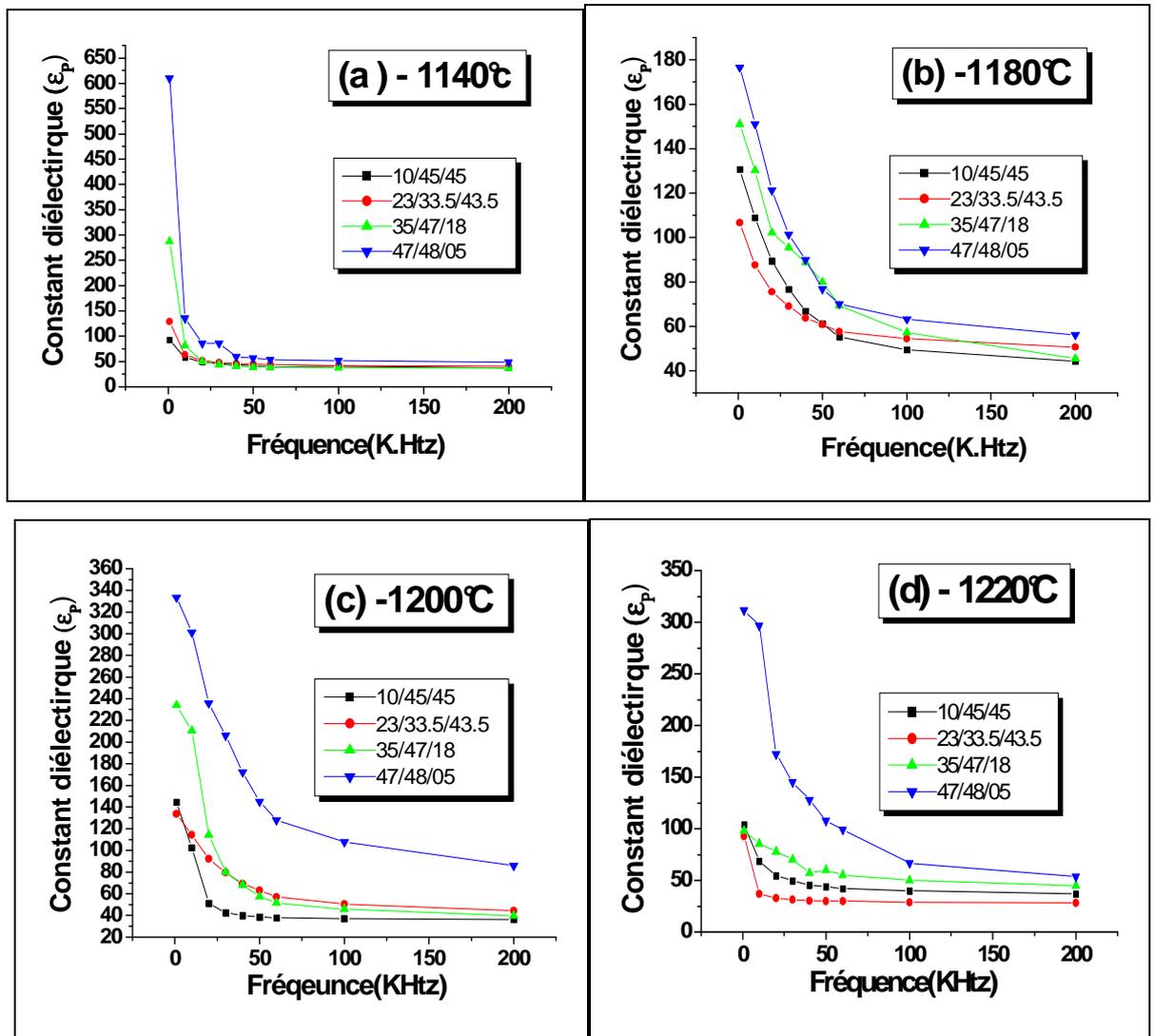


Figure III.14 : Variation de la permittivité diélectrique(ϵ_r) en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage (a-1140 , b-1180 , c-1200 , d-1220 C).

III.3.3.2. Facteur de dissipation (perte diélectrique $\text{tg}(\delta)$)

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

➤ Evolution de la $\text{tg } \delta$ 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.15 (a, b , c , d) présentent la variation

du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les échantillons frittés aux différentes températures (1140, 1180, 1200 et 1220 °C) et à une fréquence de mesure de 1 KHz .

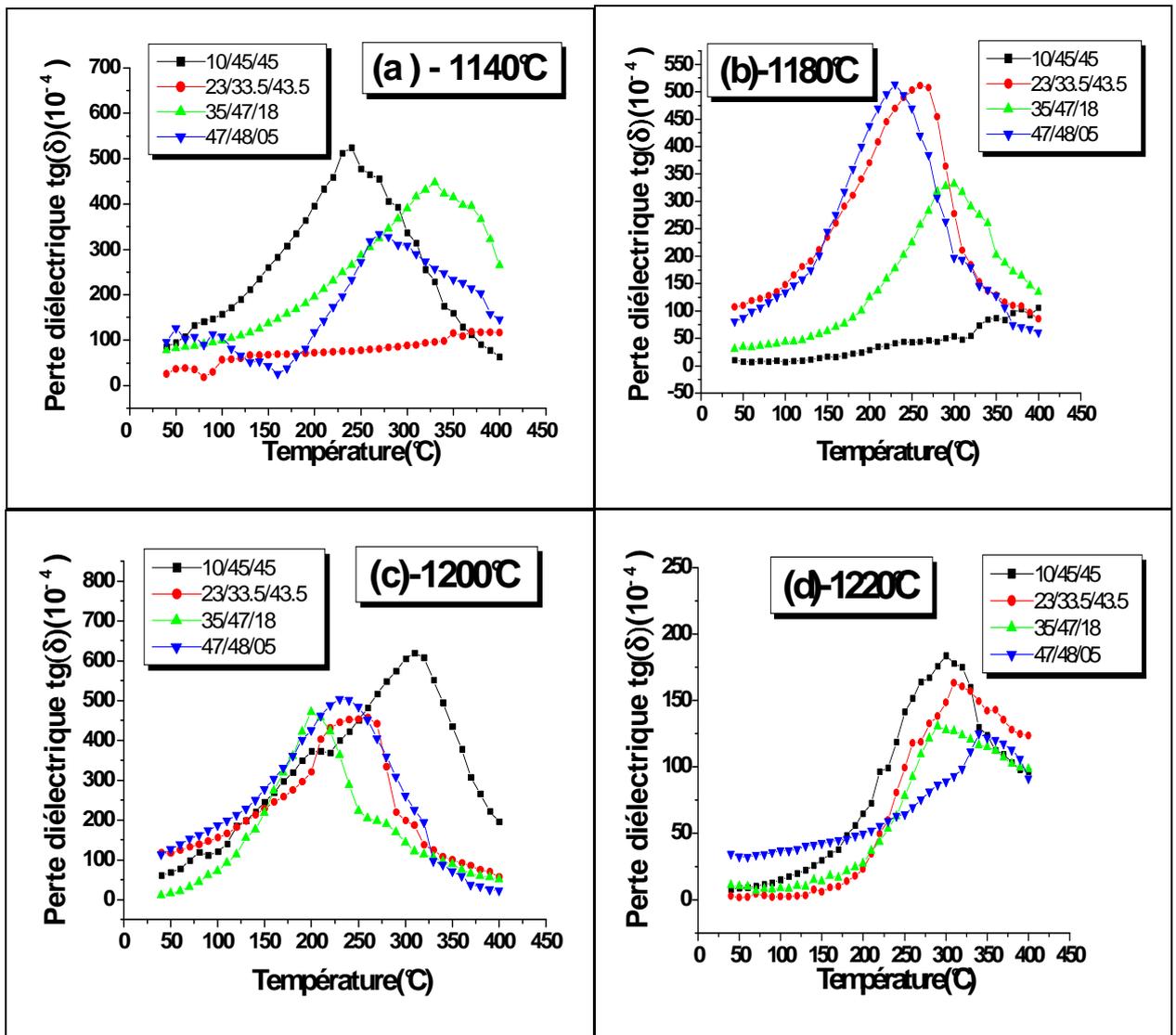


Figure III.15 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour les échantillons frittés à : (a -1140 °C , b -1180 °C , c-1220 °C , d- 1220 °C.

Les courbes donnent les évolutions de la $tg(\delta)$ gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase ferroélectrique-para électrique (F-P) se traduit sur ces courbes par une variation plus au moins brutale des pertes diélectriques.

L'angle des perte croit avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de Curie, qui traduit un maximum de perte 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 des domaines [27,28].

➤ Evolution de la $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température de frittage

La figure III .16 représente la variation de l'angle de perte $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température de frittage des échantillons (b, e, h, l).

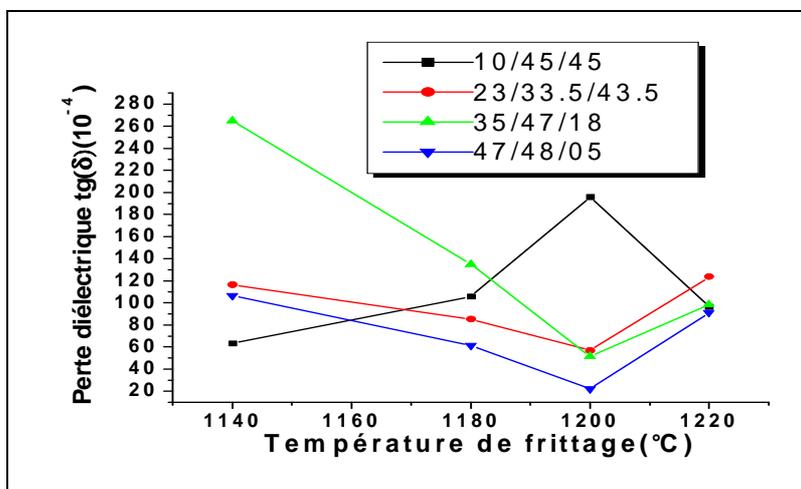


Figure III .16 : Variation de l'angle de perte $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température de frittage.

On constate que l'angle de perte $\text{tg}(\delta)$ décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1200 °C pour l'ensemble des échantillons. Ceci confirme une fois de plus que la température de frittage à 1200 °C est la température optimale ou la céramique est plus dense.

➤ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la composition

La figure III.17 représente l'évolution des pertes diélectriques en fonction du taux de Zr pour les échantillons (b, e, h, l). On note une diminution de l'angle de perte diélectrique pour l'échantillon e fritté à 1200 °C au fur à mesure que le taux de Zr diminue, puis une augmentation avec l'augmentation de la température de frittage à 1220 °C.

Les pertes diélectriques peuvent atteindre une valeur minimale, au voisinage de la frontière morphotrope de phase de $22,16 \cdot 10^{-4}$ pour l'échantillon l (47/48/05) et de $51,76 \cdot 10^{-4}$ pour l'échantillon i (35/47/18) à la même température de frittage (1200 °C). Cette différence de comportement (perte diélectrique) observée entre les échantillons, il nous faut revenir aux caractéristiques morphologiques de la composition (structure, densité, porosité...etc) puisque ceux-ci vont conditionner leur comportement diélectrique.

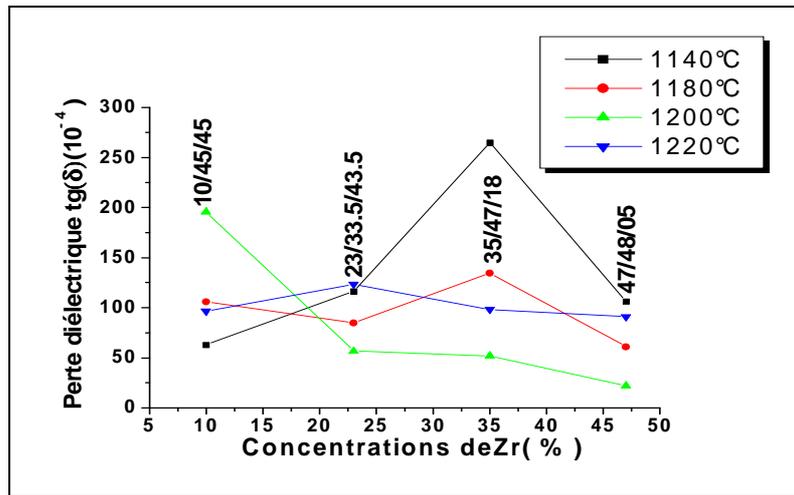
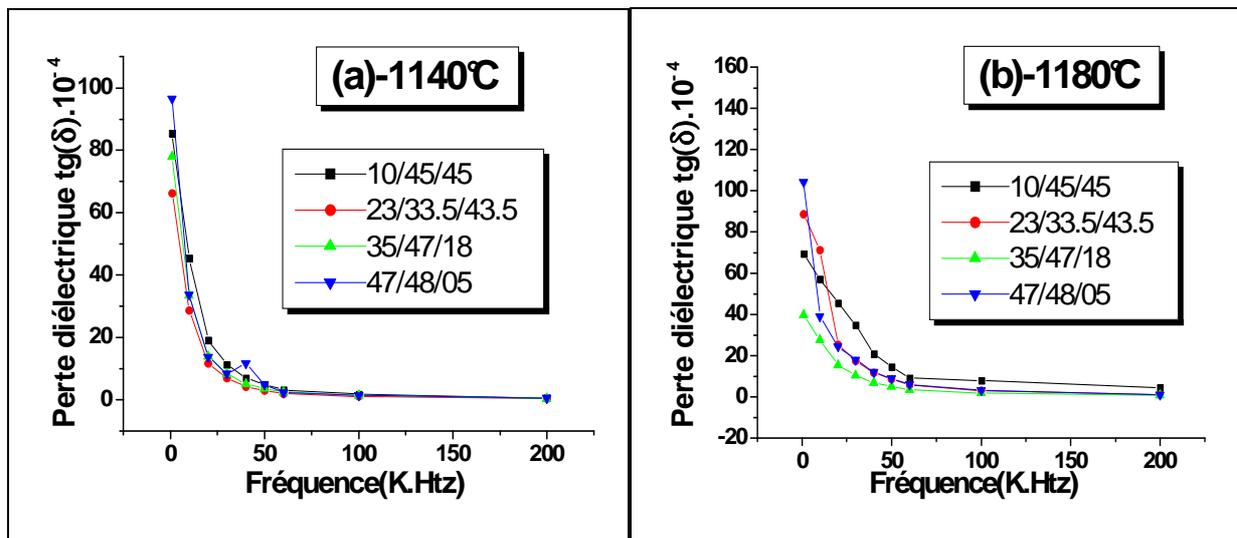


Figure III.17 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr.

➤ Evolution de la $tg(\delta)$ en fonction de la fréquence

L'évolution du facteur de dissipation $tg(\delta)$ de l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage est illustrée par les courbes de la figure III.18 (a, b, c, d).

Sur ces figures, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normale pour les ferroélectriques en générale. Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences (de 1 à 100 kHz) les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à 200 kHz [29,30].



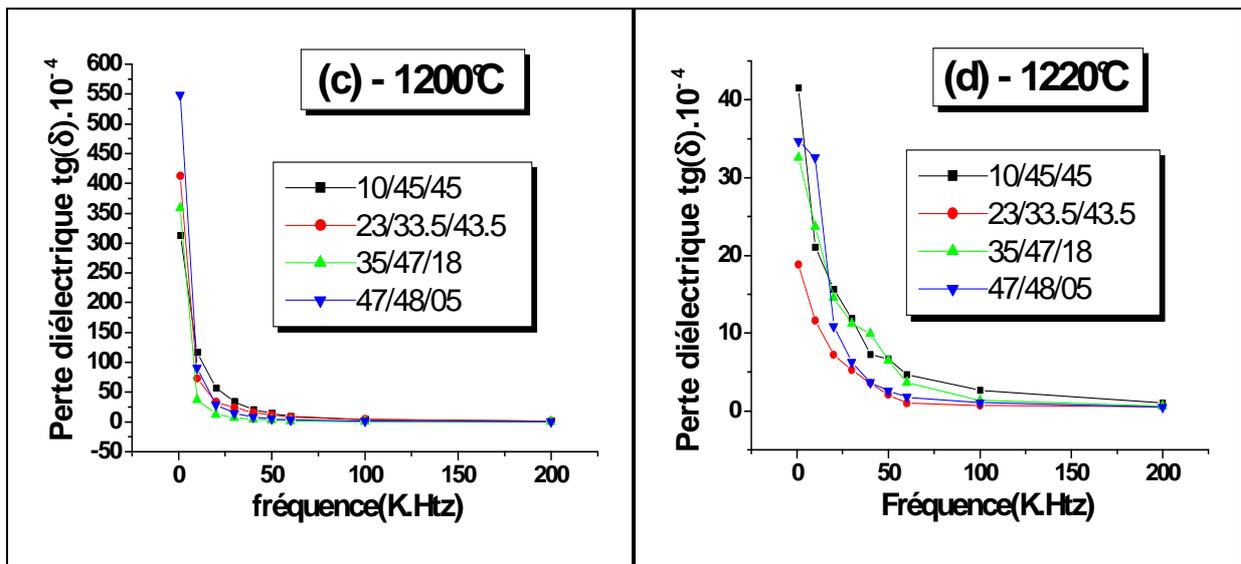


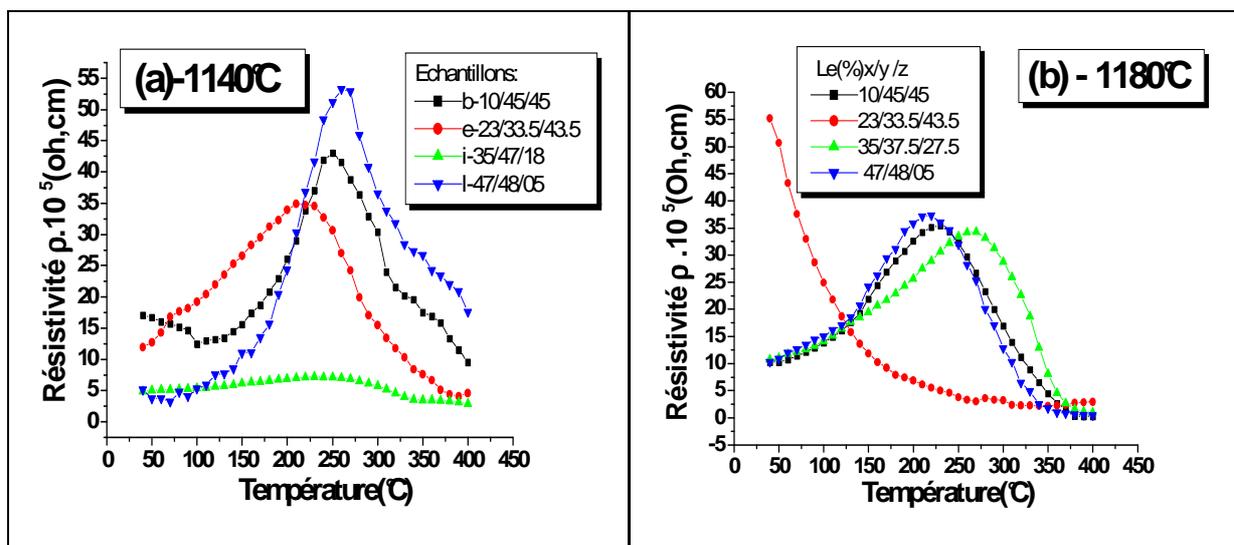
Figure III.18 : Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la fréquence pour les échantillons (b, e, h et l).

III.3.3.3. La résistivité (ρ) et La conductibilité électrique (γ)

➤ Etude (ρ) et la (γ) électrique en fonction de la température

L'étude de l'évolution de la résistivité (ρ) et de la conductibilité électrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures (1140, 1180, 1200 et 1220 °C) représentée sur la figure.III .19 et la figure III.20.

D'après les courbes $\rho = f(T)$, on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température.



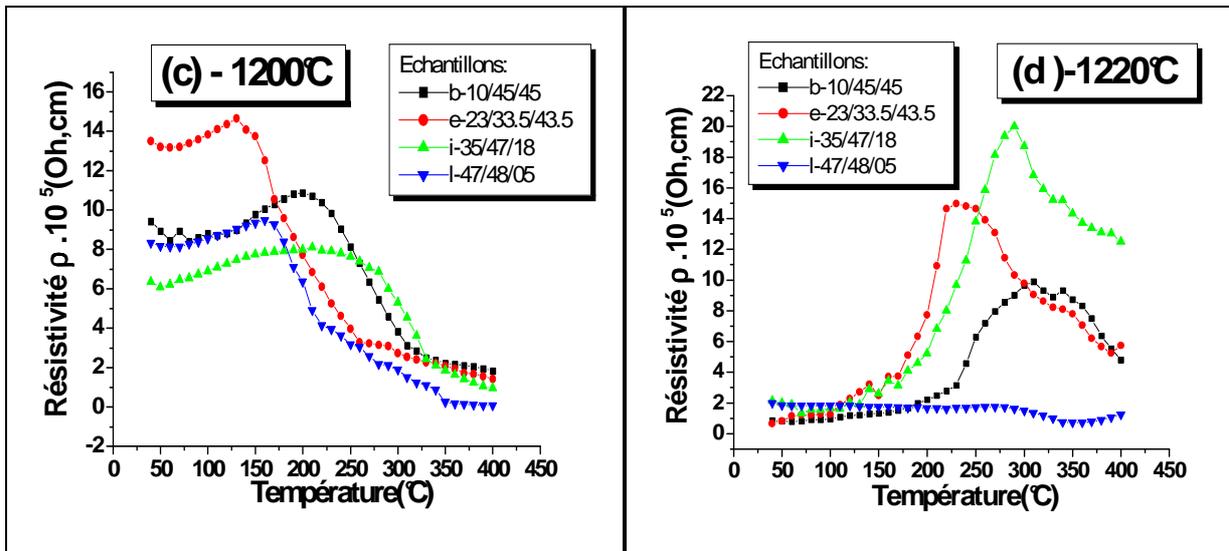
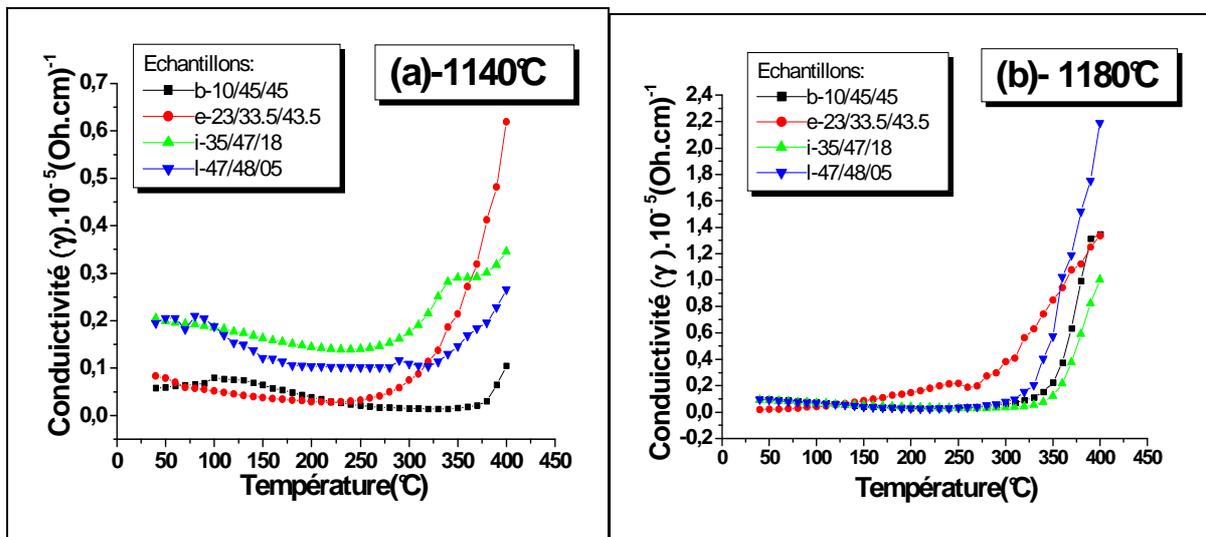


Figure III. 19: Variation de la résistivité électrique (ρ) en fonction de la température

Car à haute température l'énergie thermique entraîne la mobilité des ions, alors quelques liaisons ioniques ou covalentes sont rompues et par conséquent la résistance du matériau est affaiblie. Par exemple à la température de frittage 1200 °C la résistivité est évaluée de $6,36 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à 40 °C et de $0,96 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à 400°C pour échantillon i (35/47/18), pour échantillon l (47/48/05) à 40 °C $\rho = 8,342 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ et à 400°C $\rho = 0,08 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

La présence des dopants (Nd^{3+} , Nb^{5+}) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû au non stoechiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O).



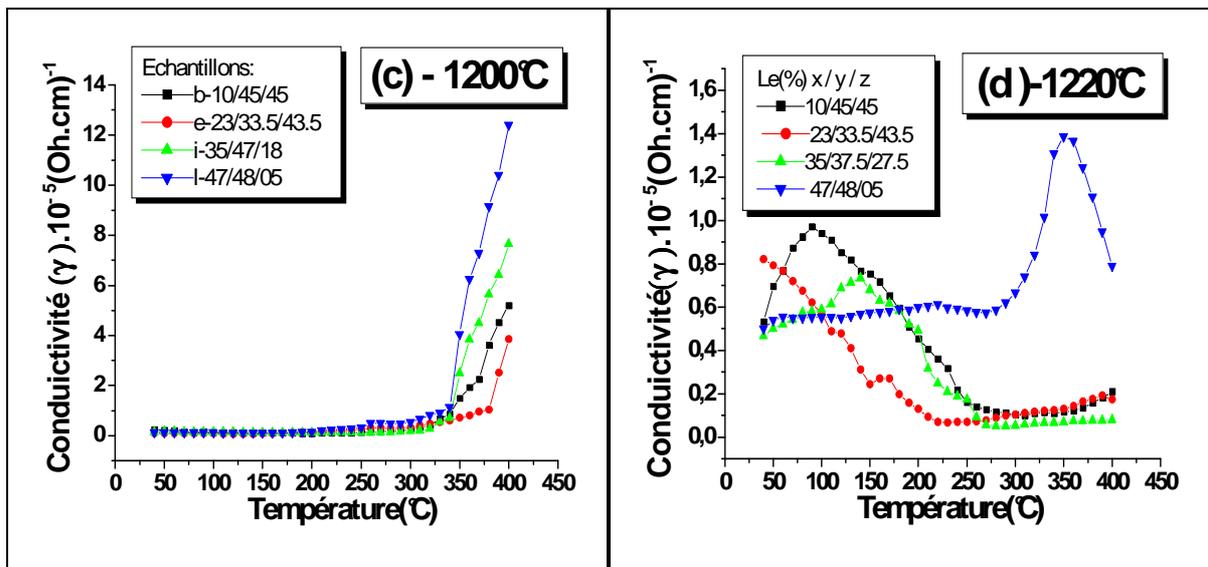


Figure III.20: Variation la conductibilité électrique en fonction de la température à différente température de frittage : a) -1140°C , b) -1180°C , c)- 1200°C , d)- 1220°C .

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.

➤ Etude de la résistivité électrique (ρ) en fonction de la température de frittage

La figure III .21 représente l'effet de la température de frittage sur la variation de la résistivité pour l'ensemble des échantillons(1140 , 1180 , 1200 et 1220°C). Ces courbes montrent une diminution de la résistivité en fonction de la température de frittage de 1140 à 1200°C , puis elle augmente à 1220°C .

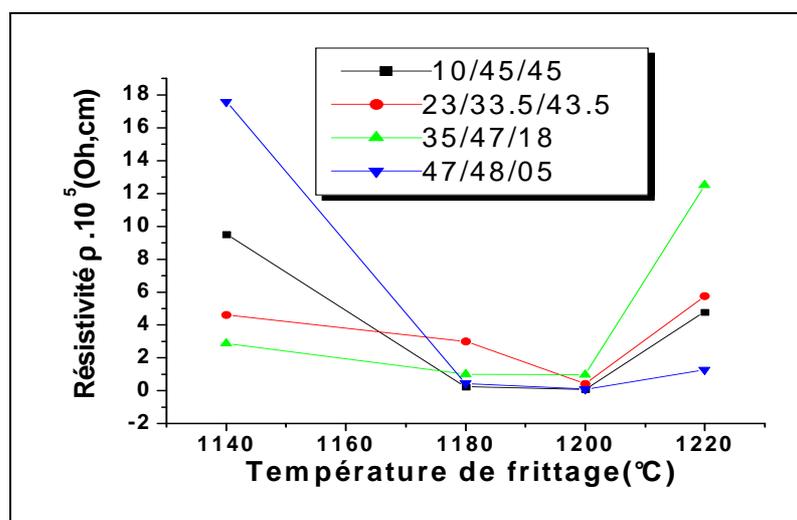


Figure III.21 : Variation de la résistivité électrique (ρ) en fonction de la température de frittage.

➤ Etude de la résistivité en fonction de la composition

La figure III.22 (a, b, e, l) représente la variation de la résistivité en fonction du taux de Zr pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures : a-1140 °C ,b-1180°C,c-1200 °C , d-1220 °C. Ces courbes montrent que la résistivité varie d'une façon aléatoire avec l'augmentation du taux de Zr.

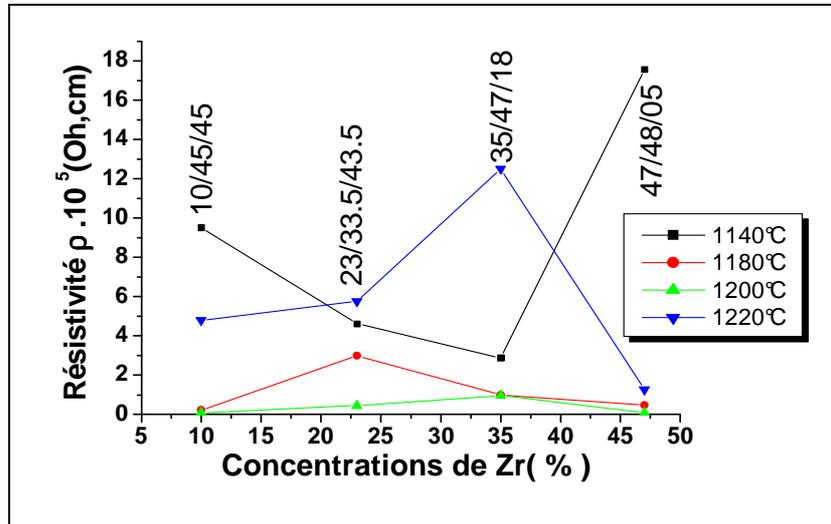


Figure III.22 : Variation de la résistivité (ρ) électrique en fonction de la composition.

III.3.3.4. La rigidité électrique

Les mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés aux différentes températures, par l'application d'une haute tension qui augmente progressivement de (0 - 6Kvolt) jusqu'à la tension de claquage. L'ensemble des résultats qui concernent la rigidité électrique des différents échantillons sont présentés dans le Tableau III.4.

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

Echantillons	La tension de claquage (kV/mm) $T_{\text{frittage}}=1140\text{ °C}$	La tension de claquage (kV/mm) $T_{\text{frittage}}=1180\text{ °C}$	La tension de claquage (kV/mm) $T_{\text{frittage}}=1200\text{ °C}$	La tension de claquage (kV/m) $T_{\text{frittage}}=1220\text{ °C}$
b-10/45/45	> 6	2,60	3,75	3,45
e-23/33,5/43,5	3,35	2,95	3,65	4,70
h-35/47/18	3 ,90	> 6	4,05	4,25
l- 47/48/05	3,5	3,65	4,85	5,2

III.3.4. Etude des propriétés piézoélectriques

A fin de confirmer les résultats obtenus par l'étude morphologique, l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés diélectriques, nous avons étudiés les propriétés piézoélectriques de céramiques PNN-PZ-PT (section 1 et section 2) pour les deux compositions i (35/47/18) et l (47/48/05) prés de la FMP.

Après vingt quatre heures de l'opération de la polarisation, les caractérisations des différents facteurs piézoélectriques ne sont réalisées qu'après polarisation des échantillons. Les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance-antirésonance pour une fréquence de mesure 1 kHz.

III.3.4.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire (K_p)

➤ Evolution de K_p en fonction de la température de frittage

L'évolution du K_p en fonction de la température de frittage concernant les deux échantillons i (35/47/18) et l (47/48/05) frittés à la même température 1200 °C est illustrée sur la figure III.23.

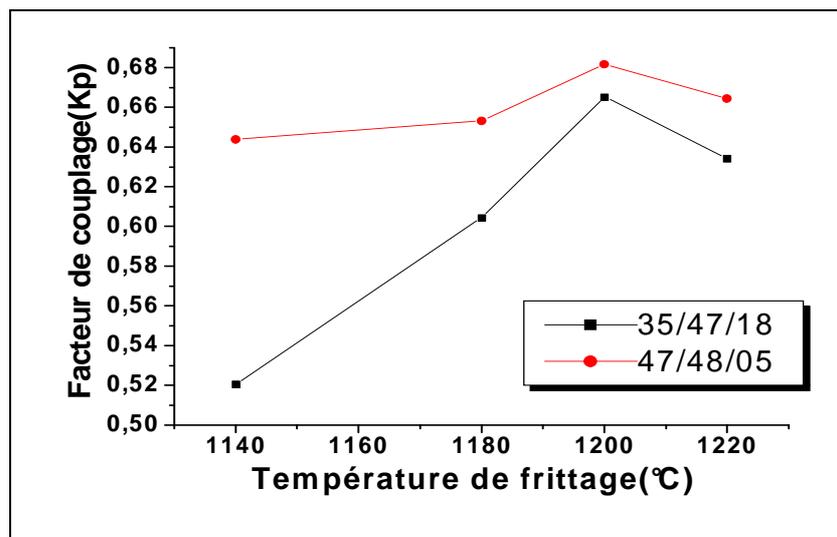


Figure III.23 : Variation de facteur de couplage K_p en fonction de la température de frittage.

On observe que le facteur (K_p) augmente avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint une valeur maximale de 0,68 pour l'échantillon l de la série IV et 0,66 pour échantillon i de la série III. On constate que la température 1200 °C est toujours la température de frittage optimale.

➤ Evolution de K_p en fonction de la composition

L'évolution de facteur de couplage (K_p) est très sensible à la variation de la composition.

La figure III.24 représente la variation de K_p en fonction de la composition pour l'ensemble des échantillons. Cette figure montre que le K_p atteint un maximum pour les deux compositions i (35/47/18) et l (47/48/05) près de la phase morphotropique (FMP).

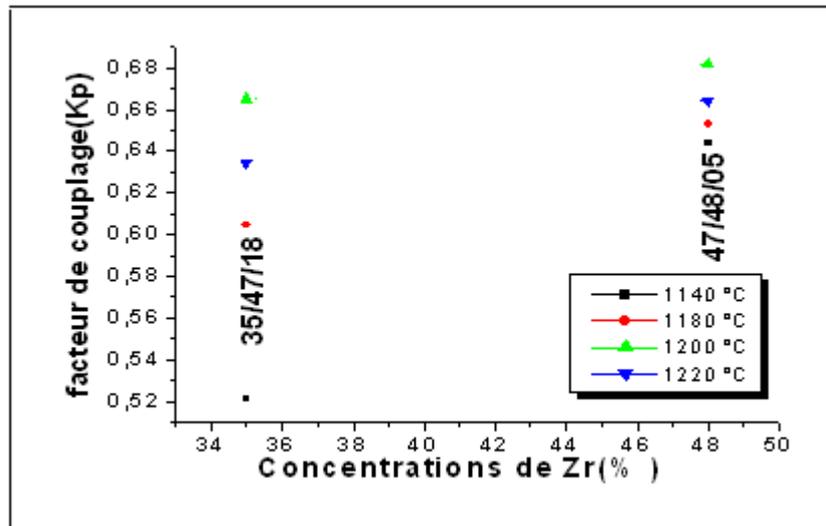


Figure III.24 : Variation du facteur de couplage K_p en fonction de la composition.

L'activité piézoélectrique peut être expliquée par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée (14 directions de Ps) relative à l'existence des deux structures rhomboédriques (8 directions de Ps) et tétragonale (6 directions de Ps) [17] et d'après 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]. On peut dire que le taux de Zirconium pour les compositions appartenant à la FMP est compris entre 35 et 47 %.

➤ Evolution de (K_p) en fonction de la température

L'évolution de K_p en fonction de la température pour les deux échantillons i (35/47/18) de la série III et l (47/48/05) de la série IV frittés à 1200 °C est illustrée sur la figure III.25. L'augmentation de la température décroît les valeurs de K_p d'une façon continue.

On observe une légère augmentation des valeurs de K_p jusqu'à 125 °C pour les deux échantillons, puis elle décroît d'une façon progressive au de la de cette température.

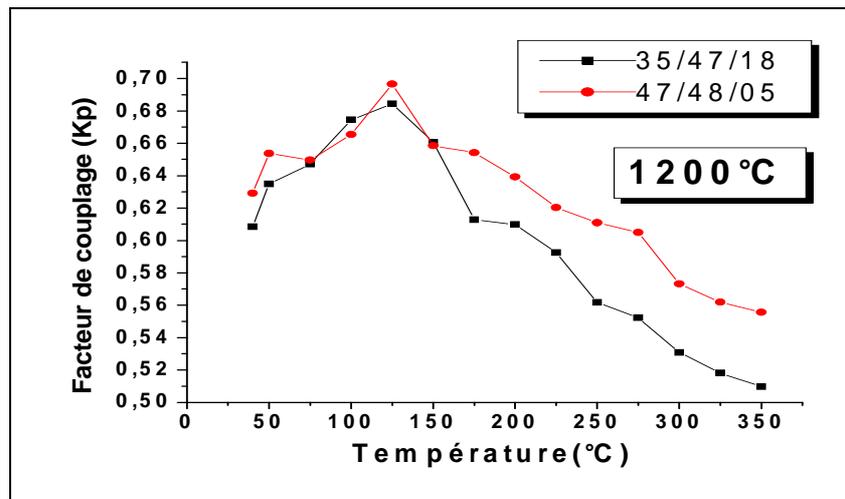


Figure III.25: Evolution de K_p en fonction de la température.

Cette décroissance due au fait, que l'augmentation de la température favorise la mobilité des ions, ceci produit un très grand désordre des moments dipolaire qui s'orientent au hasard.

III.3.4.2. Le coefficient piézo électrique de charge d_{31}

➤ Variation du coefficient d_{31} en fonction de la température de frittage

L'effet de la température de frittage sur l'évolution de d_{31} pour les deux échantillons i (35/47/18) de la série III et 1 (47/48/05) de la série IV sont représentés sur la figure II.26.

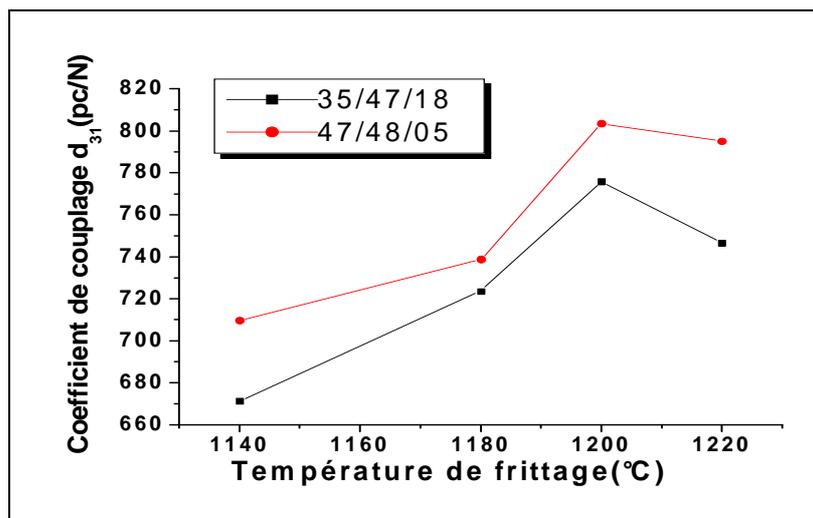


Figure III.26: Variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température de frittage.

Ces courbes montre une augmentation du coefficient de charge d_{31} avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale (pour les deux échantillons) à la température de frittage optimale (1200 °C), puis elle diminue à 1220 °C. Cette augmentation du coefficient de charge est expliquée par l'évolution de la taille des grains pendant le frittage à haute température [34].

➤ Variation du coefficient de charge d_{31} en fonction de la composition

La figure III.27 montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la concentration de Zr. On remarque également une valeur maximale de d_{31} pour les deux compositions : 746,58 (pC/N) pour l'échantillon i (35/47/18) et 795,03 (pC/N) pour l'échantillon l (47/48/05) à la température optimale. A la zone morphotropique de la phase (FMP) où coexiste les deux phases (T+R) la piézoélectrique atteint sa valeur maximale ceci pourrait être expliqué par l'augmentation des charges qui sont dues aux interactions entre les cinq domaines qui existent (71°,109°,180° pour la phase rhomboédrique et 90°, 180° pour la phase tétragonale [24].

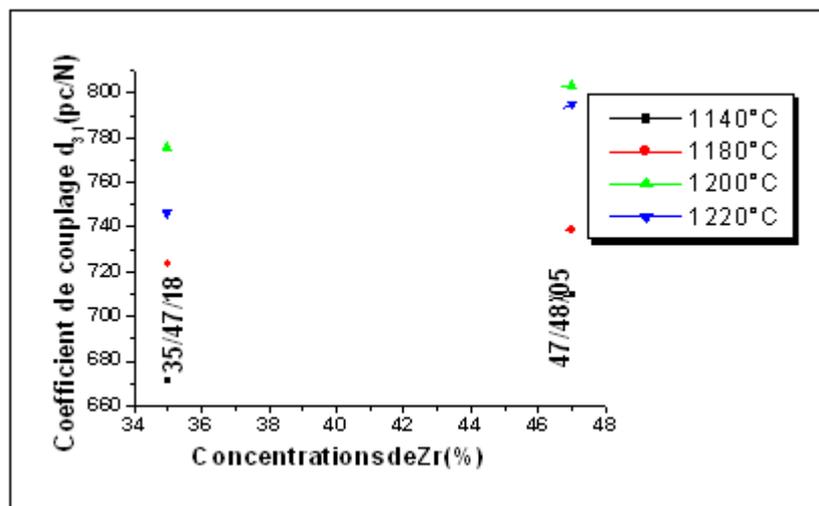


Figure III.27 : Variation du coefficient de charge d_{31} en fonction de la concentration.

➤ Variation de d_{31} en fonction de la température

La figure III.28 montre la variation de d_{31} en fonction de la température.

On observe une légère augmentation des valeurs de d_{31} jusqu'à 125 °C pour les deux échantillons, puis elle décroît d'une façon progressive au de la de cette température. Ceci due à l'agitation thermique qui à été responsable au désordre dans le matériau.

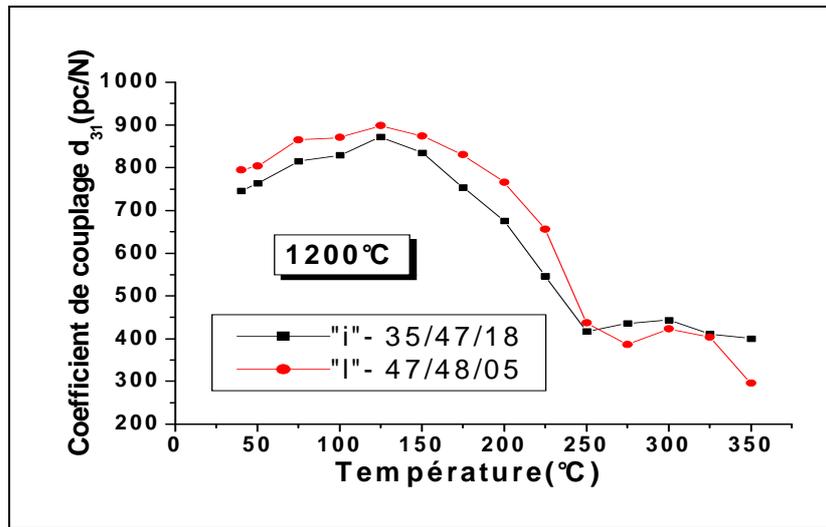


Figure III.28 : Variation du coefficient de charge d_{31} en fonction de la température.

III.3.4.3. La variation du coefficient pièze électrique de tension g_{31}

➤ L'évolution de g_{31} en fonction de la température de frittage

L'effet de la température de frittage sur l'évolution de g_{31} pour les deux compositions: i (35/47/18) et l (47/48/05) est représenté sur la figure III.29. Ces courbes montre une augmentation du coefficient de charge g_{31} avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale (pour les deux échantillons) à la température de frittage optimale (1200 °C), puis elle diminue à 1220 °C. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [35].

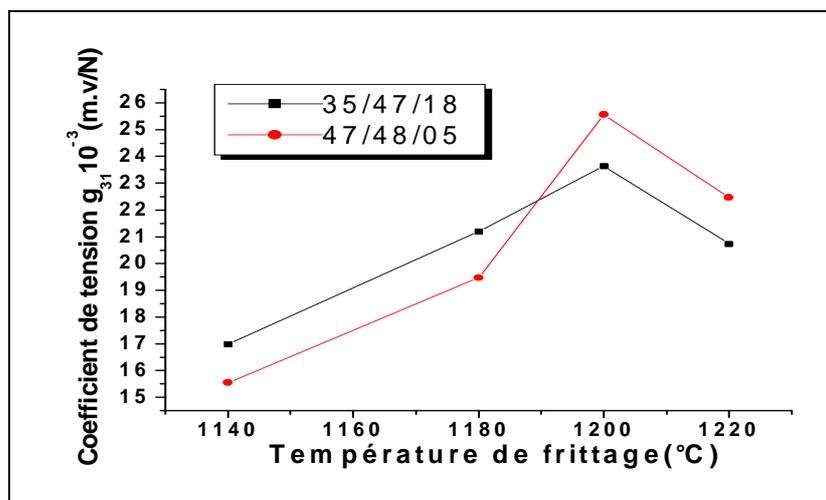


Figure III.29 : Variation de g_{31} en fonction de la température de frittage.

➤ Variation de g_{31} en fonction de la composition

L'évolution de g_{31} en fonction de la concentration de Zr pour l'ensemble des échantillons PNN-PZ-PT est représentée sur la figure III.30.

Le coefficient piézoélectrique de tension (g_{31}) atteint une valeur maximale pour les deux compositions incluses autour de la FMP, il est de $23,63 \cdot 10^{-3}$ mV/N pour l'échantillon i (35/47/18) et de $25,57 \cdot 10^{-3}$ mV/N pour l'échantillon l (47/48/05). Si on passe de la FMP d'un coté ou d'autre, le g_{31} diminue d'une façon continue.

Ceci peut-être expliqué par la variation de la polarisation intrinsèque due au déplacement des nuages électroniques et des ions quand on passe d'une phase à une autre (T vers R et R vers T) par changement de la composition. Il est intéressant de rappeler que cette polarisation est maximale dans la phase (T+R) (14 direction de polarisation) [35].

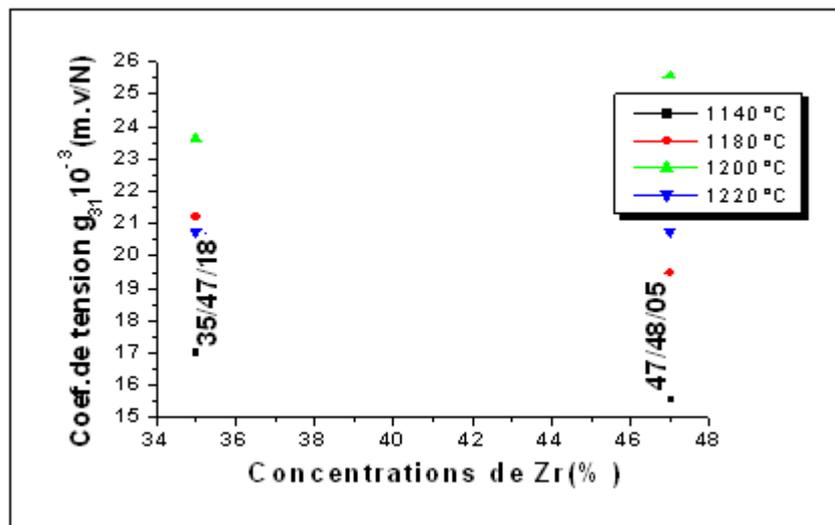


Figure III.30 : variation de g_{31} en fonction de la concentration.

➤ Variation de g_{31} en fonction de la température

La variation du coefficient piézoélectrique de tension (g_{31}) en fonction de la température pour les deux compositions : i (35/47/18) et l (47/48/05) est représenté sur la figure III.31, qui montre la diminution progressivement du coefficient de charge (g_{31}) avec l'augmentation de la température.

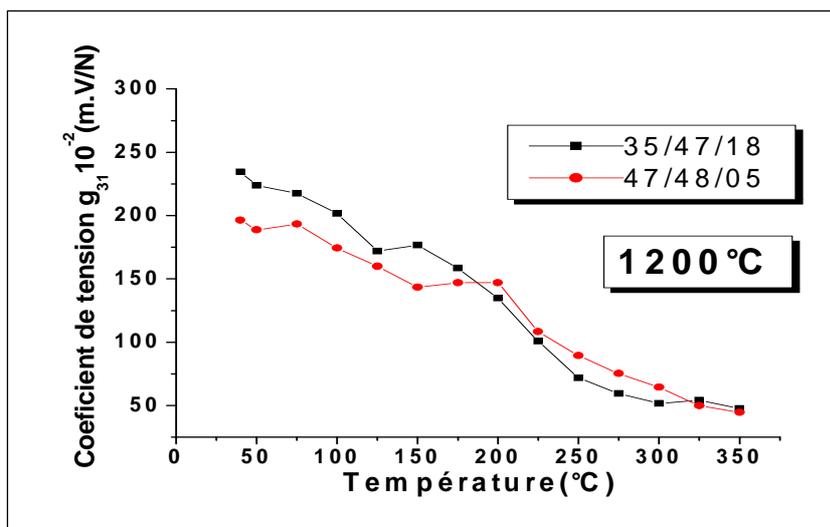


Figure III.31 : Variation du coefficient de tension (g_{31}) en fonction de la température.

III.3.5. Etude des propriétés mécaniques

III.3.5.1. Le facteur de qualité mécanique (Q_m)

➤ Variation de Q_m en fonction de la température de frittage

L'évolution du Q_m en fonction de la température de frittage est représentée sur la figure III.32.

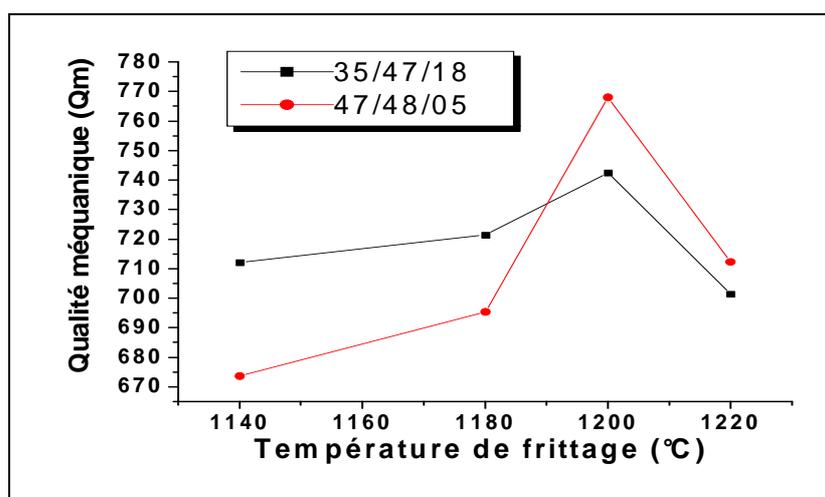


Figure III.32 : Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage.

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 1200 °C pour les deux échantillons i (35/47/18) et l (47/48/05), puis décroît à la température de frittage 1220 °C.

➤ Variation de Q_m en fonction de la composition

La figure III.33 donne l'évolution de Q_m des deux échantillons i et l en fonction du taux de Zr.

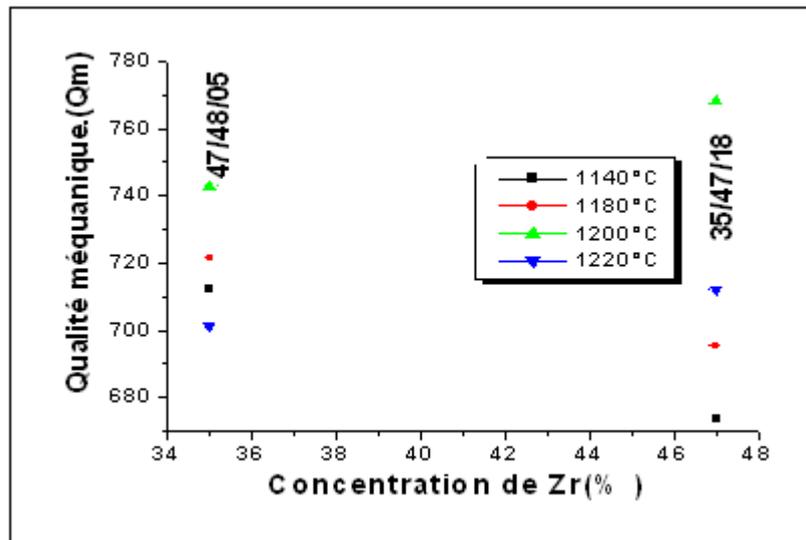


Figure III.33 : Evolution de facteur de qualité mécanique (Q_m) en fonction de la composition.

Les courbes de cette figure montrent une augmentation du facteur Q_m avec l'augmentation du taux de Zr à la température de frittage 1200 °C. Le facteur de qualité mécaniques atteint une valeur maximale de 742,49 pour l'échantillon i (35/47/18) et une valeur de 768,12 pour l'échantillon l (47/48/05) près de la FMP.

➤ Variation de Q_m en fonction de la température

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécaniques (Q_m) pour les deux échantillons i et l frittés à 1200 °C est présentée sur la figure III.34.

Ces courbes montrent une diminution continue du Q_m lorsque la température augmente. Cette température cause une agitation thermique des ions qui va augmenter les pertes diélectriques et diminue par conséquent le Q_m .

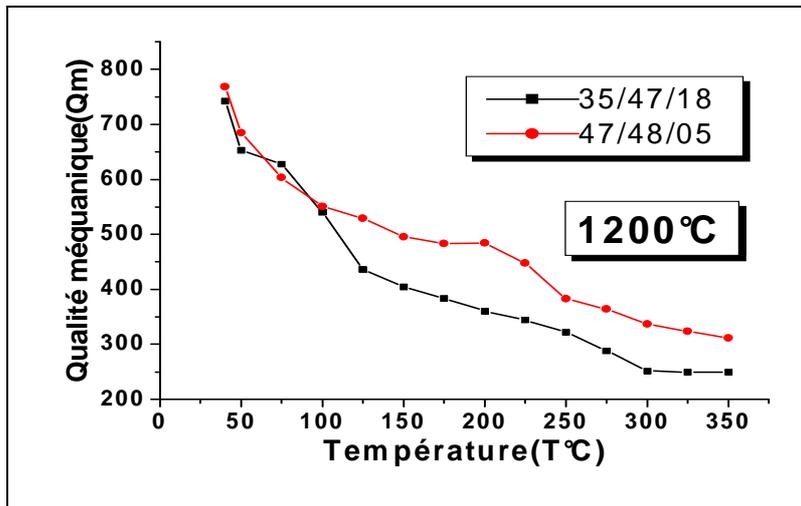


Figure III.34 : Evolution de Q_m en fonction de la température.

III.3.5.2. Module de Young (E)

➤ Variation de E en fonction de la température de frittage

La figure III.35 montre l'évolution du module de Young E en fonction de la température de frittage. On constate qu'il y a une diminution de ce module au fur et à mesure que la température de frittage augmente.

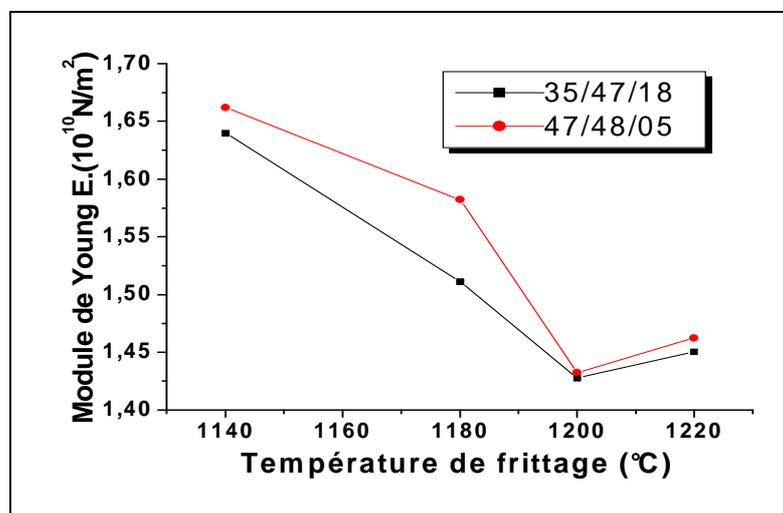


Figure III.35 : Evolution de Module de Young (E) en fonction de la température de frittage.

➤ Variation de E en fonction de la composition

L'évolution du module de Young (E) en fonction de la composition en Zr pour les deux échantillons : i (35/47/18) et l (47/48/05) frittés à différentes températures de frittage sont représenté sur la figure III.36.

Les valeurs du module Young (E) diminuent progressivement au fur et à mesure que la concentration de Zr augmente. Cette diminution de E est expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [36].

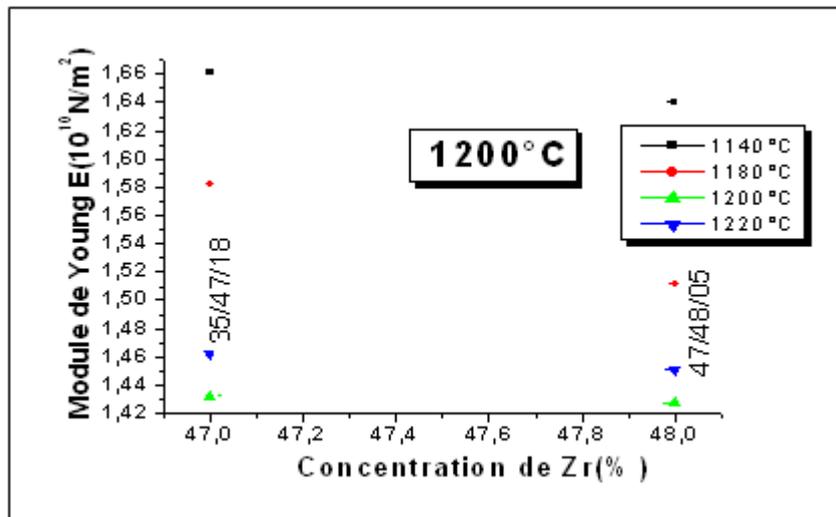


Figure III.36: Evolution du module de Young (E) en fonction de la composition.

➤ Variation de E en fonction de la température

La figure III.37 montre l'évolution de E en fonction de la température. On observe une légère augmentation des valeurs de E jusqu'à 150 °C pour les deux échantillons, puis elle décroît d'une façon progressive au de la de cette température.

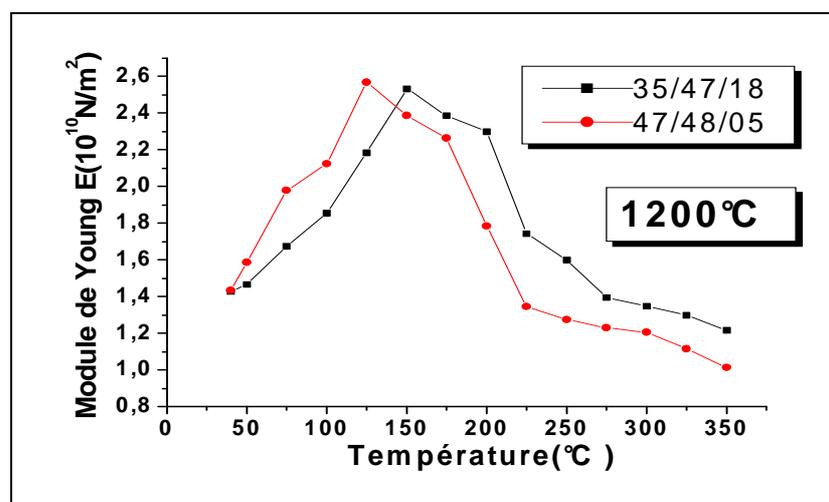


Figure III.37 : Evolution du module de Young (E) en fonction de la température.

III. 4. Conclusion

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

- La morphologie des céramiques PZT
- Les analyses DRX
- Les caractérisations physiques (propriétés diélectriques, piézoélectriques et électromécaniques).

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: $(1-x-y) \text{Pb} (\text{Nd}_{1/2}, \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3$

Avec : $x = 0,1$; $y = 0,4, 0,45$ et $0,5$ / $x = 0,23$; $y = 0,29, 0,335$ et $0,38$

$x = 0,35$; $y = 0,28, 0,375$ et $0,47$ / $x = 0,35$; $y = 0,47, 0,41$ et $0,48$

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) pour les deux échantillons:

- Echantillon « i » 35/47/18) de la série III.
- Echantillon « l »(47/48/05) de la série IV.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser de la température de frittage optimale qui correspond à la température 1200 °C.

L'étude de différents coefficients diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de la température, la fréquence et le taux de concentration, montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température.

Pour l'effet de la fréquence, on conclut qu'aux hautes fréquences les pertes diélectriques et la constante diélectrique prennent des valeurs très basses. D'après les valeurs des différentes propriétés physiques nous pouvons dire que l'échantillon l (47/48/05) de la série IV est un produit qui possède des meilleurs propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Les caractéristiques physiques des deux échantillons à la température de frittage 1200 °C sont résumés dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Les caracteristiques physiques des deux échantillons : i et l près de FMP.

Grandeurs physiques	Echant i (35/47/18)	Echant l (47/48/05)
ϵ_r à 25 °C	287,79639	333,3769
ϵ_r à Tc (°C)	2672,7300	4187,0114
Tc (°C)	360	350
Tg(δ) *10 ⁻⁴	51,76261	22,16313
ρ *10 ⁺⁵ (Ω .cm)	13,5089	0,13053
γ *10 ⁻⁵ (Ω cm) ⁻¹	7,66107	12,4069
Rigidité diélectrique (kV/mm)	3,65	4,85
Kp	0,66537	0,68184
d ₃₁ (pC/N)	746,583	795,0334
g ₃₁ *10 ⁻² (V/N)	236,383	255,7012
Q _m	742,4946	768,1267
E*10 ¹⁰ (N/m ²)	1,42759	1,43227

Références bibliographiques

- [1]- **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, *Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution : Role of Raw Materials*, *J. Am. Soc.*, Vol 66, No 11, (1983).
- [2]- **S. S. CHANDRATREYA, M. NISHIOKA and R.M. FULRATH**, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol.60, N°4, p 484, (1981).
- [3]- **B. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, (1971).
- [4]- **K. KAKEGAWA, J. MOHRI and H. TAKAHASHI**, *A composition fluctuation and properties of Pb(Zr,Ti)O₃*, *Solide State commun*, vol 24, No 11, p 769-772, (1977).
- [5]- **A. P. SINGH and AL**, *Low-Temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a Semi-Wet Method*, *Journal of materials Science*, 28, p 5050-5055, (1993).
- [6]- **P .ARI-GUR and L.BENIGUI**, *Sol . Stat. Common*, 15, p 1077-1079, (1974).
- [7]- **O.TOMJEJI and AL**, *pérovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics containing SiO₂*, *Japan(1973)*.
- [8]- **A .RICHARD and AL**, *J .AM , Céram, Soc*, 56[9] , p 468-488, (1973).
- [9]- **L. BENIGUI**, *Solide state Common*, 11[6], p 825, (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. TERBLANCHE and J. B. CLARK**, *Ceramics international* 8, p 108, (1992).
- [13]-**KELLY, M. LEONARD, C. TANTIGATE and A. SAFARI**, *J. Am. Ceram, Soc*, Vol80 N°4, p 957, (1997).
- [14]-**R. B. ATKIN and R. M. FULRATH**, *J. Am. Ceram, Soc*, Vol80 N°5, p 265, (1997).
- [15]-**Z. KIGHELMAN**, *Films minces relaxeur -ferroélectriques à base de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ :élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, thèse de doctorat, p 156, (2001).
- [16]-**O. OBTAKA, R. VONDERMUHL and J. RAVEZ**, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 78, N°3, p 805-808, (1995).
- [17]- **W.M. Zhu and Z. G. Ye**, *Ternary Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ system as high TC/high - piezoelectric materials*, *Ceram Intn*, 8, p453, (1964).
- [18]- **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE and J. B. CLARK**, *Ceramics inin*, 8, p 154, (1982).

- [19]- **H.R.RUKMINI, R. N. P CHOUDHARY and D. L. PRABHAKARA**, *J.Phys.Chemis. Soli.* (2000).
- [20]-**W.CHAISAN, R. YIMNIRUN, S. ANATA and D.P. CANN**, *Phase developement and Engineering B 132*, p 300-306, (2006).
- [21]-**T.TAKAASHI, H. YAMAMURA And S. SHIRASAKI**, *Solid state communication 24*, p 771, (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-substituées et modélisation non-linéaire en champ électriques* Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [24]-**A.TAWFIK and M. BARKET**, *Counter current compensation of doped PZT piezoelectric ceramics*, Vol 40, N°4, p 231, (1999).
- [25]- **Z. HE, J. MA and R. Z. T. LI**, *J.Eur. Ceram, Soc.*23, p 1943-1947, (2003).
- [26]-**Y.XU**, *Ferroelectric, materials and their applications*, North-Holland, Amestrdam.(1991).
- [27]-**A. NORWICK and B. BERRY**, *amelastc, relaxations, in crystalline solids*, New York.
- [28]-**D. DAMJANOVIC**. *Re., prog. Phys.*, Vol. 61, p 1267-1324, (1998).
- [29]-**Z. HE, J. M. R. ZHANG and T. LI**, *Fabrication and characterization of bilayered PZT based ceramics, materials Letters 56*, (2002).
- [30]- **Z. HE, J. MA and R. ZHANG**, *Ceram. Int.*, Vol. 30, p 1353-1356, (2004).
- [31]- **W. HEYWANG and Z. ANGEW**, *J. Appl. Phys.*, 19, p 473, (1965).
- [32]-**V. A. ISUPOV**, *Sovier, phys, Solid state*, Vol. 10, p 989, (1968).
- [33]-**A. Y. DANTSIGER and E. G. FESENKO**, *J. phys. Soc. Japon*, 28, p 325, (1970).
- [34]- **C. A. RANDALL, N. KIM, J. P. KUCERA, W. CAO and T. R. SHROUT**, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, p 683, (1998).
- [35]-**K. OKAZAKI and K. N. NAGATA**, *J, Am, Ceram, Soc.*56, p 83, (1973).
- [36]- **A.BOUTARFAIA. S. E. BOUAOUD**, *Ceram, Int.*22, p 281-286 , (1996).

**CONOCCLUSION
GENERALE**

Conclusion Générale

Les céramiques à base de plomb de type PZT et de structure pérovskite ABO_3 constituent les matériaux les plus employés à cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs coûts très faibles. Nous avons étudié le système $(1-x-y) Pb(Nd_{1/2}, Nb_{1/2})O_3-xPbZrO_3-yPbTiO_3$ tout en variant x , y et en effectuant des substitutions en site B de la structure pérovskite par un mélange de dopants (Nd^{3+} , Nb^{5+}), pour un intérêt de synthétiser un nouveau matériau qui possède des propriétés physiques intéressantes.

Cette étude traite deux axes principaux: Le premier concerne la synthèse des PNN-PZ-PT à partir d'un mélange d'oxydes par la méthode classique. Le deuxième axe est consacré à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation physique (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques) du système ternaire de formule générale: $(1-x-y) Pb(Nd_{1/2}, Nb_{1/2})O_3-xPbZrO_3-yPbTiO_3$.

L'objectif principal de ce travail est la détermination de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Un traitement thermique à différentes températures de frittage (1140, 1180, 1200 et 1220 °C) est appliqué sur ces échantillons pour suivre et observer leur comportement en fonction de plusieurs paramètres (taux de dopant et de Zr, température, fréquence...etc.). Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique, structurale telle que: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction de rayons X.

Les différentes méthodes d'analyses exploitées sur nos échantillons permettent de tirer les conclusions suivantes :

Du point de vue morphologique : à la température de frittage optimale les échantillons PNN-PZ-PT de la série IV ($x = 47\%$) de section 1 sont plus denses que celles de la série II de section 2, cette température (1200 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité.

Du point de vue physique : les réponses diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de différents paramètres (la température, la fréquence, la concentration de Zr et le taux du dopants) des PNN-PZ-PT près de la phase FMP sont optimales pour la composition $1\ 0,05Pb(Nd_{1/2}/Nb_{1/2})O_3-0,47PbZrO_3-0,48PbTiO_3$ de la série IV.

Les résultats fiables obtenus pour la composition I frittée à 1200 °C près de la FMP sont:

- Une densité de $7,251\text{ g/cm}^3$ (91,94 % de la densité théorique).

- Une permittivité diélectrique (ϵ_r) de 4187,011.
- Une rigidité diélectrique de 5,85 kV/mm.
- Faible perte diélectrique $\text{tg}(\delta)$ de $22,16 \cdot 10^{-4}$.
- Une résistivité électrique (ρ) de $0,08 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.
- Une conductibilité électrique (γ) de $12,40 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.
- Un facteur de couplage électromécanique (K_p) de 0,68.
- Un coefficient piézoélectrique de charge d_{31} de $795,03 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$.
- Un coefficient piézoélectrique de tension g_{31} de $255,70 \cdot 10^{-2} \text{ mV/N}$.
- Un module de Young (E) de $1,43 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$.
- Un facteur de qualité mécanique (Q_m) de 768,12.