

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université De Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des Sciences et technologie et sciences de la matiere
Département de sciences de la matiere

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Option: CHIMIE DES MATÉRIAUX

Thème :

*Effet du rapport du Zr/Ti sur les propriétés
piézoélectriques dans le système ternaire*

*$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ avec
Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48*

Présenté par :

Aouragh Abdellatif

Soutenu à Ouargla, le : 07/ 06 /2012

Devant le jury composé de :

Mr. CHIHI smail	MCA	Université de Ouargla	Président
Mr. BOUTARFAIA ahmed	Prof	Université de Ouargla	Rapporteur
Mr. BOUDAREN chaouki	Prof	Université de Constantine	Examineur
Mr. BOUDRAA mehamed	Prof	Université de Constantine	Examineur
Mr. GHERIANI rachid	MCA	Université de Ouargla	Examineur

Remerciements

Je remercie avant tout les membres de ma famille : mon père et ma mère, ma femme, mes frères et mes sœurs..., jamais je n'aurais pu réaliser cette recherche sans leur patience et énorme soutien moral pendant les moments difficiles pour moi...

Je tiens beaucoup à exprimer ma profonde gratitude au Pr. BOUTERFAIA Ahmed., mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordé et pour son soutien.

Je tiens aussi à remercier énormément Messieurs les membres du jury Prof. CHIHI Smail, Prof. BOUDRNE Chaouki, Prof. BOUDRAA Mohamed, Prof. GHERIANI Rachid, d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail et d'avoir accepté de le juger.

Je remercie également tous les membres des enseignants de laboratoire de recherche Biskra et plus sincèrement M^{elle} ZELIKHA Necira,

Je ne peux manquer de remercier mon amis et collègue au laboratoire Abdelhak MEKLID de son aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Sa gentillesse, ses grandes qualités humaines.

*Mes remerciements vont également aux personnels de laboratoire TEXTILE Batna
Au fond du cœur je remercie toutes les personnes m'ayant aidé de près ou de loin à mener ce travail.*

Merci pour vous ...parce que je vous aime tous

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Listes des figures

Introduction générale

Chapitre I : Définitions et notions fondamentales

I.1. Historique	04
I.2. Définition de la piézoélectricité	04
I.3. Matériaux piézoélectriques	05
I.4. Polarisation des matériaux ferroélectriques	06
I.5. Cycle d'hystérésis	07
I.6. Vieillessement	08
I.7. Température de Curie et transition de phase	08
I.7.1. Température de curie	08
I.7.2. Transition de phase	09
I.8. Propriétés piézoélectrique, diélectrique et mécanique d'un matériau ferroélectrique	11
I.8.1. Conversion électromécanique	11
I.8.2. Equations Piézoélectriques	12
I.8.2.a. Coefficients Piézoélectriques	13
I.8.2.b. Quantification du couplage	14
I.9. Applications des matériaux ferroélectriques	17
I.10. Les matériaux piézoélectriques : les zircono-titanates de plomb	19
I.10.1. Introduction	19
I.10.2. Description de la structure perovskite	19
I.10.3. Condition de stabilité de la phase perovskite	20
I.10.4. Solution solide de PZT	21
I.10.4.a. Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3	21
I.10.4.b. Domaines ferroélectriques dans les PZT	24
I.10.4.c. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	26

I.11. Comportement des céramiques sous fortes sollicitations	29
I.11.1. Caractérisation sous champ électrique	29
I.11.2. Caractérisation sous contrainte uniaxiale	31
I.12. Stabilisation des PZT	32

***CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales utilisées
pour l'élaboration et la caractérisation
physico-chimique de PZT***

II.1. Introduction	36
II.2. Elaboration des céramiques	36
II.3. Les méthodes d'élaboration des poudres de PZT	37
II.3.1. Les synthèses par voie liquide (chimique)	37
II.3.1.a. Le procédé de sol-gel	37
II.3.1.b. La synthèse par coprécipitation	40
II.3.1.c. La synthèse hydrothermale	42
II.3.2. Les synthèses par voie solide	43
II.3.2.a. La voie solide par calcination	43
II.3.2.b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec)	44
II.4. Choix de la méthode	46
II.5. Elaboration de PZT sous forme de céramique massive	46
II.5.1. La mise en forme	46
II.5.2. Le frittage	47
II.5.2.a. Définition	47
II.5.2.b. Les conditions de frittage	48
II.6. Technique de caractérisation analyse et appariellages	51
II-6.1 Analyses thermiques	51
II-6.2 Analyse radiocristallographie	52
II.6.3 Microscope électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (EDS)	54
II.7 Caractérisation morphologique des céramiques	55

II.7-1 La densité (d)	55
II.4-2- Porosité (P)	56
II.8- Caractérisations physiques	56
II.8.1 Argentage	56
II.8-2 Mesures diélectriques	56
II.8-2-1 Mesure de la permittivité diélectrique (ϵ_r)	57
II.8-2-1-1 Mesure indirecte (Pont de Schering).	57
II.8-2-1-2 Mesure directe : LCR mètre	58
II.8-2-1-3 Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)	59
II.8-2-1-4 Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique	61
II.8-3 Mesure des propriétés piézoélectriques	61
II.9. Conclusion	62

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



III.1. Introduction	64
III-2. Techniques Expérimentales	65
III-2.1 Préparation des échantillons	66
III.3. Synthèse	68
III.4. Résultats et discussion	68
III.4-1 Etude morphologique des céramiques PMMN-PZT	68
III.4-1-1 La densités	68
III.4-1-2 La porosité	70
III.4-2 Etudes structurale des PMMN-PZT	71
III.4-2-1 Analyse par diffraction des rayons X	71
III.4-2-2 Evolution des paramètres de mailles des PMMN-PZT	80
III-5. Etude des caractéristiques diélectriques.	84
III-5.1 Mesure de la constante diélectrique	84

III.5.2 L'angle des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)	89
III.5-3. La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)	92
III.5.4 La rigidité électrique	93
III.6 Conclusion	94

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes

www.oxpdf.com

Liste des figures

- Figure I.1 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité
- Figure I.2 : Organigramme des classes cristallines
- Figure I.3 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique
- Figure I.4 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique
- Figure I.5 : Evolution des cycles d'hystérésis $P = f(E)$ avec la température pour $Pb_{0,85}Ba_{0,15}(Zr_{0,56}Ti_{0,42}Nb_{0,02})O_3$
- Figure I.6 : Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite
- Figure I.7 : Evolution de la permittivité et de la polarisation spontanée pour une transition du premier ordre (a) et du deuxième ordre (b)
- Figure I.8 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques Mécaniques d'un cristal
- Figure I.9 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique
- Figure I.10 : Modes de vibrations fondamentaux d'une céramique piézoélectrique
- Figure I.11 : Maille pérovskite cubique du PZT
- Figure I.12 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres
- Figure I.13 : Déformations possibles de la structure de PZT
- Figure I.14 : Diagramme de phase des solutions solides de $PbZrO_3 - PbTiO_3$ d'après [12]
- Figure I.15 : Evolution des paramètres de maille en fonction du rapport Zr/Ti
- Figure I.16 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti
- Figure I.17 : Propriétés piézoélectriques et diélectriques pour les solutions solides de $PbZrO_3 - PbTiO_3$
- Figure I.18 : Evolution du coefficient de couplage pour un PZT dopé avec un donneur (a) ou un accepteur (b)
- Figure I.19 : Evolution de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction du champ appliqué à 1 kHz
- Figure I.20 : Evolution de la fréquence de résonance du mode longitudinal en fonction du champ pour un matériau dur (a) et un matériau doux (b)

- Figure I.21 : Evolution du coefficient de charge d_{33} en fonction de la contrainte
- Figure II.1: Procédé d'élaboration des céramiques
- Figure II.2: Organigramme de préparation de poudre PZT par la méthode de sol-gel
- Figure II.3: Organigramme pour élaborer de poudre PZT par la méthode de co-précipitation
- Figure II.4: Organigrammes pour élaborer de PZT par voie solide où (a) par calcination et (b) par activation mécanique
- Figure II.5. Les mécanismes de transfert de matières
- Figure II.6 : Dispositif de frittage
- Figure II 7 : Principe du diffractomètre à poudre
- Figure II-8 : Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un matériau en MEB et les signaux émis
- Figure II. 9: montage représentant la méthode de mesure de la constante diélectrique en utilisant le pont Wheatstone
- Figure II.10 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température
- Figure II.11 : angle de perte diélectrique
- Figure II.12 : Schéma équivalent d'un condensateur
- Figure III. 1: Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons
- Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage
- Figure III.3: variation de la porosité en fonction de la température de frittage
- Figure III.4: variation de la porosité en fonction de la température de frittage
- Figure III.5: Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R)
- Figure. III. 6 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)
- Figure III. 7 : Les résultats des rayons X
- Figure III.8. Exemple de XRD à compositions (a) 52/48; (b) 51/49; (c) 50/50; (d) 48/52
- Figure III.9 Evolution des paramètres de maille des PMMN-PZT
- Figure III. 10 : Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon (0.50/0.50) en fonction de la température de frittage
- Figure III. 11: Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en Zr(%).
- Figure III. 12 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C

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

Figure III. 14 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition

Figure III. 15: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux températures de frittage : 1180 °C en Zr aux températures de frittage 1180 °C.

Figure III. 16 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

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

Figure III. 18 : Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de la fréquence

Figure III. 19 : Variation de la résistivité en fonction de la température : 1180 °C.

Figure III. 20 : Variation de la conductibilité en fonction de la température : 1180 °C

www.oxpdf.com

Liste de tableaux

Tableau I.1 : Equations d'état piézoélectriques

Tableau I.2 : Echantillons pour caractérisation des modes fondamentaux

Tableau I.3 : Applications des matériaux ferroélectriques

Tableau I.4 : Caractéristiques piézoélectriques de quelques matériaux

Tableau I.5 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT

Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de départ

Tableau III.2: Différentes compositions préparées pour notre étude.

Tableau III.3: Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant

Tableau III.4: Nature des phases cristallographiques à 1180 °C

www.oxpot.com

Introduction générale

www.oxpof.com

Introduction général

Depuis les années 50, les matériaux piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb, plus généralement appelés PZT, ont connu un essor très important. Les techniques d'élaboration ont évolué et ces céramiques piézoélectriques sont actuellement utilisées pour leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques comme transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons.... Cependant les éléments actifs piézoélectriques intégrés dans certains dispositifs tels que les gyroscopes sont fortement sollicités et peuvent présenter sous haut niveau de sollicitation des effets non linéaires. Ces effets sont particulièrement néfastes pour ces actionneurs car ils induisent une évolution irréversible des performances.

C'est pourquoi il est nécessaire d'améliorer les propriétés des matériaux piézoélectriques et d'accroître la stabilité de certains coefficients piézoélectriques sous haut niveau de sollicitation (champ électrique et contrainte mécanique). Les propriétés des solutions solides de PZT peuvent être modulées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} ou au couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}).

Les objets de l'étude « matériau » sont la recherche de céramiques PZT possédant des caractéristiques stables en fonction de la contrainte et durant un cycle thermique. Pour les applications gyroscopiques, le matériau doit également présenter une forte activité piézoélectrique.

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un nouveau matériau en céramique dans le système ternaire $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ abrégée dans la suite **PMMN- PZT** (substitution dans le site B), puis l'étude structurale principalement par diffraction des rayons X. cette analyse nous conduira, dans un premier temps à définir les compositions près de la **FMP**, dans un second temps à mettre en évidence une corrélation entre les caractéristiques structurales des **PMMN- PZT** et leur propriétés physique. Nous verrons comment le taux de dopage et la température de frittage influent sur l'orientation cristalline des compositions et sur leurs propriétés électriques, ce qui nous permettra de les optimiser pour obtenir des solutions solides cristallisées ayant une orientation bien précise.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le chapitre I est consacré à une présentation générale sur la piézoélectricité et la ferroélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur le comportement des céramiques type PZT sous fortes sollicitations.
- Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales sur l'élaboration de PZT, et il est composé de deux parties: la première partie présente les méthodes principales d'élaboration de poudre de PZT, les synthèses par voie liquide et les synthèses par voie solide avec montre les inconvénients et les avantages de chaque méthode, la deuxième partie présente la méthode d'élaboration de PZT sous forme de céramique massive par la mise en forme et le frittage. Cette étude va nous permettre de choisir la méthode qui va être utilisée pour la fabrication des échantillons.
- Le troisième chapitre concerne l'étude des propriétés diélectriques, telles que la constante diélectrique, la rigidité électrique.

En fin, dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travail.

Chapitre I
Définitions et notions
fondamentales

www.exploit.com

I.1. Historique

La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont connues depuis de nombreuses années. Le phénomène électrique qui résulte de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux fut observé qualitativement pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Just HAUY. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques CURIE [1] en 1880, à qui l'on attribue la découverte de l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse fut énoncé théoriquement par LIPMAN en 1881 et vérifié expérimentalement la même année par les frères CURIE. Cet effet inverse se manifeste par une déformation mécanique provoquée par l'application d'un champ électrique. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par Paul LANGEVIN. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum. Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de zircono-titanate de plomb (PZT) de formule de base $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ furent mises au point. Aujourd'hui les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs.

I.2. Définition de la piézoélectricité

La piézoélectricité peut être ainsi définie : il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet, appelé « effet piézoélectrique direct », est réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique (effet piézoélectrique inverse). Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants et sont schématisés sur la Figure I.1.

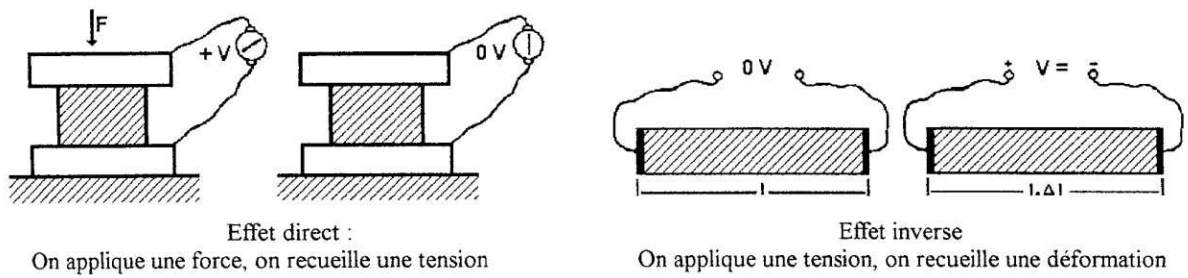


Figure I.1 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité

I.3. Matériaux piézoélectriques

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe.

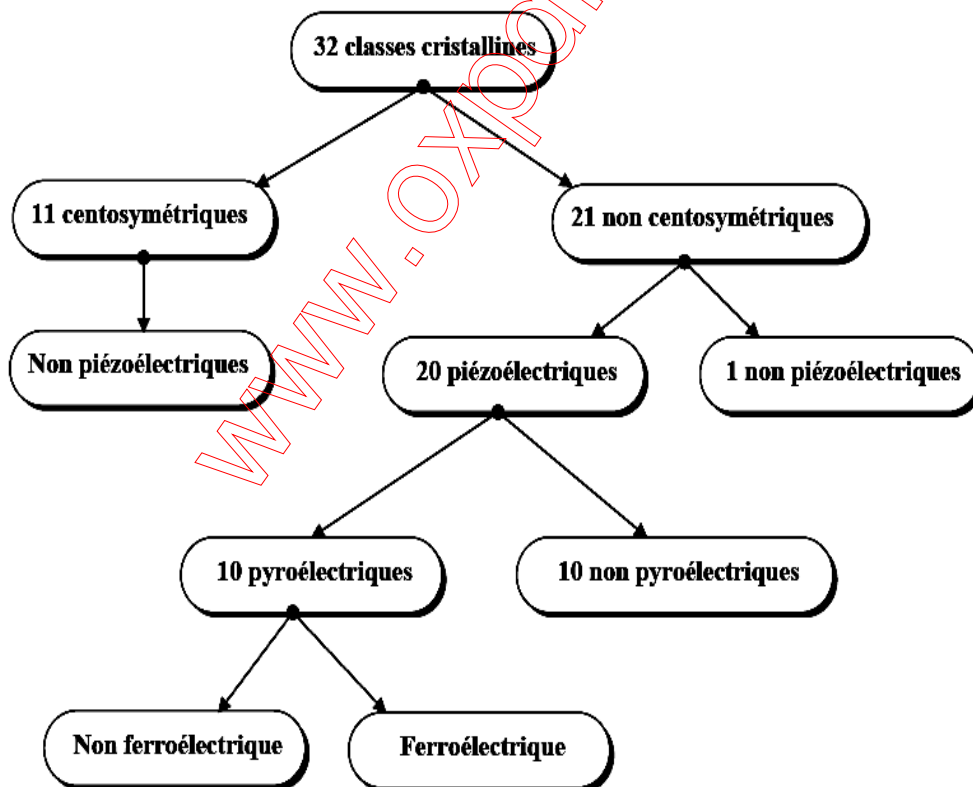


Figure I.2 Organigramme des classes cristallines

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique (absence de centre de symétrie). Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent

cette caractéristique 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 et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Enfin les cristaux ferroélectriques (Figure I.2) correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur.

I.4. Polarisation des matériaux ferroélectriques

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs extrêmement fragiles. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques, chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaine ». Cette zone de transition ne détruit pas la cohérence du réseau cristallin [2]. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [3]. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaines sont moins mobiles.

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la 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. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71° , 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle

de ces domaines. Le matériau ainsi polarisé devient anisotrope et possède une symétrie radiale dans le plan perpendiculaire à la polarisation (∞, mm).

La Figure I.3 représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

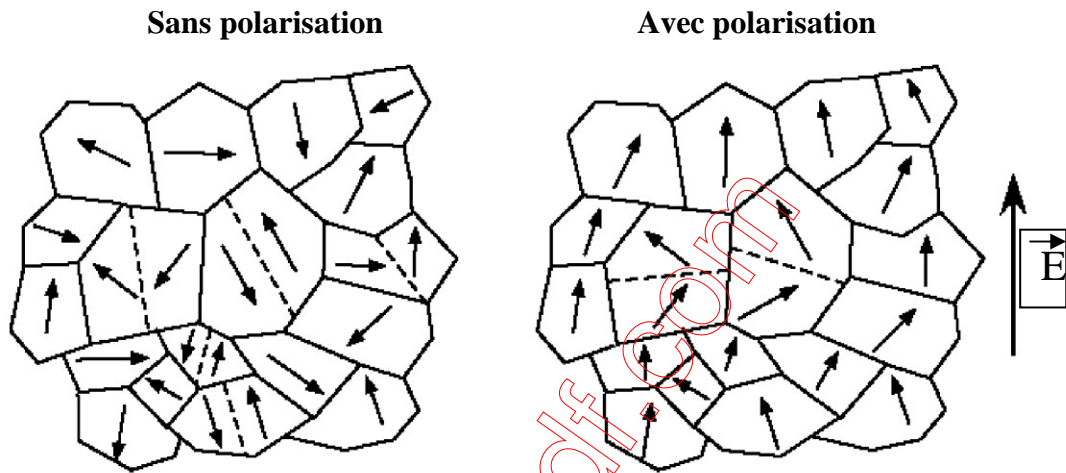


Figure I.3 : Evolution des orientations des domaines Ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

I.5. Cycle d'hystérésis

Le matériau polarisé sous champ électrique possède un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis (Figure I.4). Le champ coercitif noté E_c est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente P_r correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à $\pm P_s$.

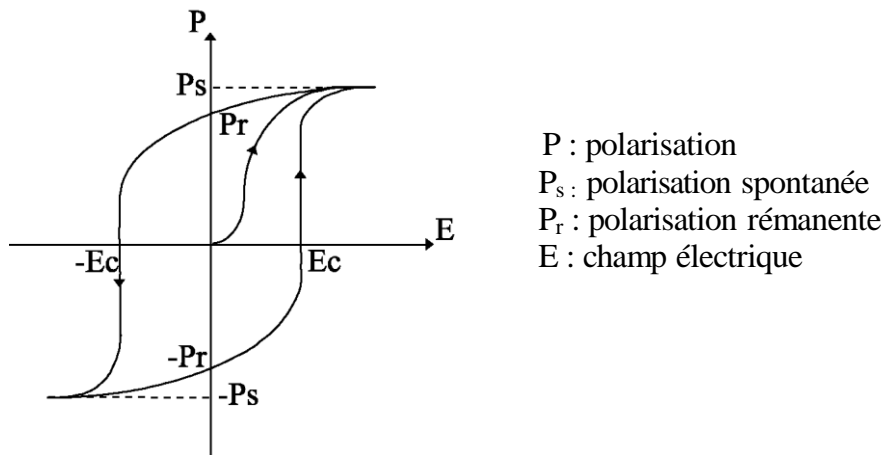


Figure I.4 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

I.6. Vieillessement

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

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

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

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

I.7. Température de Curie et transition de phase

I.7.1. Température de curie

La polarisation rémanente d'une céramique piézoélectrique décroît avec la température et s'annule au-dessus d'une température T_c appelée température de Curie. La Figure I.5 donne l'évolution de la polarisation en fonction du champ et de la température.

Au-delà de cette température, le matériau piézoélectrique se trouve dans un état paraélectrique non polaire. Le passage polaire - non polaire correspond à une transition de phase. La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire.

La permittivité diélectrique relative ϵ_r ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$) atteint une valeur maximale à la température de Curie. Au-dessus de cette température, la permittivité relative ϵ_r , mesurée sous champ faible le long de l'axe de polarisation, suit une loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.2)$$

où T_0 est la température de Curie Weiss (K) qui traduit les interactions entre moments dipolaires dans le matériau, T la température absolue (K) et C la constante de Curie.

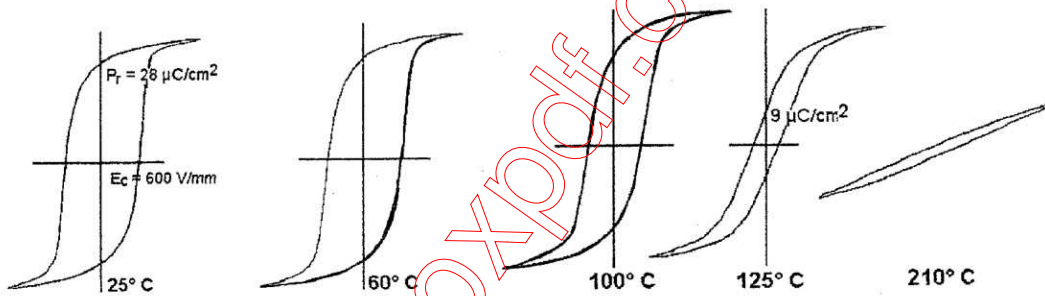


Figure I.5 : Evolution des cycles d'hystérésis $P = f(E)$ avec la température pour $Pb_{0,85}Ba_{0,15}(Zr_{0,56}Ti_{0,42}Nb_{0,02})O_3$

I.7.2. Transition de phase

La polarisation spontanée apparaît naturellement comme le paramètre d'ordre décrivant la transition de phase. La polarisation apparaissant dans la phase ferroélectrique peut être la conséquence d'un déplacement relatif des ions de charges différentes au sein de la structure pérovskite, générant un moment dipolaire. La transition est alors une transition displacive, comme pour le titanate de baryum (Figure I.6), dont la température de Curie est à peu près 400K. La polarisation peut également être induite par une mise en ordre des dipôles électriques existants : il s'agit alors d'une transition ordre-désordre, rencontrée par exemple dans KH_2PO_4 .

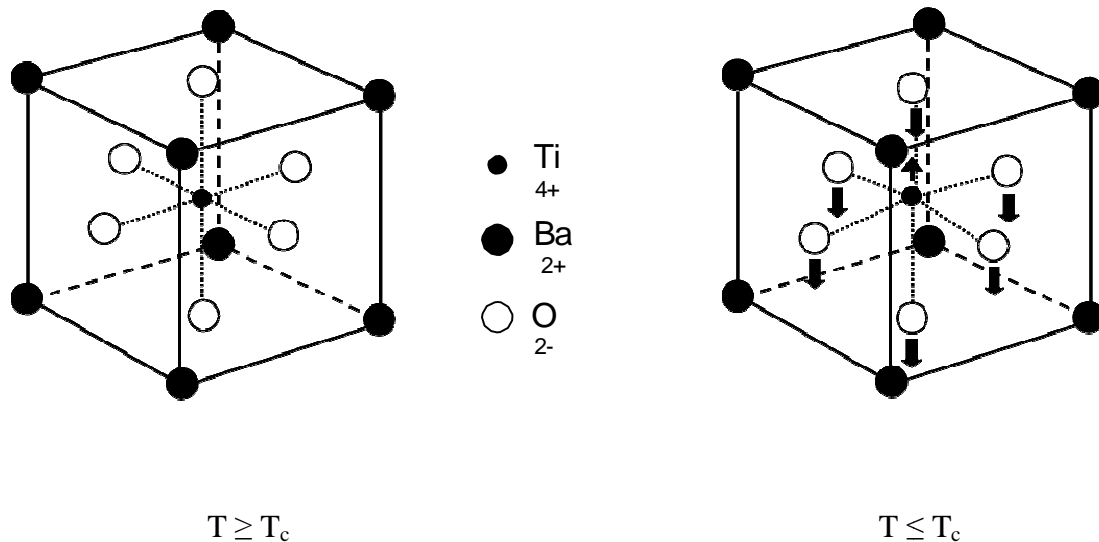


Figure I.6 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO₃ de structure pérovskite

Les matériaux ferroélectriques se distribuent au sein de deux familles caractérisées par leur comportement à la transition de phase. Dans les composés ferroélectriques « classiques », la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique est du 1^{er} ou du 2^{ème} ordre. En champ nul, pour une transition du 1^{er} ordre, la polarisation spontanée présente en fonction de la température une discontinuité à T_c , tandis que dans le cas d'une transition du 2^{ème} ordre, le paramètre d'ordre s'annule continûment (Figure I.7).

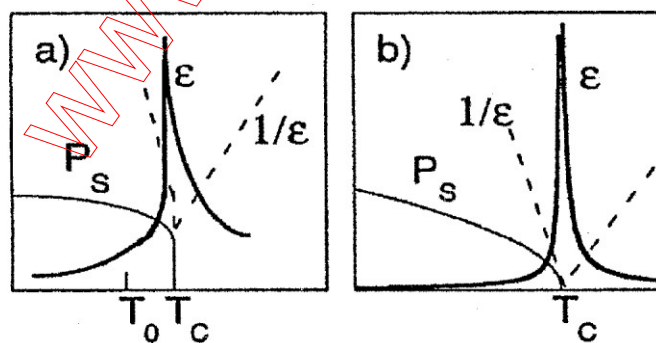


Figure I.7 : Evolution de la permittivité et de la polarisation spontanée pour une transition du premier ordre (a) et du deuxième ordre (b)

I.8. Propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique

I.8.1. Conversion électromécanique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique [4] de la Figure I.8.

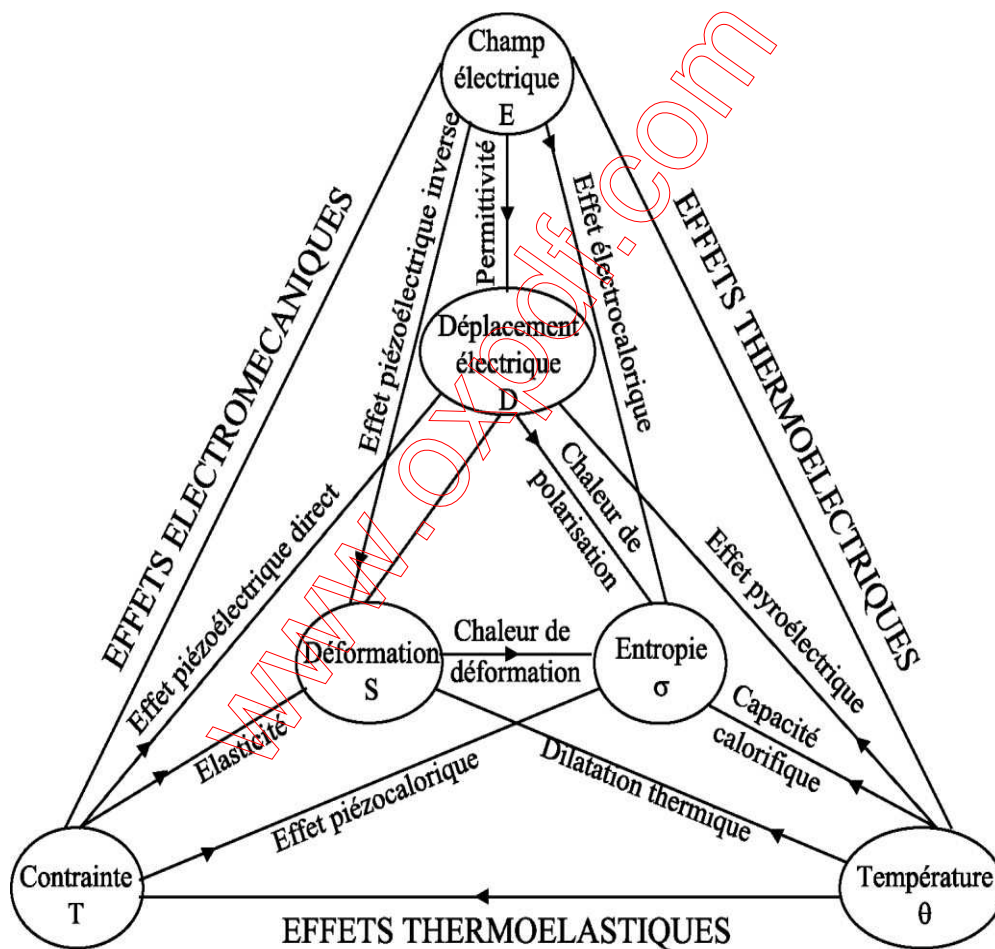


Figure I.8 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et Mécaniques d'un cristal

I.8.2. Equations Piézoélectriques

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet pyroélectrique est négligeable, les équations piézoélectriques relient une variable mécanique (déformation S ou contrainte T) et une variable électrique (induction électrique D ou champ électrique E). Ainsi nous obtenons un système linéaire de 8 équations tensorielles [5] (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Equations d'état piézoélectriques

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = dT + \epsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - gT$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = e^S E + eS$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = b^S D - hS$	$T = c^D S - h^t D$

$[]^t$ est la transposée de la matrice $[]$.

$()^X$ indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul.

T (N/m^2)	Contrainte mécanique
S (m/m)	Déformation relative
E (V/m)	Champ électrique
D (C/m^2)	Déplacement électrique ou induction
s (m^2/N) élastique	Compliance ou susceptibilité élastique c (N/m^2) Raideur ou constante
ϵ (F/m)	Permittivité électrique
β (m/F)	Constante d'imperméabilité diélectrique
d (C/N ou m/V)	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul.
e (C/m^2 ou $N/V.m$)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul.
g ($V.m/N$ ou m^2/C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle.
h (V/m ou N/C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle.

En raison de la dépendance directionnelle des propriétés du matériau (anisotropie), les paramètres des équations constitutives de la piézoélectricité doivent être représentés par des tenseurs.

I.8.2.a. Coefficients Piézoélectriques

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. Des équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques [6].

$$\begin{aligned}
 d_{ni} &= \epsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E \\
 g_{ni} &= \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mj} s_{ji}^D \\
 e_{ni} &= \epsilon_{nm}^S h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E \\
 h_{ni} &= \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D
 \end{aligned}
 \quad \text{avec } m, n = 1 \text{ à } 3 \text{ et } i, j = 1 \text{ à } 6 \quad (I.3)$$

Des considérations de symétrie du milieu cristallin permettent de réduire le nombre des coefficients. Ainsi pour une céramique polarisée suivant l'axe 3, la matrice des coefficients piézoélectriques d s'écrit :

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & d_{32} & 0 & 0 \\
 d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}$$

Comme l'indique la Figure I.9, les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux directions normales aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5, 6 aux directions tangentielles à ces mêmes plans.

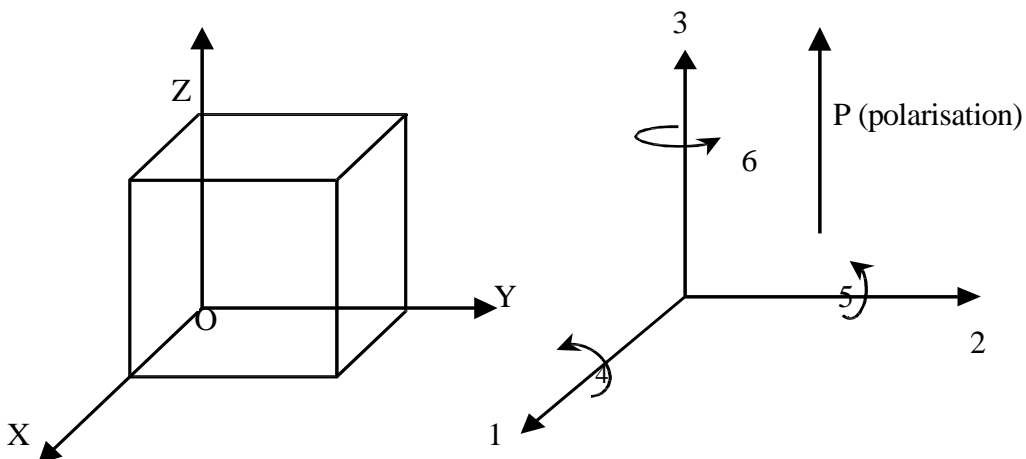


Figure I.9 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique

I.8.2.b. Quantification du couplage

A chacune des fréquences de résonance d'une céramique piézoélectrique est associé un mode de vibration. La nature de ces modes, autrement dite la distribution spatiale de la géométrie considérée, dépend de ses dimensions, de la direction du champ d'excitation E et du vecteur de polarisation P . Les principaux modes sont illustrés dans la Figure I.10.

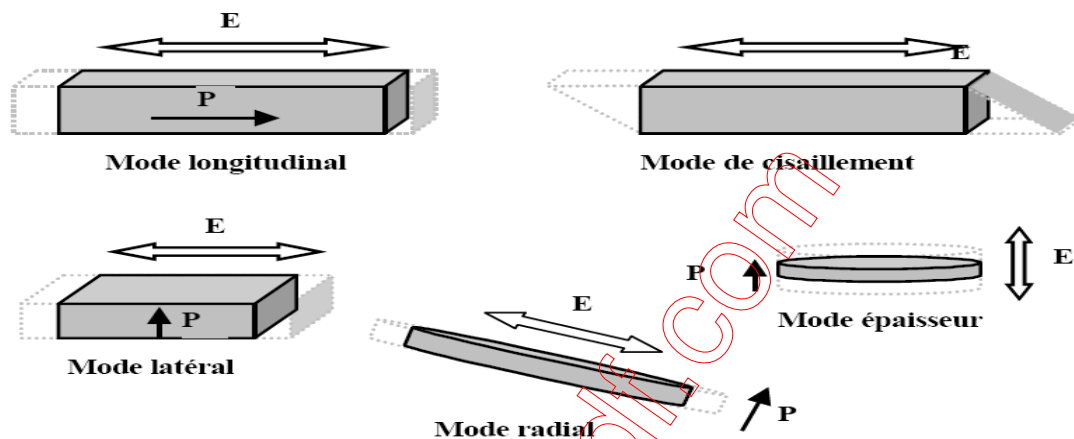


Figure I.10 : Modes de vibrations fondamentaux d'une céramique piézoélectrique

Coefficient de couplage électromécanique

Les équations générales de la piézoélectricité permettent de déterminer l'importance du couplage élasto-électrique. Cependant du fait de leur caractère tensoriel elles sont très lourdes et difficiles à utiliser. En pratique, on préfère caractériser le couplage par un scalaire que l'on appelle coefficient de couplage [7]. Ce paramètre tient compte à la fois des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques du matériau. Il définira l'aptitude du matériau utilisé à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (ou réciproquement).

La définition du coefficient de couplage en accord avec les normes I.R.E. [6,8,9] est donnée par :

$$k = \frac{U_m}{\sqrt{U_E \times U_D}} \quad \text{I.4}$$

avec : $U_E \equiv$ l'énergie élastique

$U_D \equiv$ énergie diélectrique

$U_m \equiv$ énergie d'interaction, ou mutuelle, élasto-diélectrique

Ce coefficient est appelé coefficient de couplage statique, il est obtenu à partir d'une étude thermodynamique du système considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques.

Aussi peut-on quantitativement écrire :

$$k = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (I.5)$$

Suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration, ce coefficient de couplage varie. Le Tableau I.2 présente, suivant le mode de vibration les expressions qu'il peut prendre et les constantes mesurées.

Coefficient de surtension mécanique

Le coefficient de surtension mécanique appelé aussi facteur de qualité mécanique mesure les pertes mécaniques dans la céramique. Il est défini par :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie maximum emmagasinée pendant un période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (I.6)$$

Tableau I.2 : Echantillons pour caractérisation des modes fondamentaux

Echantillon	Déformation	Dimensions		Constantes mesurées	
		I.R.E	usuelles en mm	Piézoélectriques et diélectriques	mécaniques
Barreau		$D < \frac{L}{5}$	$L = 15$ $D = 6,35$	k_{33} d_{33} g_{33} ϵ_{33}^T ϵ_{33}^S	s_{33}^D s_{33}^E Q_{33}
Latéral		$l < \frac{L}{3}$ $e < \frac{L}{5}$	$L = 25$ $l = 5$ $e = 5$	k_{31} d_{31} g_{31}	s_{11}^D s_{11}^E Q_{31}
Radial		$D > 5e$	$D = 20$ $e = 2$	k_p k_{31} ϵ_{33}^T	σ^E s_{12}^E Q_p
Epaisseur		$D \gg e$	idem	k_t e_{33} h_{33} ϵ_{33}^S	C_{33}^D C_{33}^E Q_t
Cisaillement		$L > 8e$	$L = 10$ $l = 5$ $e = 1$	k_{15} d_{15} g_{15} ϵ_{11}^T ϵ_{11}^S	C_{55}^D C_{55}^E s_{55}^D s_{55}^E Q_{15}

I.9. Applications des matériaux ferroélectriques

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux alternativement. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le Tableau I.3 en fonction de l'effet utilisé

Tableau I.3 : Applications des matériaux ferroélectriques

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

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

- **Les céramiques massives** qui sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées industriellement par voie solide et utilisées pour leurs bonnes

propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications ;

- **Les monocristaux** ferroélectriques sont difficiles à réaliser et les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses. Cependant les monocristaux possèdent des propriétés piézoélectriques très élevées (Tableau I.4). Aujourd'hui Ils profitent du regain d'intérêt observé depuis les années 90 notamment avec les PMN-PT et PZN-PT.

Certains cristaux peuvent être utilisés dans des capteurs de pression (Quartz) ou des filtres à onde de surface (LiNbO₃) ;

- Les polymères ferroélectriques ont été découverts en 1969. L'effet Piézoélectrique a été mis en évidence sur des films de polymères de type polyfluorure de vinilydène (PVDF) étirés sous forts champs électriques. Ces matériaux sont faciles à mettre en forme mais leur couplage électromécanique est faible et leur température de fonctionnement inférieure à 100°C. Les applications des polymères piézoélectriques sont dans des domaines tels que les capteurs ou les composants pour la robotique et l'optique. Aujourd'hui, il existe une nouvelle classe de polymères piézoélectriques : les polymères irradiés.
- **Les composites** qui sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

Tableau I.4 : Caractéristiques piézoélectriques de quelques matériaux

	Monocristaux			Céramique	polymère
	Quartz	LiNbO ₃	LaTiO ₃	PZT	PVDF
Température de Curie T_c (°C)	573	1210	655	< 350	180
Constante diélectrique ε_r	4,5	29	45	200 - 4000	12
Constante de charge d₃₃ 10⁻¹² C/N)	2	6	8	40 – 750	20
Coefficient de couplage k₃₃ (%)	10	23	45	40 - 70	14

I.10. Les matériaux piézoélectriques : les zircono-titanates de plomb

I.10.1. Introduction

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanate de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [10]. 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.10.2. Description de la structure pérovskite

Comme BaTiO_3 les matériaux PZT, de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (avec $0 \leq x \leq 1$), cristallisent dans la structure pérovskite ABO_3 . Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La Figure I.11 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (Figure I.12 [11]).

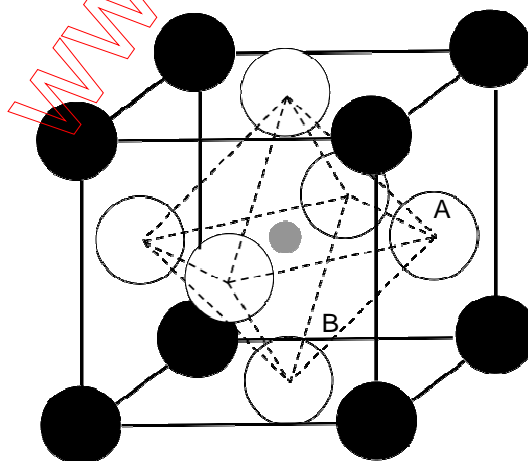


Figure I.11 : Maille pérovskite cubique du PZT

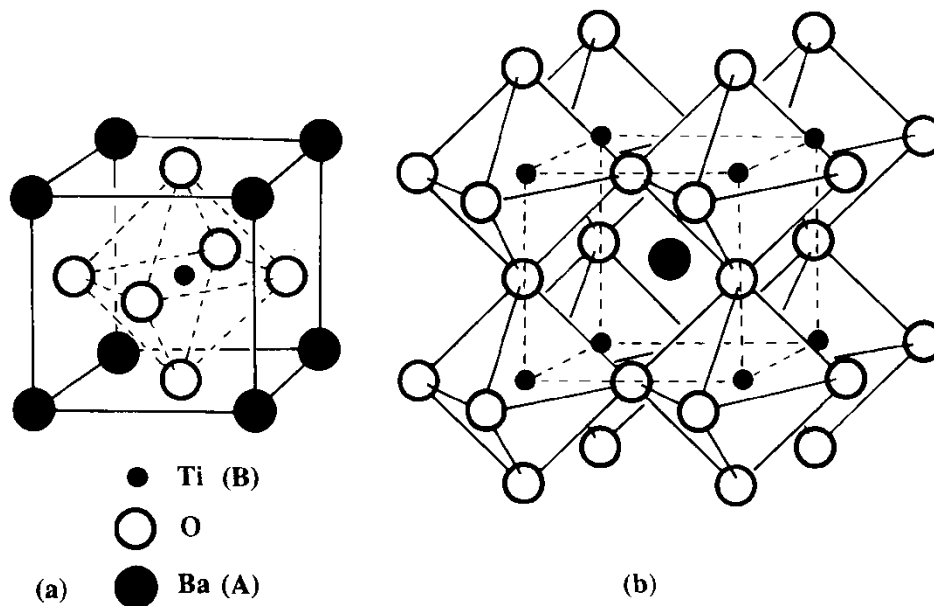


Figure I.12 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

I.10.3. Condition de stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres. Le premier est le facteur de tolérance t , appelé facteur de Goldschmidt, donné par :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (1.7)$$

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que pour $0,8 \leq t \leq 1,08$. Toutefois, la perovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < 1$: l'ion A peut être mobile dans le réseau.

Le second critère de stabilité de la structure est l'ionicité des liaisons. La quantité de liaisons ioniques est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$\bar{\chi} = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2} \quad (1.8)$$

Où χ_{A-O} χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite idéale a un caractère ionique prononcé.

I.10.4. Solution solide de PZT

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 et de PbZrO_3 . En effet le mélange de PbTiO_3 ferroélectriques et de PbZrO_3 antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [12]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de PbZrO_3 52% / PbTiO_3 48% qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

I.10.4.a. Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3

La structure pérovskite cubique, décrite au paragraphe I.10.2, ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de T_c , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe x (système quadratique) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions sont schématisées sur la Figure I.13.

La Figure I.14 montre le diagramme de phase du mélange $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ proposé par Jaffe [12] en fonction du pourcentage de PbTiO_3 et de la température. La maille pérovskite peut être sous trois formes suivant la température et le rapport Zr/Ti. La phase haute température est de symétrie cubique quelle que soit la composition. La ligne T_c représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique (groupe ponctuel : $m\bar{3}m$) et la phase ferroélectrique. La frontière de phase morphotrope (FPM) divise la phase ferroélectrique en deux régions :

- Une région de symétrie quadratique (groupe ponctuel : $P4mm$) pour $x > 0,5$ (composition riche en titane) ;
- Une région de symétrie rhomboédrique (groupe ponctuel : $R3m$) pour $x < 0,5$ (composition riche en zirconium).

A température ambiante, la FPM se situe au voisinage du rapport $Zr/Ti = 52/48$. D'après Mishra [13,14], la FPM correspond à un mélange biphasique quadratique/rhomboédrique pour des taux de zirconium compris entre 49 et 55%. Cette largeur de frontière dépend du procédé d'élaboration des céramiques [15] et peut être modifiée en introduisant des dopants dans la structure pérovskite. Les paramètres de maille changent brutalement pour les compositions proches de la frontière de phase morphotropique (Figure I.15). Des études récentes montrent que cette région ne serait pas constituée comme on la était possible de le penser, d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique mais qu'il existerait également une phase monoclinique [16].

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

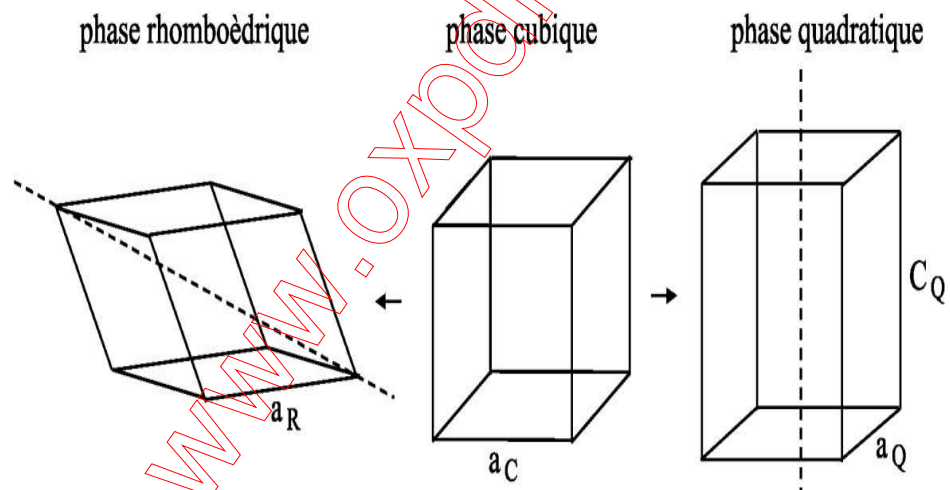


Figure I.13 : Déformations possibles de la structure de PZT

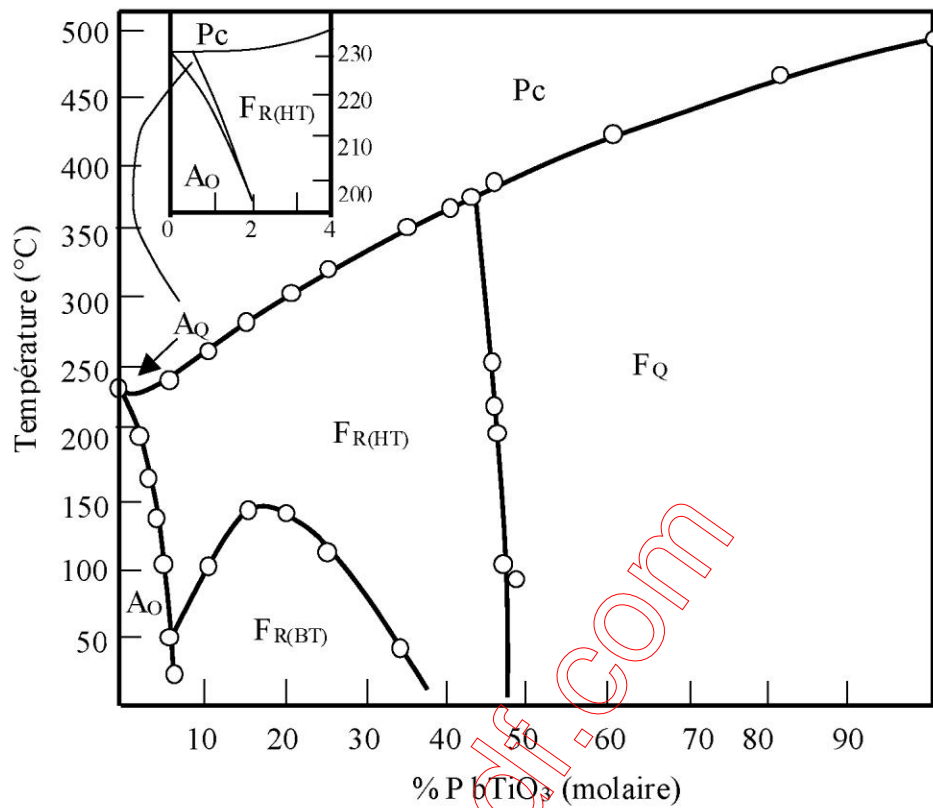


Figure I.14 : Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 - PbTiO_3 d'après [12]

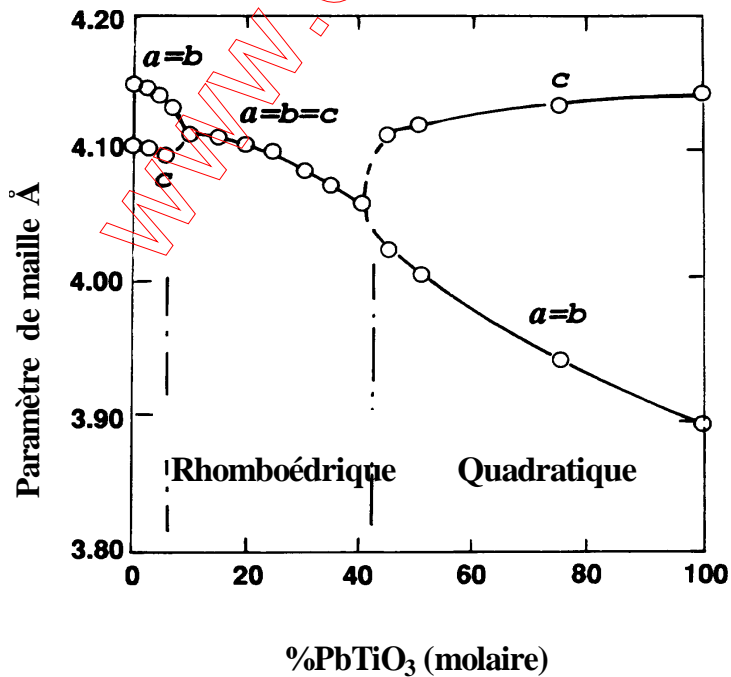


Figure I.15 : Evolution des paramètres de maille en fonction du rapport Zr/Ti

I.10.4.b. Domaines ferroélectriques dans les PZT

Dans les PZT, les distorsions de la maille cubique en dessous de la température de Curie donnent principalement naissance à deux phases ferroélectriques (cf. I.10.4.a) dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti. Le déplacement des positions d'équilibres des ions du réseau provoqué par ces déformations conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives, qui induit la formation du dipôle permanent. Suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même (Figure I.16).

Pour la phase quadratique, la déformation suivant l'axe C [001] de la maille cubique originale, induit une polarisation spontanée dans la même direction. Comme il existe six axes [001] équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être suivant les six directions ($[100]$, $[1\ 00]$, $[\bar{0}10]$, $[0\ 1\ 0]$, $[00\bar{1}]$ et $[00\ 1]$) qui forment à l'échelle du réseau un sixième de domaines pré-orientés dans le sens de la polarisation, un sixième de domaines à 180° et deux tiers de domaines à 90° .

Lorsque la symétrie est rhomboédrique, les distorsions suivant les axes x, y, z de la maille pérovskite originale, induisent une polarisation spontanée suivant la direction [111]. Il existe donc huit directions ($[111]$, $[\bar{1}\ 1\ 1]$, $[\bar{1}\ 1\ \bar{1}]$, $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$, $[1\ \bar{1}\ \bar{1}]$, $[1\ \bar{1}\ 1]$, $[1\ 1\ \bar{1}]$ et $[1\ 1\ 1]$) possibles de polarisation spontanée dans cette phase qui forment à l'échelle du réseau un huitième de domaines pré-orientés dans le sens de la polarisation, un huitième de domaines à 180° , trois huitièmes de domaines à 70° et trois huitièmes de domaines à 109° . Un exemple des directions de la polarisation spontanée en fonction du rapport Zr/Ti et de la température est représenté sur la Figure I.16 [17].

Dans la zone morphotropique, la permittivité relative ϵ_r et le facteur de couplage électromécanique qui est un paramètre important pour décrire l'activité piézoélectrique, augmentent brutalement et présentent un maximum pour un rapport $Zr/Ti = 52/48$ (Figure I.17). Les quatorze directions possibles de polarisations dans la zone morphotropique (8 pour la structure rhomboédrique et 6 pour la structure quadratique), ou la présence de la phase monoclinique à température ambiante, peuvent être expliquées en partie le comportement des céramiques piézoélectriques dans cette région [18].

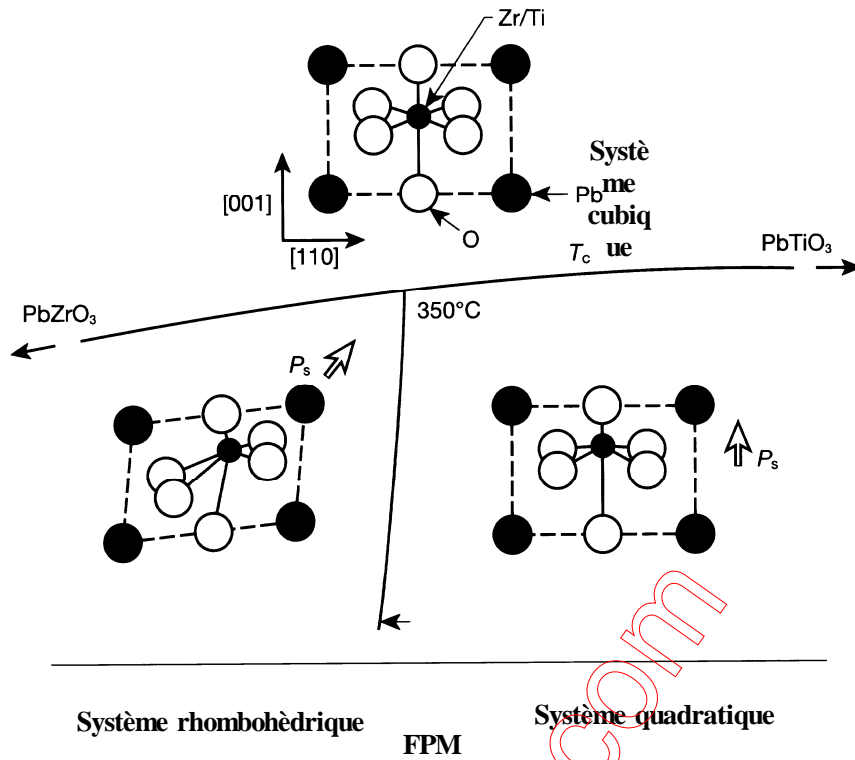


Figure I.16 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti

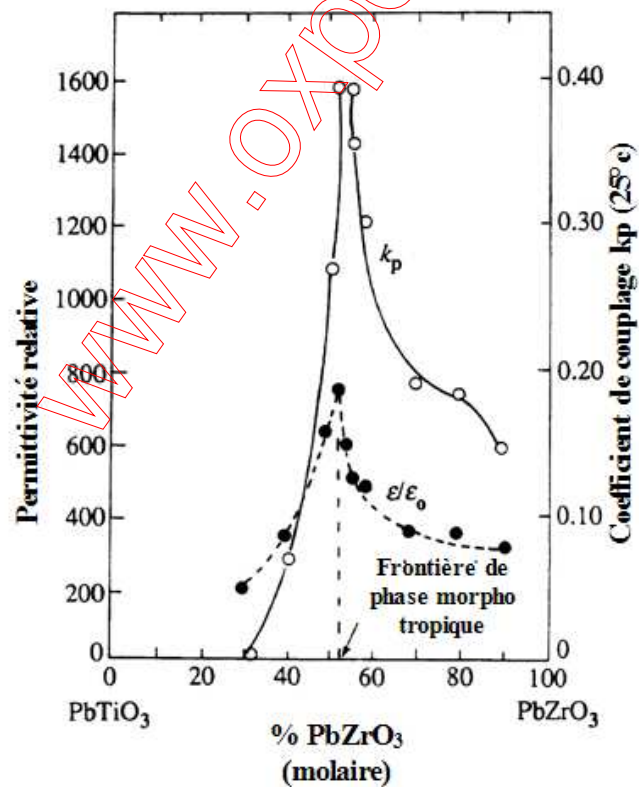


Figure I.17 : Propriétés piézoélectriques et diélectriques pour les solutions solides de PbZrO_3 - PbTiO_3 d'après [12]

D'après Berlincourt [19], la polarisation rémanente parfaite d'un monocristal dépend du nombre de directions possibles de P_s . Ainsi il a été calculé que l'on pouvait obtenir 83% de la polarisation maximale pour la phase quadratique et 87% pour la phase rhomboédrique.

I.10.4.c. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

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

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [12,20].

Dopant isoivalent ou valence compensée

Dans les PZT, une partie des ions Pb^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations de même valence et de rayon ionique voisin de l'ion substitué. Dans $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, 5% du plomb en site A est remplacé par du Strontium Sr^{2+} . Le dopage permet d'augmenter le caractère ionique de la maille ce qui se traduit par un abaissement du point de Curie et une augmentation de la permittivité. L'association du baryum et du strontium en site A dans les PZT va permettre une forte polarisation et une grande sensibilité piézoélectrique [21].

Dopants accepteurs (valence inférieure à celle du site qu'ils occupent)

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite. Les dopants accepteurs augmentent la dureté des propriétés des PZT. En effet ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, et une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage. La Figure I.18 montre l'influence de Na^+ sur le coefficient de couplage d'un PZT. Lorsqu'un accepteur (dopant dur) remplace un ion de valence supérieure, des lacunes d'oxygène sont créées dans le réseau pour assurer l'électroneutralité de la céramique. Ainsi, la substitution de deux ions Pb^{2+} par deux ions K^+ entraîne la création d'une lacune d'oxygène (les lacunes sont doublement chargées

positivement et notées \check{V}_0) Ces lacunes sont également responsables du vieillissement des propriétés du PZT et par conséquent du champ interne. La concentration des lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite ne peut pas dépasser une certaine limite afin de maintenir la stabilité du réseau tridimensionnel d'octaèdres d'oxygènes.

Dopants donneurs (valence supérieure à celle du site qu'ils occupent)

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B. Dans $\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, où 2% des sites A sont substitués par La^{3+} , l'excès de charge positive apporté par La^{3+} entraîne la formation de lacunes cationiques (\check{V}_{Pb}'') en site A [12] par un départ de plomb. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage (par exemple k_p) (Figure I.18), de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique (par exemple Q_{33}). Les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont facilement dépolarisables sous sollicitations extérieures. Ce comportement est dû aux lacunes de plomb, créées lors de l'élaboration du matériau, qui n'interdisent pas le déplacement des murs de domaines comme les lacunes d'oxygène.

Enfin, les matériaux peuvent être dopés avec plusieurs dopants donneurs et/ou accepteurs. L'influence des différentes substitutions sur le comportement du PZT dépend de la valence et de la concentration de chaque substituant. Le Tableau I.5 résume les propriétés du matériau obtenues avec chaque type de substitution, au voisinage de la zone morphotropique.

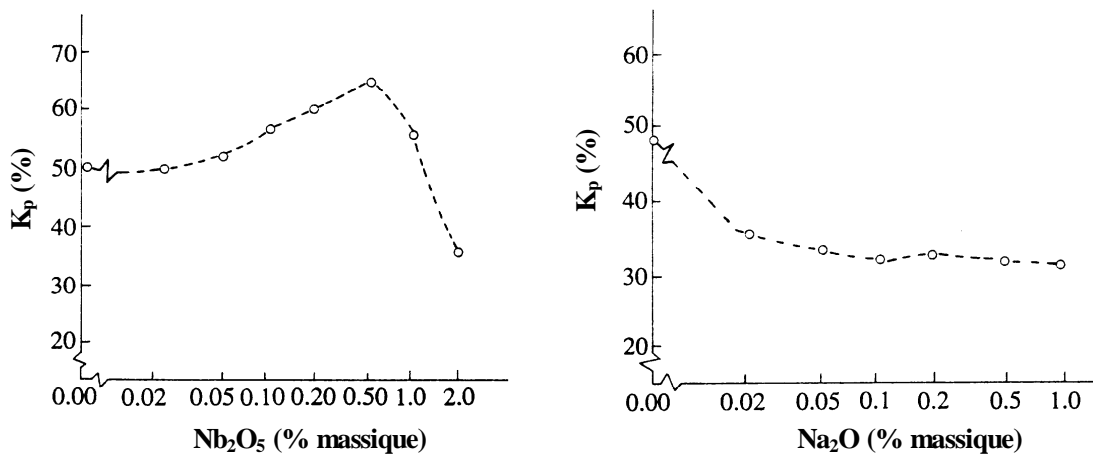


Figure I.18 : Evolution du coefficient de couplage pour un PZT dopé avec un donneur (a) ou un accepteur (b)

Tableau I.5 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT (les rayons ioniques (10^{-9} m) des dopants sont donnés entre parenthèses [11, 20])

Dopant	Principaux effets
Dopant isovalent	- Diminution du point de Curie
Ba ²⁺ (0,134), Sr ²⁺ (0,112) à la place de Pb ²⁺ (0,132)	- Augmentation de la permittivité
Sn ⁴⁺ (0,071) à la place de Zr ⁴⁺ (0,068) ou Ti ⁴⁺ (0,079)	
Dopant accepteur	- Diminution de la permittivité
K ⁺ (0,133) ou Na ⁺ (0,094) à la place de Pb ²⁺ (0,132)	- Diminution de tan δ
Fe ³⁺ (0,067), Al ³⁺ (0,057), Sc ³⁺ (0,083), In ³⁺ (0,092) ou Cr ³⁺ (0,064) à la place de Zr ⁴⁺ (0,068) ou Ti ⁴⁺ (0,079)	- Diminution de k_p
	- Augmentation de Q_m
Dopant donneur	- Augmentation de la permittivité
La ³⁺ (0,122), Nd ³⁺ (0,115), Sb ³⁺ (0,090), Bi ³⁺ (0,114) ou Th ⁴⁺ (0,110) à la place de Pb ²⁺ (0,132)	- Augmentation de k_p
	- Diminution de Q_m
Nb ⁵⁺ (0,069), Ta ⁵⁺ (0,068), Sb ⁵⁺ (0,063) ou W ⁶⁺ (0,065) à la place de Zr ⁴⁺ (0,068) ou Ti ⁴⁺ (0,079)	- Augmentation de la résistivité ($\times 10^3$)

I.11. Comportement des céramiques sous fortes sollicitations

Les équations constitutives de la piézoélectricité permettent de décrire avec une précision raisonnable les actionneurs piézoélectriques lorsque ces derniers sont sollicités en bas niveau de champ électrique et de contrainte [22]. Dans les applications de puissance, les céramiques fonctionnant sous haut niveau de sollicitations présentent des phénomènes caractéristiques d'un comportement non linéaire. On observe une augmentation non proportionnelle des pertes qui est essentiellement liée aux mouvements des murs de domaines [23] ainsi qu'à un échauffement excessif pouvant conduire à un endommagement du transducteur avec dépolarisation partielle des céramiques [24,25,26].

Pour comprendre l'origine des non-linéarités, il faut se rappeler que l'existence d'un effet piézoélectrique dans les céramiques est due à un processus tout à fait non linéaire, la polarisation. En effet les domaines qui ont été orientés pendant le processus de polarisation vont, sous haut niveau de sollicitations mécaniques ou électriques, avoir tendance à reprendre leur direction initiale. Ces réorientations sont irréversibles et apparaissent suivant un ordre précis.

Dans un premier temps, pour une structure quadratique et rhomboédrique, des réorientations de domaines dont les axes sont orientés à 180° peuvent avoir lieu sous fort niveau d'excitation électrique car elles n'entraînent pas de déformation mécanique [27]. Ensuite, un autre type de réorientation apparaît : on observe une rotation de l'axe dipolaire de 90° dans la structure quadratique, de 109 ou 71° dans une structure rhomboédrique qui implique des changements de dimensions, et donc une déformation. D'après Hardtl, Gerthsen et Schmidt [28], le mouvement des murs de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques.

I.11.1. Caractérisation sous champ électrique

Les coefficients diélectriques et piézoélectriques qui sont généralement étudiés sous fort champ électrique sont les suivants :

- La permittivité ;
- Les pertes diélectriques ;
- La fréquence de résonance.

Le Figure I.19 montre, pour un matériau dur et un matériau doux, l'évolution de la permittivité relative et de l'angle de pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué de fréquence 1 kHz. Ces deux coefficients augmentent de manière non négligeable avec le champ et caractérisent déjà un comportement non linéaire.

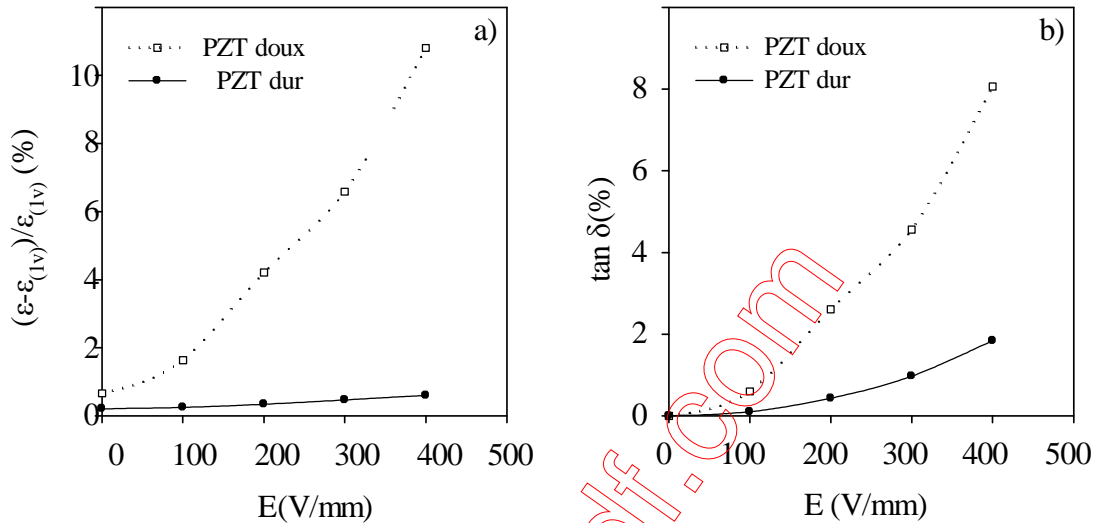


Figure I.19 : Evolution de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction du champ appliqué à 1 kHz

L'évolution de la fréquence de résonance en fonction du champ appliqué est représentée Figure I.20. Le comportement non linéaire se traduit par un décalage de la fréquence de résonance lorsque l'échantillon est soumis à un champ alternatif de quelques volts par millimètre qui induit une grande déformation car on est à la résonance. Ces phénomènes peuvent être bien représentés à l'aide d'une théorie non linéaire basée sur le développement à un ordre supérieur des équations piézoélectriques [29]. Cependant il n'existe pas de modèle simple expliquant l'hystérésis de polarisation sous champ électrique, la dépolarisation sous contrainte ainsi que l'évolution des cycles d'hystérésis en fréquence.

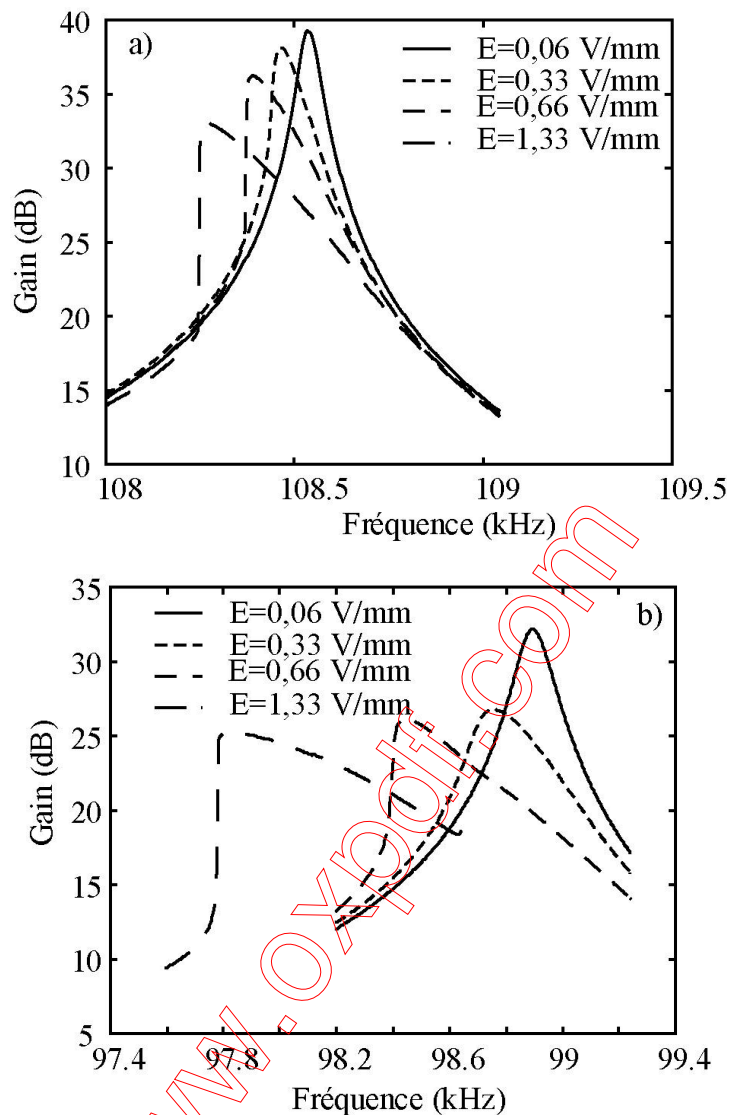


Figure I.20 : Evolution de la fréquence de résonance du mode longitudinal en fonction du champ pour un matériau dur (a) et un matériau doux (b)

I.11.2. Caractérisation sous contrainte uniaxiale

L'effet de la contrainte uniaxiale sur les propriétés piézoélectriques d'un matériau est intéressant à connaître, notamment pour les transducteurs qui sont amenés à subir des contraintes importantes lorsqu'ils sont utilisés dans des applications telles que les sonars ou les gyroscopes. Pour mettre en évidence le caractère non linéaire des céramiques piézoélectriques sous contrainte statique uniaxiale, on mesure la variation du coefficient de charge d_{33} et de la permittivité relative en fonction de cette contrainte. L'évolution du coefficient de charge d_{33} est représentée sur la Figure I.21 pour un matériau dur et un matériau doux.

L'interprétation physique des phénomènes mis en jeu lorsque l'on soumet une céramique piézoélectrique à une forte contrainte uniaxiale suivant sa direction de polarisation a fait l'objet d'une recherche approfondie menée par Berlincourt et Krueger [19]. Il faut remarquer que les non-linéarités observées dépendent du type de PZT considéré. Pour les PZT « durs », l'évolution des coefficients piézoélectriques en fonction de la contrainte uniaxiale est due dans un premier temps à la désorientation à 90° des domaines ferroélectriques qui ont été orientés lors de la polarisation. Dans un deuxième temps, lorsque l'on augmente la contrainte il apparaît des basculements à 180° de certains domaines et ces phénomènes sont irréversibles. Pour les PZT « doux », ces phénomènes apparaissent pour des niveaux de contrainte plus faible que pour les PZT durs.

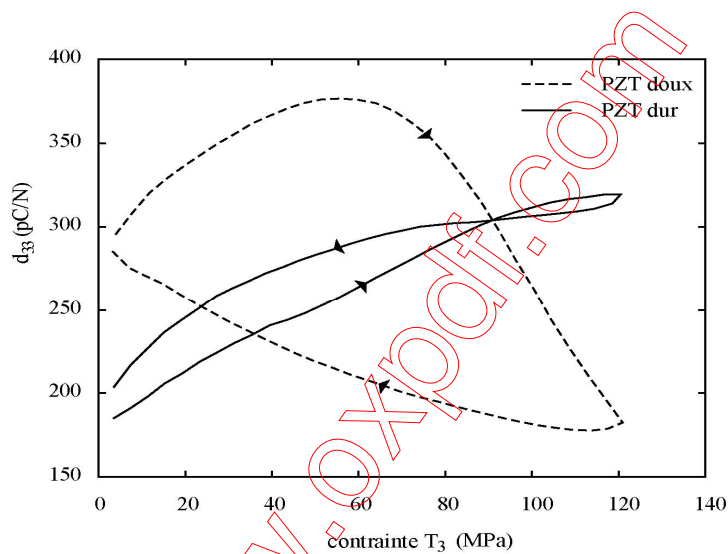


Figure I.21 : Evolution du coefficient de charge d_{33} en fonction de la contrainte

Aujourd'hui, il est difficile de connaître l'évolution des coefficients piézoélectriques d'un matériau autrement que par des mesures expérimentales. Il n'existe pas de normes et les mesures actuelles sont incomplètes et difficiles à relier à une théorie non linéaire rigoureuse.

I.12. Stabilisation des PZT

L'hystérésis étant préjudiciable aux qualités de la céramique, il est nécessaire de stabiliser les coefficients piézoélectriques et diélectriques des céramiques. Sous haut niveau de sollicitation, les coefficients des céramiques doivent varier linéairement et de façon non hystérétique. Dans les céramiques piézoélectriques, Härdtl distingue quatre types de pertes[30] :

- Celles dues au mouvement des murs de domaines ;
- Celles liées au réseau cristallin ;
- Celles provenant de la microstructure de la céramique polycristalline ;
- Celles dues à la conductivité.

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

D'une part, par la création de lacunes d'oxygènes qui contractent le réseau et limitent le grossissement des grains durant le frittage. Elles piègent les murs de domaines limitant l'amplitude de leur déplacement lorsque les matériaux sont sollicités. De nombreux auteurs, Carl, Thomann et Härtl [30, 31, 32] distinguent trois types de mécanismes pour expliquer le phénomène de stabilisation des murs de domaines.

L'effet de volume :

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

Effet de murs de domaines :

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

Effet des joints de grains

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

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

D'autre part, la configuration des murs de domaines peut être stabilisée par la création d'une polarisation induite de compensation. Cette polarisation est créée par la présence de site donneur et accepteur dont les électrons vont pouvoir commuter entre eux pendant la phase de polarisation. Ce transfert d'électrons tend à diminuer les charges d'espaces existant aux murs de domaines. La diminution de la densité de charge d'espaces par les charges libres disponibles conduit à une position d'équilibre d'énergie minimum des parois de domaines [33]. Ce phénomène favorise la réversibilité des caractéristiques électromécaniques sous sollicitations.

Des études menées au laboratoire depuis plusieurs années par Eyraud [34, 35, 36, 37], Audigier [38] et Guiffard [39, 40] ont montré qu'il était possible de stabiliser la configuration des murs de domaines en introduisant des dopants comme l'ion fluorure dans le sous réseau anionique. La substitution de l'oxygène par le fluor permet d'obtenir des matériaux dont les coefficients sont stables sous haut niveau de sollicitations extérieures.

www.oxford.com

Chapitre II
Méthodes et techniques
expérimentales utilisées pour
l'élaboration et la caractérisation
Physico-chimique de PZT

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 une méthode d'élaboration particulière, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle etc..., dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, il y a plusieurs méthodes pour élaborer ces matériaux.

Dans ce chapitre les différents procédés principaux de synthèses des poudres et des céramiques de type PZT et le choix de la méthode qui est utilisée dans ce travail.

II.2. Elaboration des céramiques:

La fabrication d'une céramique généralement fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une telle céramique décrit en figure II.1 [1, 13,19].

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes principales dans le procédé de fabrication des céramiques, en effet, les caractéristiques de la céramique dépendant d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage [1,13].

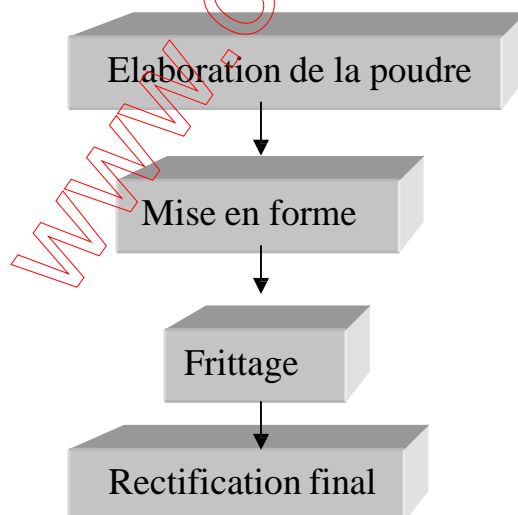


Figure II.1: Procédé d'élaboration des céramiques [1, 13,19].

II.3. Les méthodes d'élaboration des poudres de PZT:

La solution solide de zirconate titanate de plomb $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ a été synthétisée pour la première fois en 1954 par Jaffe [8, 9, 11,13]. La préparation de poudre c'est une étape importante pour la mise en oeuvre d'une céramique massive. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peuvent être séparées en 2 catégories selon que la synthèse :

- 1 - Synthèse par voie liquide.
- 2 - Synthèse par voie solide.

II.3.1. Les synthèses par voie liquide (chimique) :

La synthèse par voie liquide permet d'obtention des poudres à répartition chimique homogène, il est défini par transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les trois techniques principales sont: le procédé de sol gel, le procédé de co-précipitation et la synthèse hydrothermale [8,9].

II.3.1.a. Le procédé de sol-gel :

Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui même, après le traitement thermique, il donne le matériau final. Cette méthode est utilisée pour élaborer de plusieurs types de céramique et elle est plus utilisée ces dernières d'années pour élaborer des couches minces à base de PZT [20].

➤ Les matériaux premiers et préparation :

Les matériaux premiers utilisés dans cette méthode sont généralement des alkoxydes organométalliques de formule général $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyle. Pour le PZT, la solution est formée à partir d'alkoxydes contenant les éléments métalliques Zr et Ti et l'acétate de plomb [13, 20, 23,27]. Généralement les plus part des littératures utilisent les matières premières suivantes: n-propoxide de zirconium $Zr(OC_3H_7)_4$, isopropoxide de titanum $Ti(OC_3H_7)_4$ et l'acétate trihydrate de plomb $(Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O)$ [20,27-30].

Cette technique de chimie douce ou synthèse à basse température, les réactions de polymérisation inorganique en phase liquide contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel, le sol peut être défini comme une dispersion stable des matériaux organométalliques précédents dans un solvant à 80°C, où les solvants les plus utilisés pour la préparation de PZT sont des alcools (méthanol, propanol) de formule chimique générale ACOH ou acide-acétique (ACOOH) [23,25,27]. L'hydrolyse partielle de ce sol en ce milieu acide et après 12 heures d'agitation crée un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou sol centré appelé gel.

Cette polymérisation évite tout les phénomènes de ségrégation (mélange homogène), le gel est ensuite filtré et séché à 100°C pour former le xérogel, puis calciné à température relativement basse peut être 500°C à 600°C quelque minutes pour obtenir l'oxyde désiré [27], où la température de séchage et la température de calcination ont une influence sur la formation de structure pérovskite [28,29].

Brunckova Medvecky et son groupe ont établi un organigramme général qui résume la méthode de sol-gel pour élaborer le PZT [27], il est illustré dans la figure II.2 :

www.oxford.com

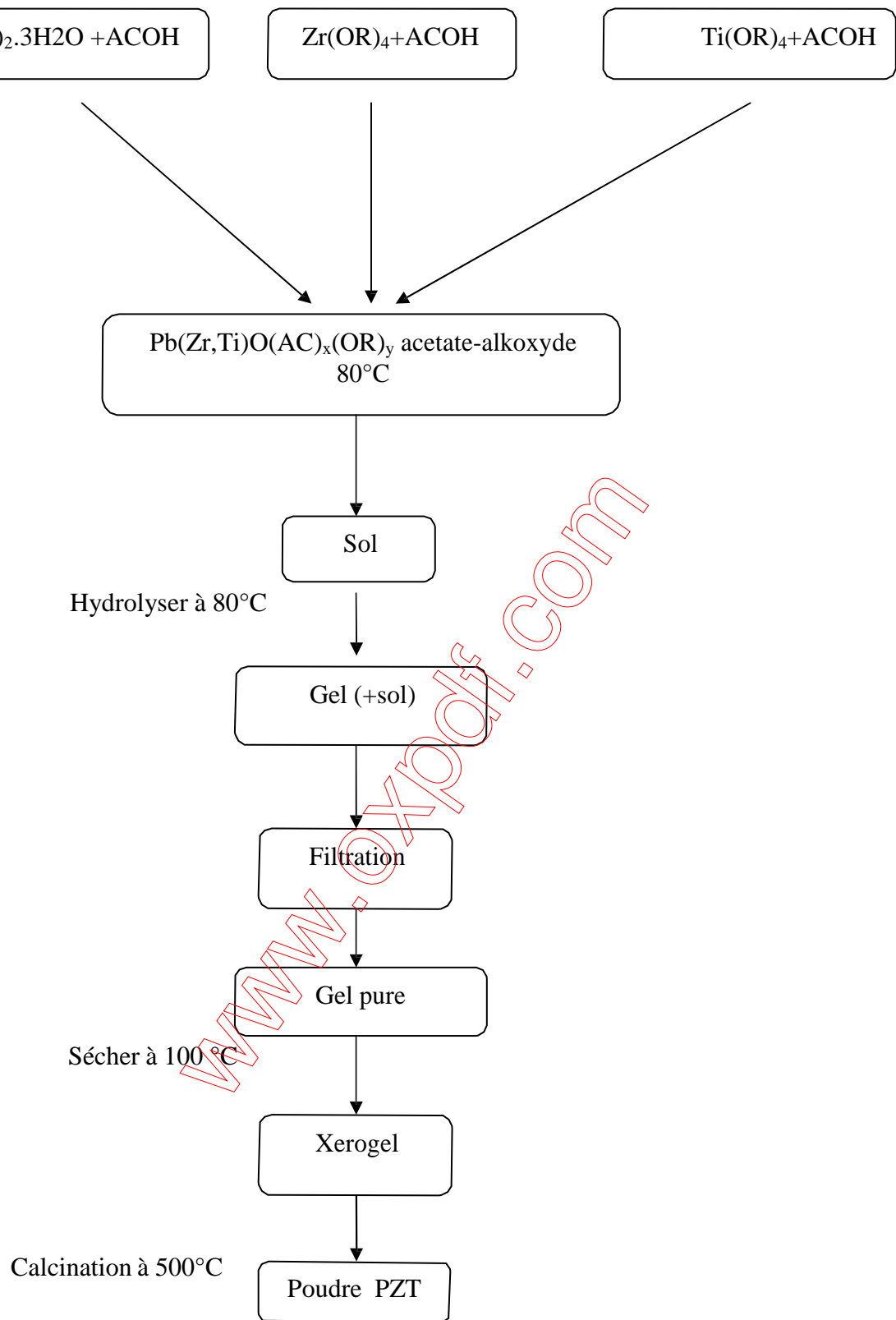


Figure II.2: Organigramme de préparation de poudre PZT par la méthode de sol-gel [27].

➤ **Les inconvénients et les avantages :**

La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité chimiquement très pure, géométriquement homogène [36], la température de calcination relativement basse et par cette méthode on peut obtenir le PZT sous forme de couche mince [24], mais elle est présente les inconvénients suivants:

- Impuretés organiques de résiduel.
- Elle est très sensitive à l'humidité et à la lumière [36,37].
- Elle consomme beaucoup de temps [37].
- Ce procédé est coûteux.

II.3.1.b. La synthèse par co-précipitation :

Ce procédé est une technique par la voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de PZT, elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, le précipité final est un composé d'hydroxydes de formule général $MR(OH)_x$ [31].

➤ **Les matériaux premiers et la préparation :**

Pour la préparation de PZT, les matières premières utilisées pour obtenir les hydroxydes: $Pb(OH)_2$, $ZrO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2$ sont des butoxydes ou des chlorures. Dans la série des réactions et plusieurs d'agitations il faut contrôler la valeur de PH solution, Eric Boucher [13] et Benoit Guifard [11] ont préparé la poudre de PZT à partir des matières premières précédentes et la préparation est basée sur les étapes suivantes : les butoxydes de zirconium $Zr(OC_4H_9)_2$ et butoxydes de titane $Ti(OC_4H_9)_2$ sont mélangés avec l'eau. Après agitation pendant 1 heure, une solution d'acétate de Plomb tétrahydraté ($(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 4H_2O$) est ajoutée qui réagit ensuite avec les oxalates de titane et les oxalates de Zirconium pour donner des dioxalates insoluble de formules chimiques $PbTiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O$ et $PbZrO(C_2O_4)_2 + 6H_2O$, la valeur de PH dans ce stade est environ 1.25. Pour permettre la précipitation des espèces encore solubles dans la solution à PH, une solution aqueuse d'ammoniaque est ajoutée au mélange et après 4 heures d'agitation qui fait passer le PH de 1,25 à 9,5 et on obtient alors un mélange d'hydroxydes de plomb, titanyle et zirconyle, la solution est filtrée, le précipité obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éviter les ions d'ammonium NH_4^+ , ensuite il est séché à $100^\circ C$ dans un étuve pendant 10 heures puis broyée à l'alcool pendant 1 heure avant d'être décomposé à $80^\circ C$

pendant 15 heures et les compositions finales sont; $Pb(OH)_2$, $ZrO(OH)_2$ et $TiO(OH)_2$, la composition des hydroxydes est en suite calcinée à la température 550-700°C pendant plusieurs heures (10 heures) pour donner la poudre finale de PZT de structure pérovskite [11,13,31]. Il est possible de résumer les étapes de cette méthode dans l'organigramme suivant :

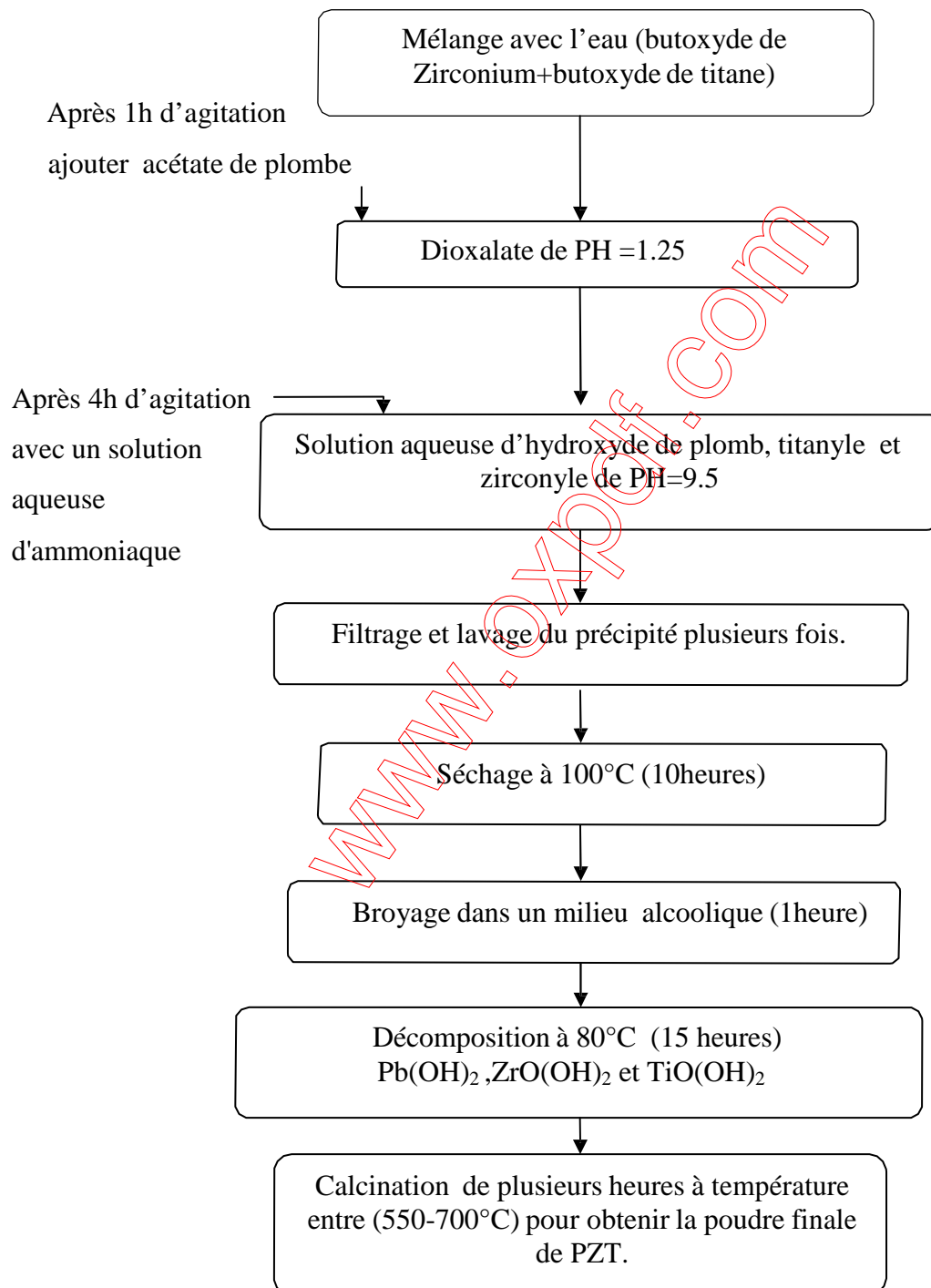


Figure II.3: Organigramme pour élaborer de poudre PZT par la méthode de co-précipitation.

➤ **Les inconvénients et les avantages:**

La poudre qui est préparée par co-précipitation est de bonne qualité, elle a des particules très fines et la température de calcination est très basse [31]. Mais cette méthode est plus coûteuse [36], et la gamme de valeur du PH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler chaque fois la valeur exacte de PH solution d'ordre de précipité, en plus cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées[31].

II.3.1.c. La synthèse hydrothermale :

➤ **Les matières premières et la préparation**

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour dépôt des matériaux divers [32]. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxides, le principe de cette méthode est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse [13,32-35]. Généralement, la préparation de cette solution est basée sur le protocole suivant [13,33] :

- 1- Mélange des précurseurs alcoolates de titane et de zirconium, puis hydrolyse.
- 2- Addition d'une solution aqueuse de nitrate de plomb
- 3- Ajustement de la basicité du milieu par ajout de KOH.
- 4- Traitement hydrothermal: typiquement la réaction se produit par un chauffage de l'autoclave (qui contient le mélange) vers 350°C et la pression à l'intérieure augmente pour atteindre 15 MPa [13].
- 5- Filtration, lavage et séchage : après traitement de l'hydrothermale, la solution est filtrée puis lavée plusieurs fois par l'eau distillée ou l'acide acétique, en fin elle est séchée pour obtenir la poudre désirée.

➤ **Les inconvénients et les avantages:**

Cette méthode est plus utilisée pour le dépôt des matériaux ferroélectriques, elle fut développée en 1991 pour le dépôt de PZT sur titane [32,35]. Elle présente quelques avantages : les matières premières utilisées relativement peu coûteuses, la poudre obtenue par cette méthode est très pure et elle permette à minimiser plusieurs étapes et la durée qui sont traditionnels dans les synthèses par voie liquide et la possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan quelque soit sa géométrie [32]. Malheureusement dans cette méthode,

certains précurseurs non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien de pression pour la réaction entre les précurseurs est difficile et c'est l'inconvénient majeur de ce procédé [32].

II.3.2. Les synthèses par voie solide :

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT. Elles peuvent être séparées en 2 méthodes :

A- La voie solide par calcination.

B- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

II.3.2.a. La voie solide par calcination:

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates, il peut se décomposer en des étapes suivantes :

1- Mélange et broyage :

Les matériaux premiers sont des oxydes, des carbonates ou des titanates, mais en générale pour élaborer le PZT, les matériaux premiers les plus utilisés sont des oxydes: PbO , ZrO_2 et TiO_2 . Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée des grains de petite taille, le mélange et le broyage sont des étapes essentielles du cycle de fabrication, c'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs [1, 36,38-40].

Les poudres (des oxydes) sont pesées suivant les quantités stoechio-métriques prévues par l'équation de réaction. Le mélange des poudres s'effectue dans un milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) dans un broyeur planétaire pendant plusieurs heures (4-24 heures), et le mélange obtenue est séché dans une étuve à 80°C pendant plusieurs heures puis broyé dans un mortier d'agate ou céramique

2. Calcination ou chamotage :

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis [1], alors pour ce but la calcination des poudres est réalisé à 850°C ou 950°C pendant 2heures, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagissent pour reformer la phase recherchée

(la structure pérovskite) [38,39]. Cette opération se fait dans un four à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement qui sont la vitesse de montée de la température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérations qui sont formés pendant la calcination [36].

II.3.2.b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec):

La préparation de poudre de type PZT par les méthodes précédentes (par la voie liquide ou par la voie solide par calcination) nécessite l'étape de calcination, mais il y a une autre méthode appelée activation mécanique, dans cette technique l'opération de calcination est négligée et est récupérée par le broyage sec de mélange des oxydes.

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT, est une nouvelle technique qui est apparue récemment (depuis 1999) [36]. Elle est formée de même étapes que la synthèse par la voie solide précédemment et utilise aux mêmes matériaux premiers, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures (>25 heures) dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique. d'après Lee [36] et Kong[35], ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont: la première est la transformation de mélange des poudres en matériau PZT de structure perovskite que se fait directement sans passage par les phases intermédiaires $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ comme la méthode de calcination, et le deuxième avantage c'est la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue a des particules très fine [36,42,45 -48] .

Les deux méthodes de la voie solide sont illustrées dans les deux organigrammes généraux de la figure II.4 suivante :

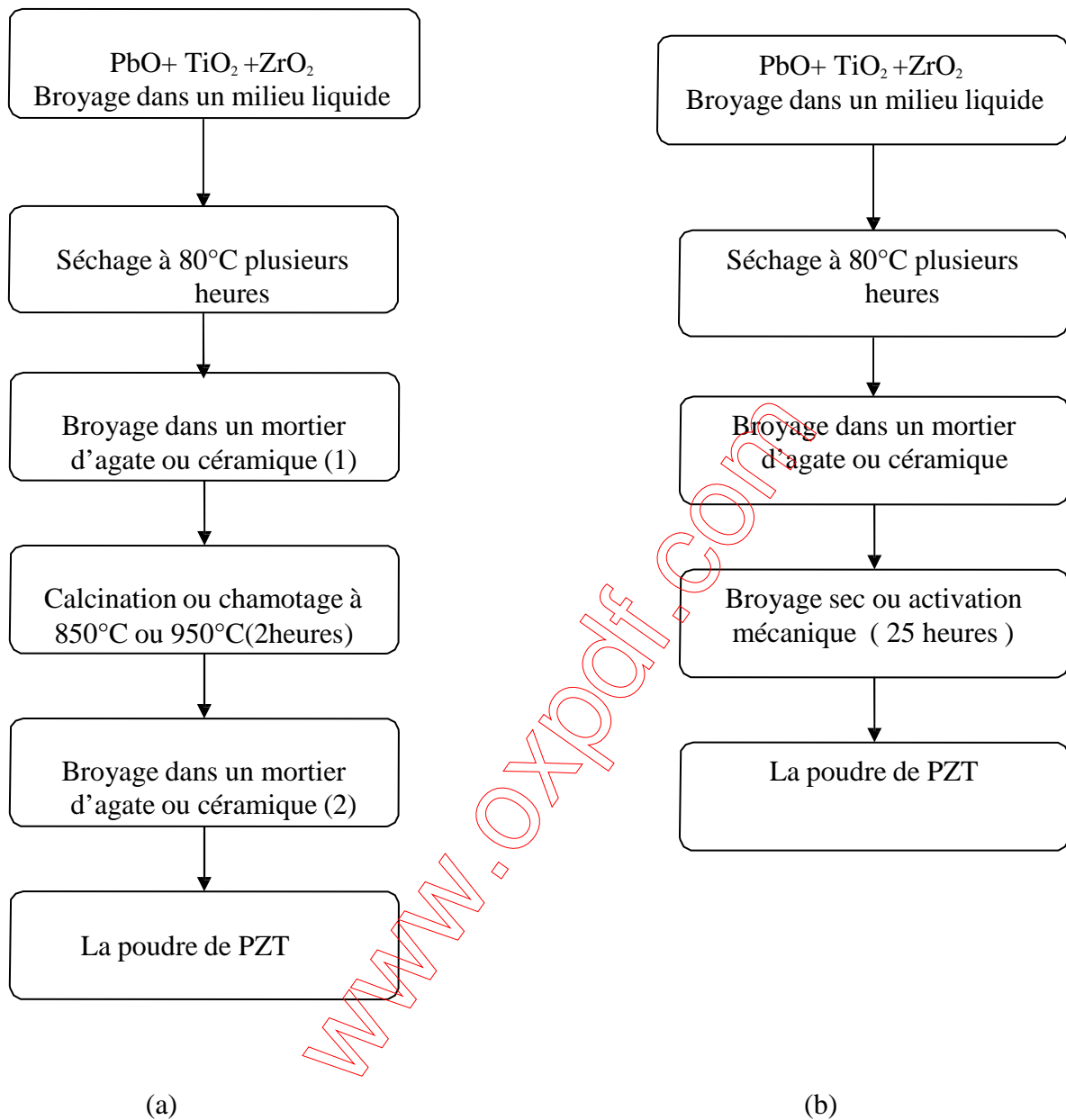


Figure II.4: Organigrammes pour élaborer de PZT par voie solide où (a) par calcination et (b) par activation mécanique.

➤ **Les inconvénients et les avantages de la voie solide :**

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais elle présente quelques inconvénients:

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérations [26,31].
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination [26].

II.4. Choix de la méthode:

Dans les paragraphes précédents nous avons présentés les différentes synthèses principales d'élaboration de la poudre de matériau PZT. Donc la synthèse par voie solide avec calcination présente quelques inconvénients, mais dans ce travail c'est cette méthode qu'on va utiliser pour élaborer la poudre de PZT, parce que c'est une méthode directe, plus simple, les matériaux premiers et les moyens utilisés sont peu-couteux, et ils existent dans notre laboratoire.

Il y a des études récentes qui ont montré qu'il est possible de négliger l'étape de calcination dans l'élaboration de poudre de PZT, où il est possible de préparer des échantillons de PZT par le broyage dans un milieu liquide et après le séchage on passe directement à l'étape d'élaboration de PZT sous forme de céramique massive [29,33].

II.5. Elaboration de PZT sous forme de céramique massive:

Après élaboration de PZT sous forme de poudre des petits grains, et pour obtenir ce matériau sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales :

- 1- La mise en forme
- 2- Le frittage

II.5.1. La mise en forme:

La poudre est comprimée dans une matrice qui préfigure la forme définitive de la pièce frittée, le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru) la compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus dures, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage [8,9].

Pour réduire des frictions parois /particules et particules/ particules et pour faciliter le compactage, on utilise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV), appelée liant organique. Ensuite, on ajoute à la poudre (par pourcentage 10% de masse de la poudre) sont alors enrobés d'une fine couche plastique ce qui entraîne la formation d'agglomérats dits (mous) facilement déformables et qui peuvent glisser les uns sur les autres pendant le compactage [11,13].

II.5.2. Le frittage

II.5.2.a. Définition:

C'est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Le frittage peut être définie comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants [8, 9, 11,13,14], il minimise de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure II.5

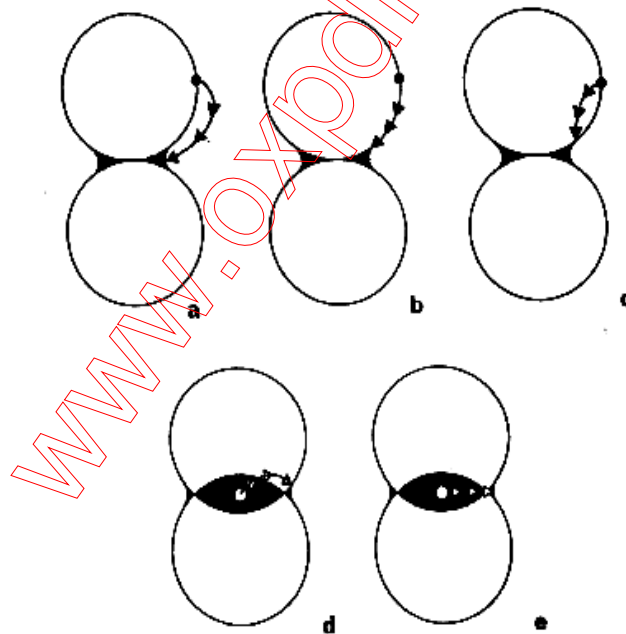


Figure II.5. Les mécanismes de transfert de matières [13].

- a- Évaporation /condensation et dissolution /cristallisation
- b- Diffusion en surface
- c- Diffusion en volume à partir d'une surface convexe
- d- Diffusion en volume à partir du joint de grain.
- e- Diffusion intergranulaire.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, en suite il y a densification et élimination des porosités intergranulaires. En fin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [13].

II.5.2.b. Les conditions de frittage:

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement par deux paramètres, la température (cinétique et palie) et l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau surtout le PZT est un matériau très sensible. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influe directement sur la composition stoechiométrique, plusieurs études sont effectuées pour arriver à des conditions expérimentales pour obtenir un matériau mieux cristallisée et bien densifiée pendant le frittage [36-38].

➤ La température de frittage (cinétique et palier) :

Le but principal dans ce travail est d'obtenir une céramique de PZT plus dense et approprié pour étudier les propriétés ferroélectriques et les propriétés piézoélectriques. Les études ont montré que il y a quelques facteurs qui déterminé la température convenable de frittage de PZT, par exemple la méthode d'élaboration de poudre et les dopants utilisés.

Lee et son groupe [36] ont fritté les échantillons de PZT à 1150 °C pendant 1h avec une vitesse 5°C /min où la poudre de ces échantillons est préparé par la voie solide de broyage sec, la densité relative a atteint à 96.8% pour la poudre qui est soumise à un broyage pendant 25h mais la densité de poudre qui est broyée pendant 10h a atteint à 95.0 % et la poudre qui n'a pas été soumise à aucun broyage et frittée à la température 1250 °C, sa densité a atteint 79% .

Kong [37] a démontré que c' est possible de préparer le PZT de structure perovskite directement par l'étape de frittage sans passer par l'étape de calcination ou l'étape de

broyage sec, le broyage des oxydes PbO , TiO_2 et ZrO_2 dans un milieu liquide pendant 4 heures et après la mise en forme, il a fritté les pastilles à des températures différentes, 1050°C , 1100°C , 1150°C et 1200°C à 2h et il a étudié le développement des structures microscopiques et la taille des grains avec l'augmentation de la température. L'échantillon qui est fritté à 1050°C sa densité est de 96% avec un volume de grain est $3.5\mu\text{m}$, à 1100°C la densité augmente à 98% avec le volume de grain $4.6\mu\text{m}$ à 1100°C jusqu'à 1150°C la densité reste constante mais le volume de grain augmente 5.1 à $5.9\mu\text{m}$ mais après 1200°C la densité décroît à cause de l'évaporation de PbO à haute température, et les échantillons qui sont frittés à 1100°C présentent des meilleurs résultats pour quelques mesures diélectriques par exemple $\epsilon_r = 1157$ à 1kHz , polarisation rémanente $P_r = 27.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 21\text{kV}/\text{cm}$.

Nous signalons que la température de frittage qu'on va prendre en considération dans ce travail est 1100°C pendant 2h pour avoir des échantillons de haute densité.

➤ L'atmosphère de frittage :

Le problème majeur de frittage de PZT est la volatilité de l'oxyde de plomb (PbO) pour les températures les plus élevées [27,33], puisque la température de fusion de cet élément est relativement basse (880°C) et la température de volatilité est inférieure à 1050°C , la quantité perdue de PbO peut varier le pourcentage stœchiométrique de composition. Pour résoudre ce problème ou pour au moins réduire la quantité de volatilité de cet élément, il y a plusieurs solutions soit pendant le frittage ou au début de préparation.

- a. Le frittage doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO , l'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une poudre d'oxyde mixte (PbZrO_3 , PbTiO_3 , PbO ou PZT), la poudre la plus utilisée est PbZrO_3 car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO_3 et du PZT. Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO_3 sont placés dans un creuset en alumine fermé par un couvercle scellé, la poudre de PbZrO_3 est placée en (sandwich) dans le creuset qui contient de la poudre de MgO qui entoure l'échantillon [11,13,40]. La figure II.6 donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset d'alumine étanché permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO . On isole la poudre de PbZrO_3 pour éviter la diffusion des ions titane du PZT

vers PbZrO_3 . Ce dispositif est utilisé en particulier pour les températures de frittage supérieures à 1200°C [11,13,14].

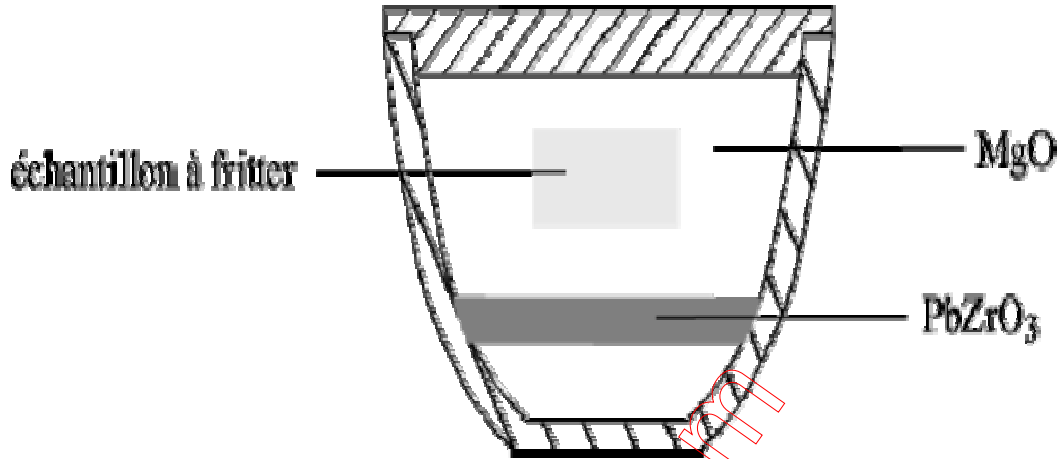


Figure II.6 : Dispositif de frittage [11]

- b. Pour compenser la quantité perdue de PbO pendant le frittage, on ajoute une quantité de cet élément au début de préparation de la poudre. Plusieurs recherches ont été effectuées pour déterminer la quantité qu'il faut ajouter, puisque il est difficile de déterminer la quantité exacte de volatilisation de PbO [36,40], mais la plupart des chercheurs dans ce domaine et pour un frittage réalisé à 1100°C ils ajoutent 10% de PbO . D'après Ajai Garg [36], la déviation de PbO soit perte ou gain est déterminé par la quantité stœchiométrique dénoté par y , si on considère que la formule finale de PZT après le frittage.

est $\text{Pb}_{1+y}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3+y}$, y est donné par la relation suivante :

$$y \times 100 = \frac{(W\% \text{PbO}_{\text{ajouté}} - \Delta m)}{M_{\text{PbO}}} \times M_{\text{PZT}} \quad \text{I.1. [41]}$$

où : Δm est la variation de la masse de l'échantillon après le frittage .

M_{PbO} est la masse molaire de PbO et le M_{PZT} la masse molaire de PZT.

Dans ce travail nous étudierons l'influence de la quantité PbO ajoutée et l'influence de la valeur de la force de pression (dans l'opération de mise en forme) sur la

formation de structure pérovskite (le pourcentage des phases rhomboédrique et quadratique), sur les propriétés ferroélectriques (le cycle d'hystérésis) et sur le coefficient piézoélectrique d_{33} .

II.6. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques de caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

II-6.1 / Analyses thermiques

Généralement, l'analyse thermique est définie comme «la mesure de la variation de certains paramètres et de certaines propriétés physiques en fonction de la température»; les méthodes que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos matériaux sont :

L'analyse thermogravimétrie « ATG », L'analyse thermique différentielle « ATD », L'analyse dilatométrique « TMA ».

a) Analyse thermogravimétrique « ATG »

L'ATG est la mesure de la variation de la masse (perte de masse) en fonction de la température ou du temps. Nos manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque « SETARAM- type TAG 24 » qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre (dans notre cas) ou de barreau jusqu'à une température maximale de 1750°C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 99,99°C/mn. Cet appareil travaille aussi sous atmosphère contrôlée.

b) Analyse thermique différentielle « ATD »

L'ATD consiste en la mesure de la différence de température entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence en fonction du temps. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon fait naître une différence de température avec le creuset de référence qui lui ne subit pas de transformation. Le maximum d'écart en température est atteint en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. L'ATD est sensible à la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonations, le départ d'eau de constitution des minéraux argileux et les transformations allotropiques.

c) Analyse dilatométrique « TMA »

Les analyses dilatométriques permettent principalement de suivre, au cours d'un cycle thermique, les transformations physico-chimiques du matériau d'une part et de caractériser les différents stades du frittage des céramiques d'autre part. Le dilatomètre utilisé est un appareil Setaram TMA92, permettant de travailler jusqu'à 1750°C, sous atmosphère contrôlée.

II-6.2 Analyse radiocristallographie

Les rayons X sont émis en bombardant une anode de cuivre par des électrons sous une tension d'accélération de 40 kV. Le dépouillement des diffractogrammes obtenus permet donc d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires, et de déterminer les paramètres de maille.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$d_{hkl} = n\lambda / (2\sin\theta)$$

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n: nombre entier.

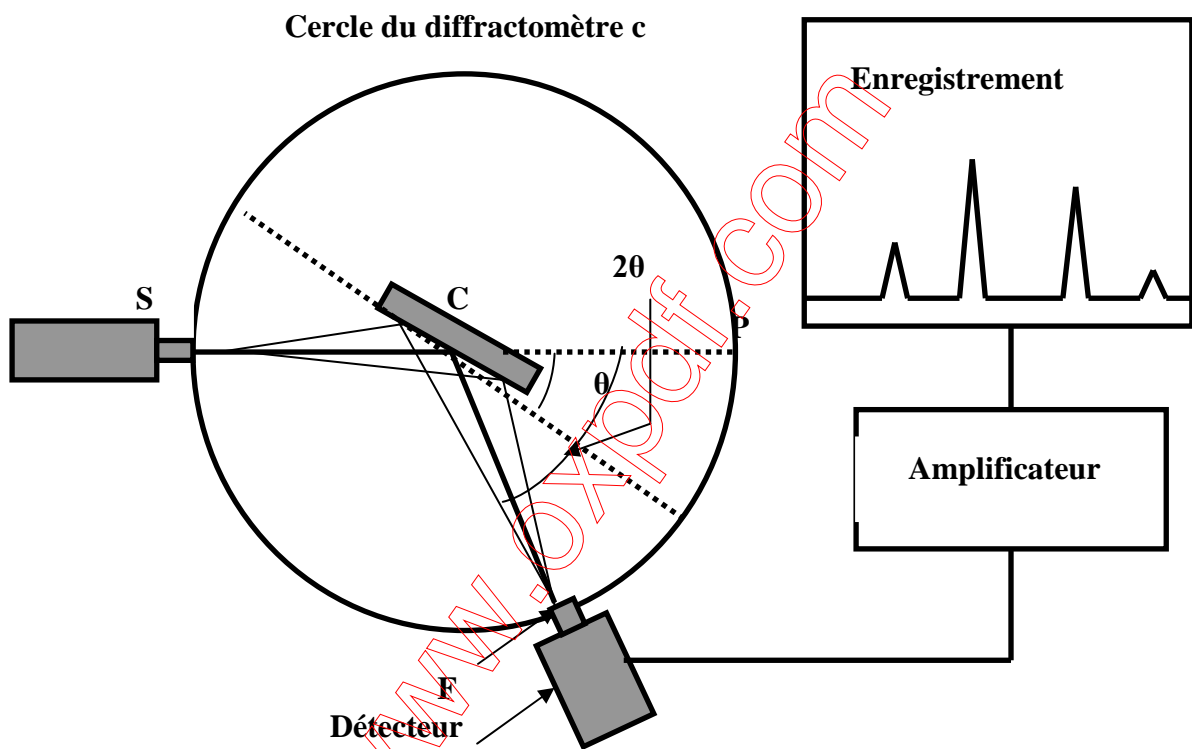
θ : angle de diffraction.

d_{hkl} : distance entre les plans interréticulaires (hkl) du réseau cristallin

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du matériau et sa structure cristalline.

Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.

Le diffractomètre utilisé est un D8 ADVANCE (BRUKER) équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 40 kV l'anticathode de cuivre par des électrons. Le cuivre excité émet des rayonnements « $K\alpha$ » et « $K\beta$ » par retombées des électrons du cuivre des couches L et M sur la couche K. On utilise la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm, la raie $K\alpha_2$ peut être supprimée du diagramme par logiciel et la raie $K\beta$ est absorbée par un nickel.



FigureII 8 : Principe du diffractomètre à poudre

II.6.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (EDS)

Principe et imagerie

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. Son principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension pouvant aller de 3 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires (SE) de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV). Ils ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). Les images présentent une bonne résolution et permettent d'appréhender le contraste topographique de l'échantillon dans une large gamme de grossissements.

Les électrons du faisceau primaire qui subissent des chocs quasi-élastiques sont rétrodiffusés (BSE) dans la direction inverse à l'émission et sont détectés par un autre dispositif placé au-dessus de l'échantillon. Les électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de

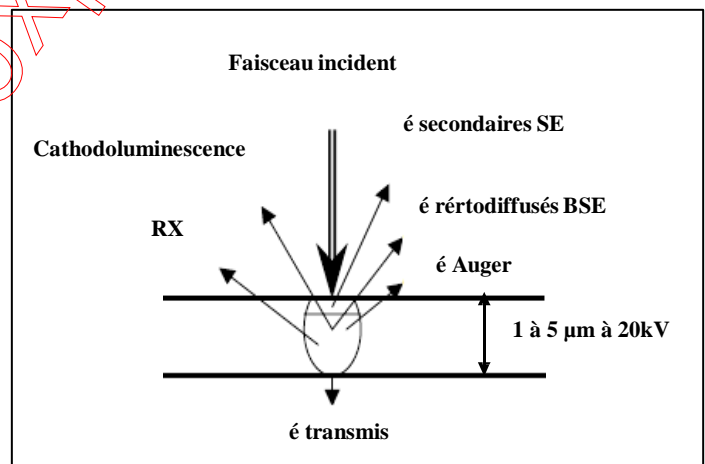


Figure II-12 : Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un matériau en MEB et les signaux émis

phase important, si bien que les zones de l'image comportant les éléments chimiques les plus lourds apparaissent plus claires [33]. On parle donc de contraste chimique ou de numéro atomique.

Microanalyse

La microanalyse utilise le système EDS (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale. L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative.

La distance de travail préconisée pour l'analyse est de 10mm et la tension d'accélération de 20kV. L'analyse qualitative et semi-quantitative a été réalisée grâce au logiciel Noran qui interface le MEB. Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités.

II.7 Caractérisation morphologique des céramiques

II.7-1 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 (PZT pur) est 8g/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 Du pastille (g).

Φ : Diamètre du pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm).

II.4-2- Porosité (P)

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

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

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

d : densité calculée (g/cm^3).

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

II.8- Caractérisations physiques

II.8.1 Argentage

Avant de commencer les mesures, il faut d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En effet, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [24] : Ag_2O (96.3%) ; Bi_2O_3 (1.5%) ; Colophane (2.2%). en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir 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 et avoir des pastilles non poreuses.

II.8-2 Mesures diélectriques

Les mesures 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, sont basés sur l'étude de la variation de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à étudier.

II.8-2-1 Mesure de la permittivité diélectrique (ϵ_r)

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

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

II.8-2-1-1 Mesure indirecte (Pont de Schering).

L'étude des composés ferroélectriques de forte constante diélectrique nécessite généralement l'utilisation d'un pont de mesure de capacité du diélectrique, pour une fréquence 1KHz nous faisons des mesures sur un échantillon d'épaisseur 1,1 mm et de diamètre 1,2 cm. La figure 4 présente le schéma de ce pont. Nous faisons des mesures sur un même échantillon en balayant la gamme de température 25 - 400°C . Ces mesures sont faites dans un four programmable lié à un thermocouple numérique qui affiche la température pour chaque valeur de capacité [6].

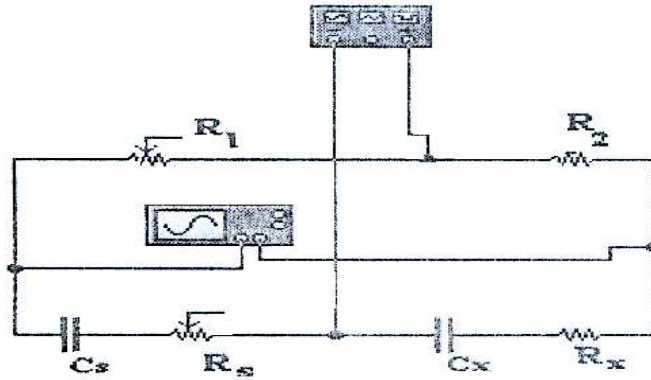


Figure 4: montage représentant la méthode de mesure de la constante diélectrique en utilisant le pont Wheatstone

A l'équilibre la capacité C_x est donnée par :

$$C_x \cdot R_2 = C_s R_1$$

$$C_x = C_s \frac{R_1}{R_2}$$

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

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v} \text{ avec}$$

C_x : la capacité de l'échantillon.

C_v : la capacité de vide.

La capacité de vide est donnée par la relation suivante :

$$C_v = \epsilon_0 \frac{S}{e}$$

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ farad m^{-1})

S : surface de la pastille.

e : épaisseur de la pastille.

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_v = 0,695 \cdot \frac{\phi^2}{e} \text{ pF}$$

ϕ : Diamètre de l'échantillon en cm.

e : épaisseur de l'échantillon en mm.

II.8-2-1-2 Mesure directe : LCR mètre

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

- ❖ Capacitifs.
- ❖ Inductifs.
- ❖ Résistifs.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II.7

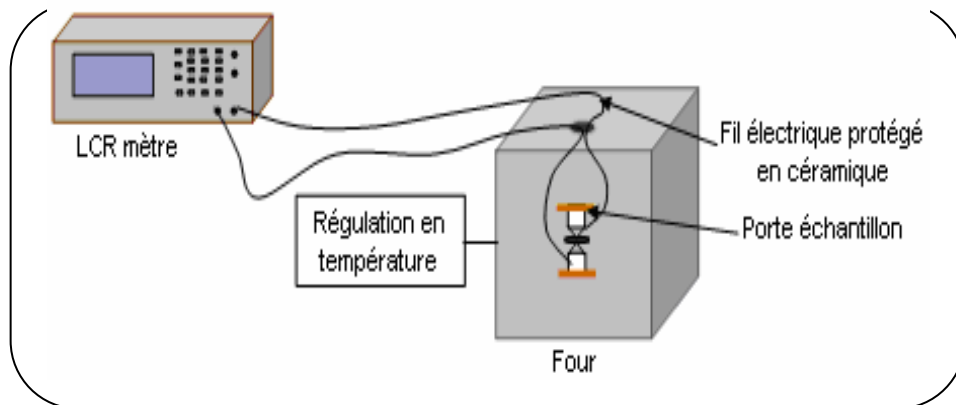


Figure II.7 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température

- LCR mètre digital (*LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD*).
- Four programmable de vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (*Nabertherm-D 2804- Lilienthal/Bremen*).
- Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et de connecteurs.

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

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

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

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C_0 : Capacité de vide (F).

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

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

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

e : Épaisseur de la pastille (mm).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

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

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

II.8-2-1-3 Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)

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

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

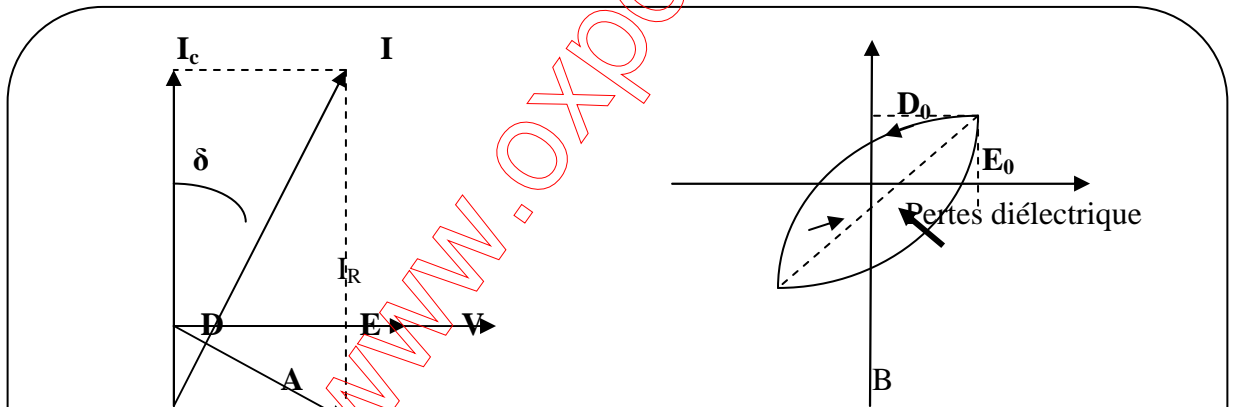


Figure II.8 : angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_s (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_p (isolement du diélectrique et résistivité du matériau) [28]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_p) pure (figure II.9).

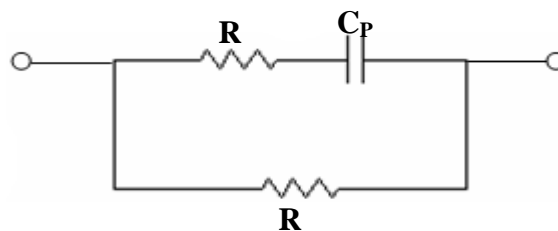


Figure II.9 : Schéma équivalent d'un condensateur

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

$$\text{tg } \delta = R_s \cdot C_p \cdot \omega \quad \text{II.7}$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ohm).

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.7. En fait, en mesurant la résistance R_s et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre digital à 1,20, 28. 572, 40, 50, 66. 667, 100 KHz.

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

II.8-2-1-4 Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique

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

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

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

R : Résistance du matériau (Ohm).

ρ : Résistivité du matériau (Ohm.cm).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm^2).

II.8-3 Mesure des propriétés piézoélectriques

Après avoir donné les caractéristiques diélectriques des céramiques PZT nous allons étudier l'influence des dopants sur les propriétés piézoélectriques et mécaniques, qui englobe le facteur de couplage planaire k_p , la constante de charge piézoélectrique transversale d_{31} , le module de Young E et la constante de tension piézoélectrique g_{31}

II.9. Conclusion :

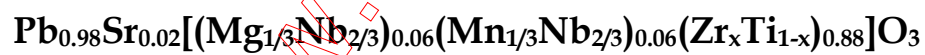
Ce chapitre est une étude bibliographique des différentes techniques expérimentales pour l'élaboration de PZT sous forme de poudre et sous forme de céramique massive, il est composé en deux parties :

La première partie est une présentation des différentes méthodes d'élaboration de poudre de PZT avec déduction des avantages et les inconvénients de chaque méthode.

La deuxième partie est la méthode d'élaboration de PZT sous forme de céramique massive, elle est constituée par deux étapes, la mise en forme de frittage avec présentation des conditions de chaque étape. Cette étude de la recherche à quelles conditions il faut réaliser pour obtenir des échantillons bien denses.

L'objectif de cette étude est chercher les conditions adéquates pour obtenir des échantillons plus denses. Malgré que la méthode d'élaboration par voie solide avec calcination a quelque inconvénients mais c'est cette méthode que nous allons choisi pour élaborer la poudre de PZT, c'est une méthode directe, simple et les moyens utilisés sont peu- couteux et existe dans le laboratoire.

Chapitre III
Etude de la frontière
morphotropique de phase (FMP)
dans la solution solide



III.1. Introduction

Après présentation des principales méthodes d'élaboration de la poudre et la céramique massive de PZT dans le chapitre précédent, nous avons choisi la synthèse par voie solide pour élaborer de la poudre de PZT.

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

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

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

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

III-2. Techniques Expérimentales

➤ Produits de départ

Les produits de départ utilisés sont tous des produits commerciaux. La pureté des poudres commercialisées sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. Caractéristiques des produits de départ

➤ Oxydes		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %
➤ La matrice de bases	Pb ₃ O ₄	685.57	99.9
	TiO ₂	79.87	99.5
	ZrO ₂	123.22	99.6
➤ Les dopants	Nb ₂ O ₅	265.987	99
	MgO	40.3	99
	MnO ₂	152	99
	SrCO ₃	147.62	99.5

➤ **Tétraoxyde de Plomb Pb₃O₄:**

C'est une poudre rouge qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO et de PbO₂. Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique.

➤ **Le dioxyde de Titane TiO₂:**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètres $a = 4.59 \text{ \AA}$ et $c = 2.96 \text{ \AA}$ [9].

➤ **L'oxyde de Zirconium ZrO₂:**

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

La structure est de type fluorine. La maille est cubique de paramètres

$a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$, et $c = 5,21 \text{ \AA}$, $\beta = 80,45^\circ$. Présente un point de fusion à 2677°C et un point d'ébullition à 3500°C.

➤ **Pentoxyde de niobium Nb₂O₅:**

C'est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte sa température de fusion est >2000 °C

➤ **Oxyde de magnésium MgO:**

C'est une poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes. Sa température de fusion est d'environ 1984 °C et sa densité est de 3.58 kg/dm³.

➤ **l'oxyde de manganèse MnO₂:**

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

➤ **Carbonate de strontium SrCO₃ :**

Carbonate de strontium est un blanc, inodore, insipide poudre. Étant un carbonate, il est une base faible et donc réactif avec les acides. Il est par ailleurs stable et sûr à travailler avec. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (1 partie pour 100.000). La solubilité est augmentée de manière significative si l'eau est saturée de dioxyde de carbone, à 1 partie en 1000. Il est soluble dans les acides dilués.

III-2.1 Préparation des échantillons

Les mesures des propriétés piézoélectriques des matériaux céramiques demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassure et présentant des faces bien lisses.

La présente étude est portée essentiellement sur la composition $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ proche de la frontière morphotropique de phase afin de déterminer certaines propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques.

Les produits de départ utilisés sont : Pb₃O₄, TiO₂, ZrO₂, MnO₂, MgO, Nb₂O₅, SrO₃. L'organigramme suivant présenté sur la figure 1, résume les étapes de la synthèse des céramiques

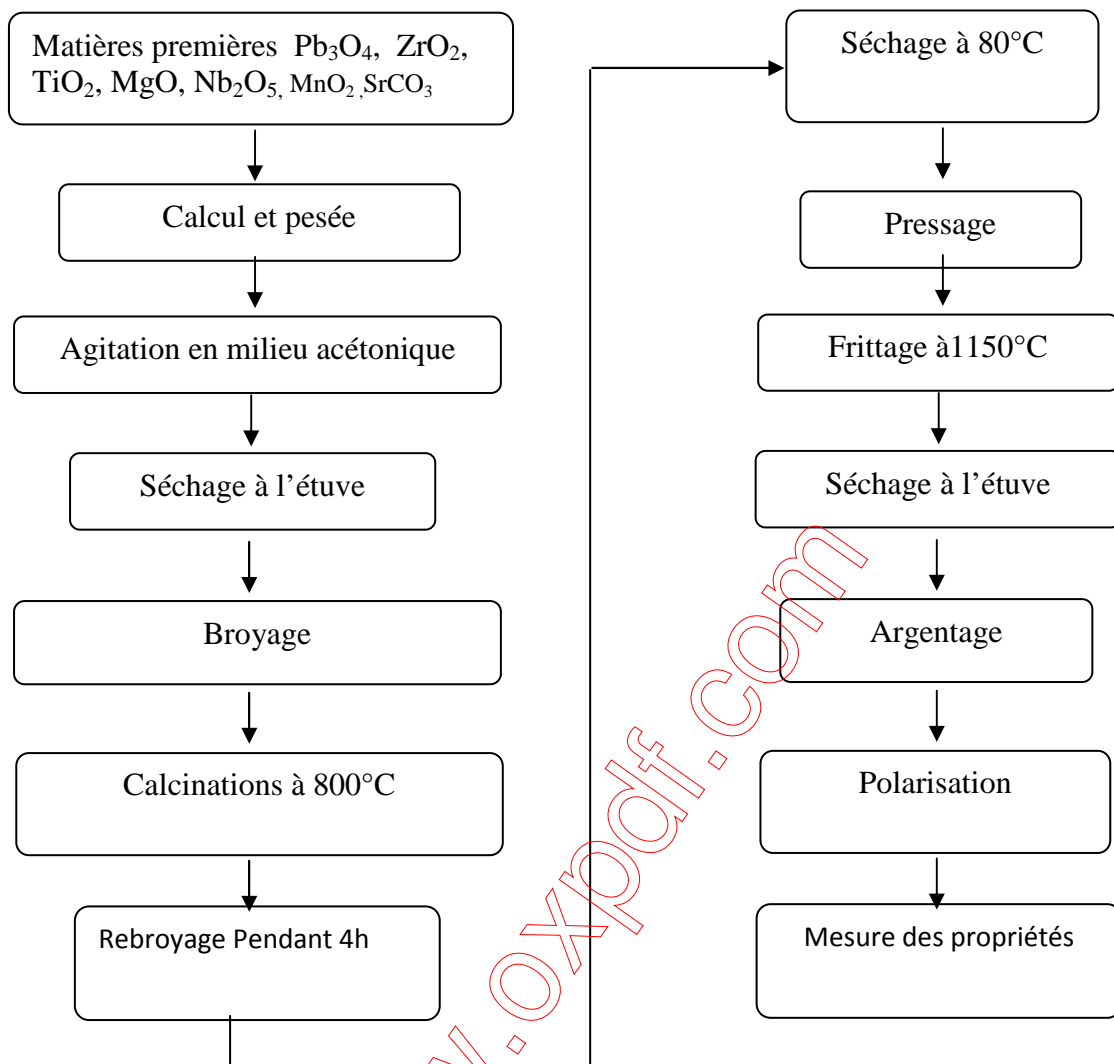


Figure III.1: Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons

III.3. Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48 abrégée dans le texte comme suite PMMN-PZT

Le tableau III. 2 présente les différentes compositions à étudier dans ce travail. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

Tableau III.2: Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice
1	$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.88}]O_3$
2	$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.49}Ti_{0.51})_{0.88}]O_3$
3	$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$
4	$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})_{0.88}]O_3$
5	$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.88}]O_3$
6	$Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.88}]O_3$

III.4. Résultats et discussion

III.4-1 Etude morphologique des céramiques PMMN-PZT

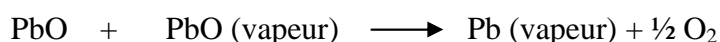
III.4-1-1 La densité

Les mesures de la densité sont effectuées sur des échantillons en pastilles de diamètre =12.8mm et d'épaisseur $e = 1.1$ mm. La densité des PMMN-PZT est étudiée en fonction du taux Zr/Ti et en fonction de la température de frittage.

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température optimale de frittage. La figure 2 montre la variation de la densité en fonction de la température de frittage, on voit qu'il y a une augmentation de densité jusqu'à 7.62g/cm^3 donc la température optimale de frittage est 1180°C , à cette température la densité représente 95.25 % de la densité théorique.

La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [4].

La température optimale de frittage est influencée par plusieurs facteurs tels que, l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien et aussi la composition de l'atmosphère protectrice car elle est atteinte si cet équilibre est établie [5] :



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

Les courbes de densité de tous les échantillons de PMMN-PZT sont présentes en fonction de la température de frittage sur les figures III.2.

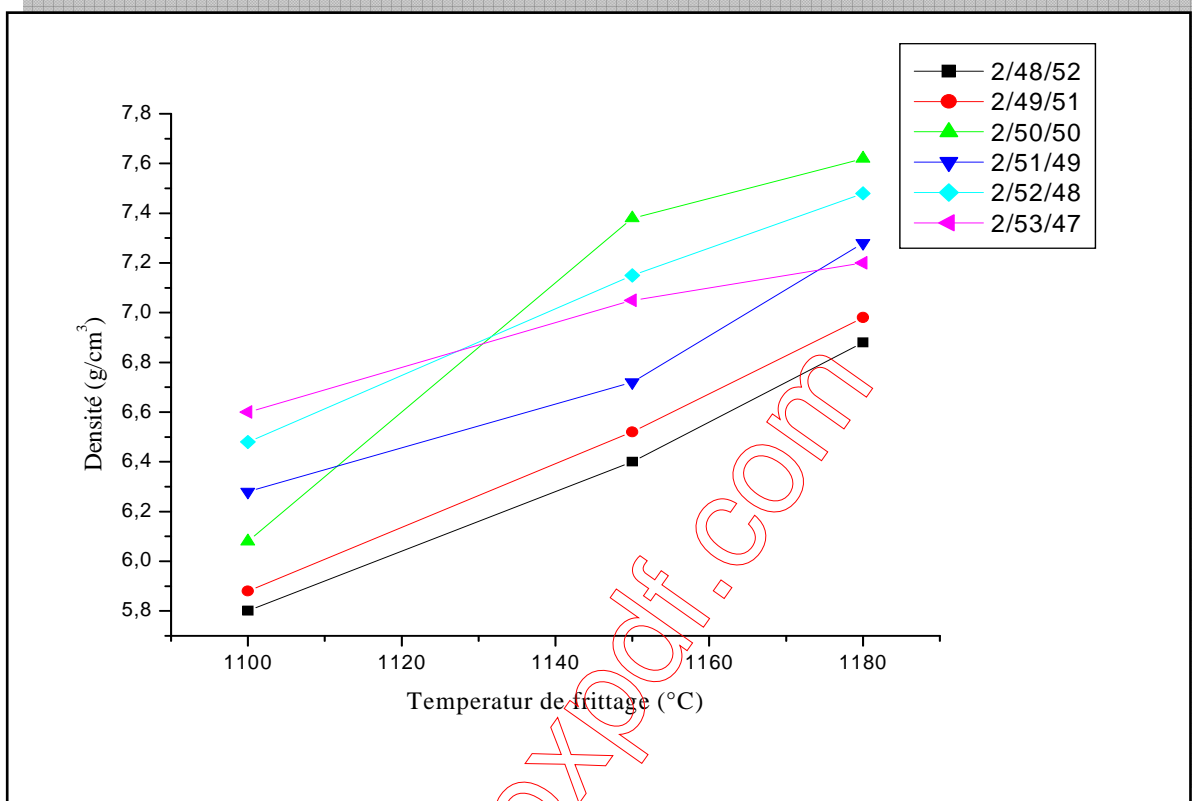


Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

➤ Evolution de la densité en fonction de la composition

L'évolution de la densité, des différents échantillons de PMMN-PZT frittés à 1180 °C en fonction du taux de Zr est illustrée sur les figures III.3.

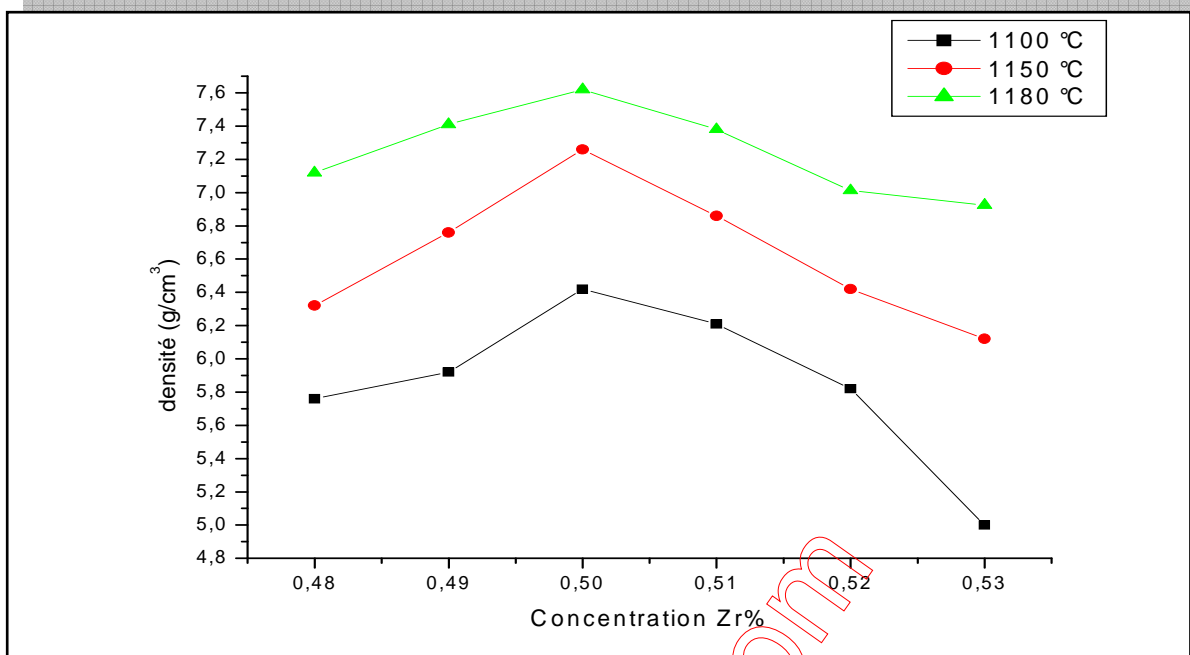


Figure III.3: Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).

Montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr, jusqu'à Zr = 0.50 plus la concentration de Zr augmente, le paramètre de la densité diminue, et prend des valeurs maximales à 1180°C, à cette température la densité atteint une valeur maximale de 7.62g/cm^3 (95.25% de la densité théorique) à Zr = 50%.

III.4-1-2 La porosité

La figure III.4 présente la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour l'échantillon PMMN-PZT. La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180°C.

La porosité est calculée comme suit : $P = 1 - d$ où $d = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}}$

ρ_{th} : La densité théorique.

ρ_{exp} : La densité expérimentale

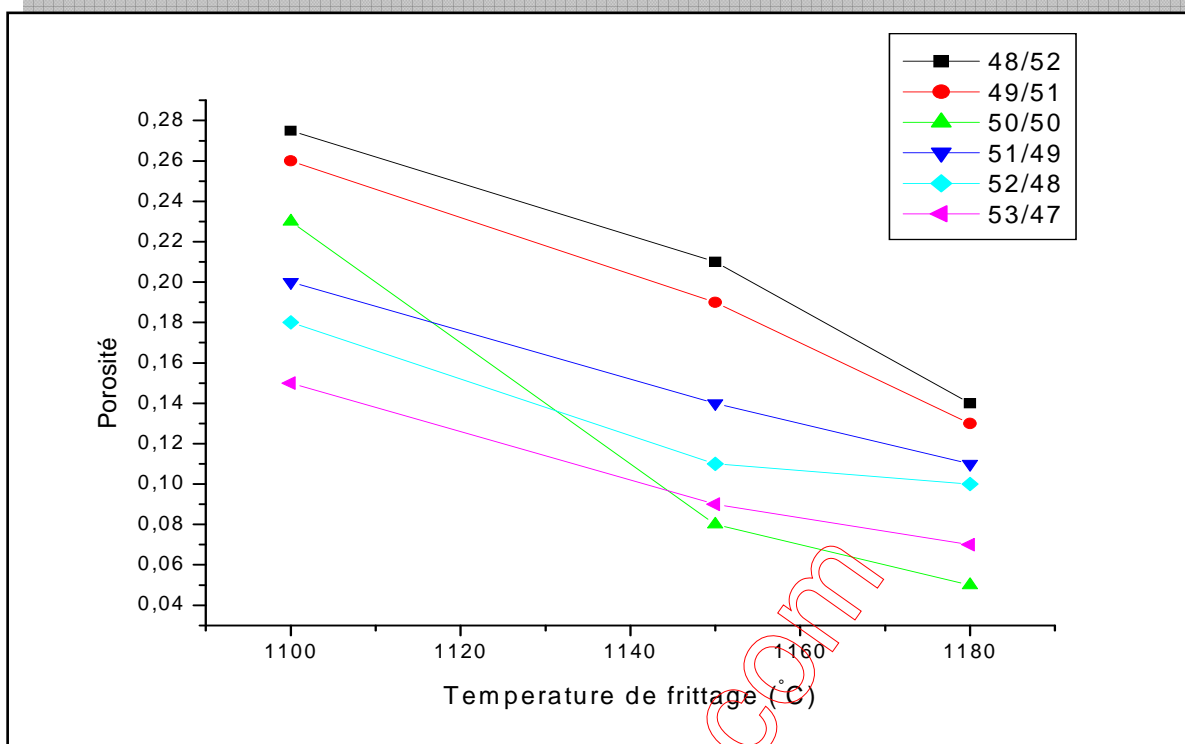


Figure III.4: variation de la porosité en fonction de la température de frittage

La figure 4 présente la variation de la porosité avec la température de frittage. La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale (1180 °C).

III.4-2 Etudes structurale des PMMN-PZT

III.4-2-1 Analyse par diffraction des rayons X

Au dessous de la température de curie la structure de PZT se présente sous la forme de deux phases ferroélectriques, l'un rhomboédrique (R) (riche en $PbZrO_3$) qui présente un diffractogramme (fig.III.5.(a)) caractériser par un seul pic (200)R dans le domaine angulaire ($43^\circ - 46^\circ$) en 2θ [9]. L'autre phase est tétragonale (T) (riche en $PbTiO_3$), son spectre caractéristique est celui de la figure III.5-(b) ou la raie (200)R se dédouble en deux raies (200)T et (002)T. en outre, 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.5.(c))

Il n'est pas toujours facile de la détecter puisque 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 (a_T et c_T) et rhomboédrique (a_R et a_R) de la structure pérovskite, ils sont d'autant plus proches que la différence de composition des deux phases est plus faible

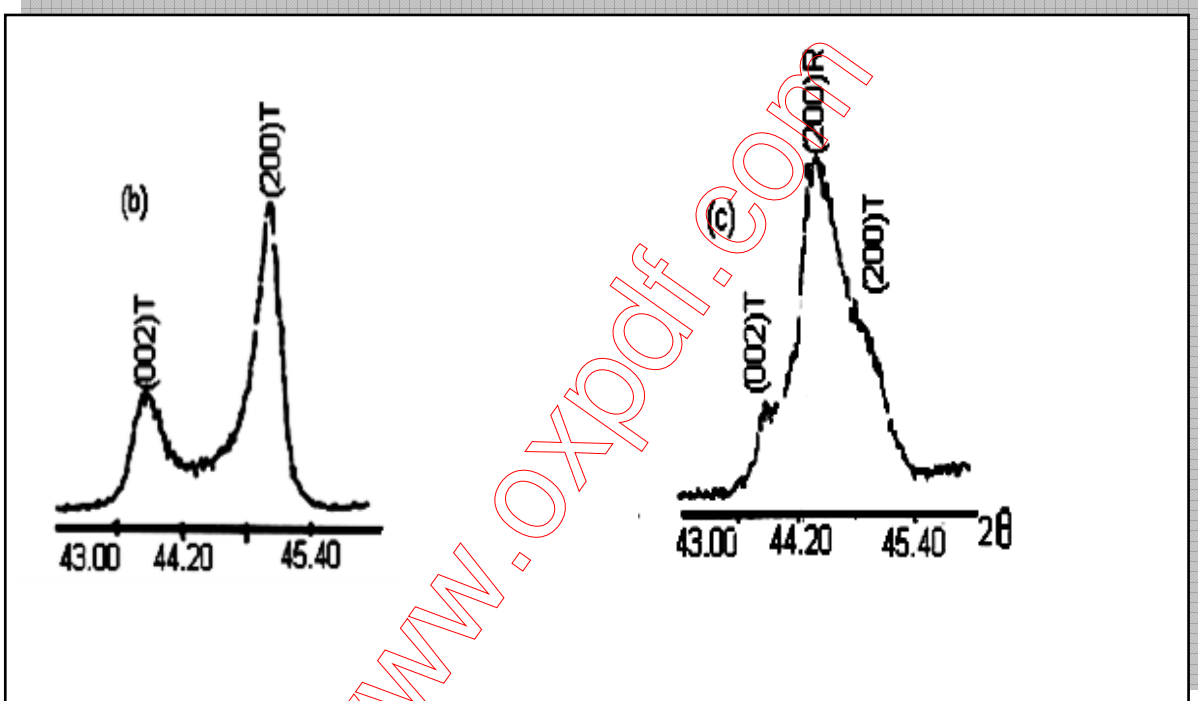
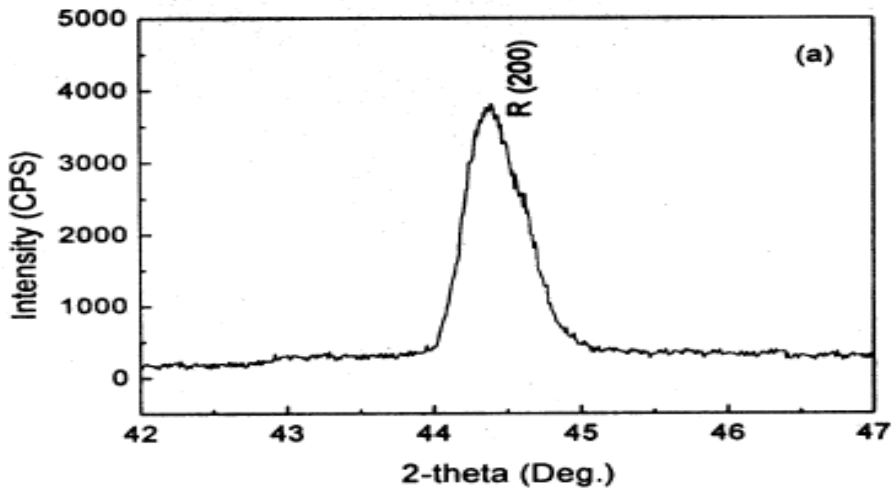


Figure III.5 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R)

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

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [18]. (fig.III.8-a,b,c).

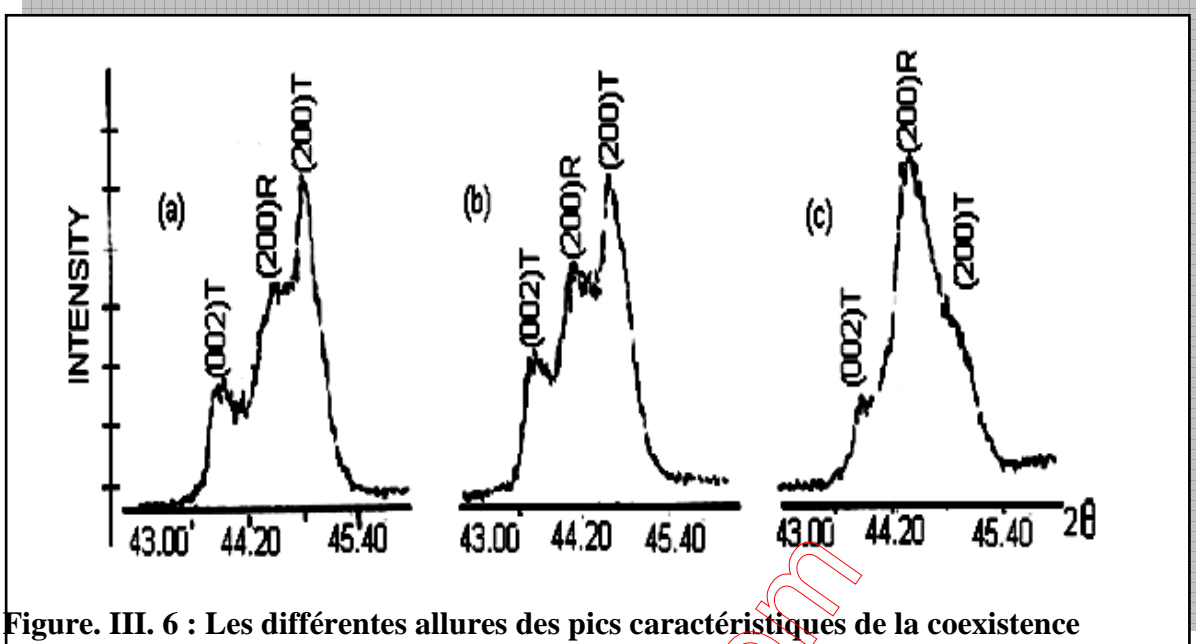


Figure. III. 6 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détectée dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III. 3 ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T.

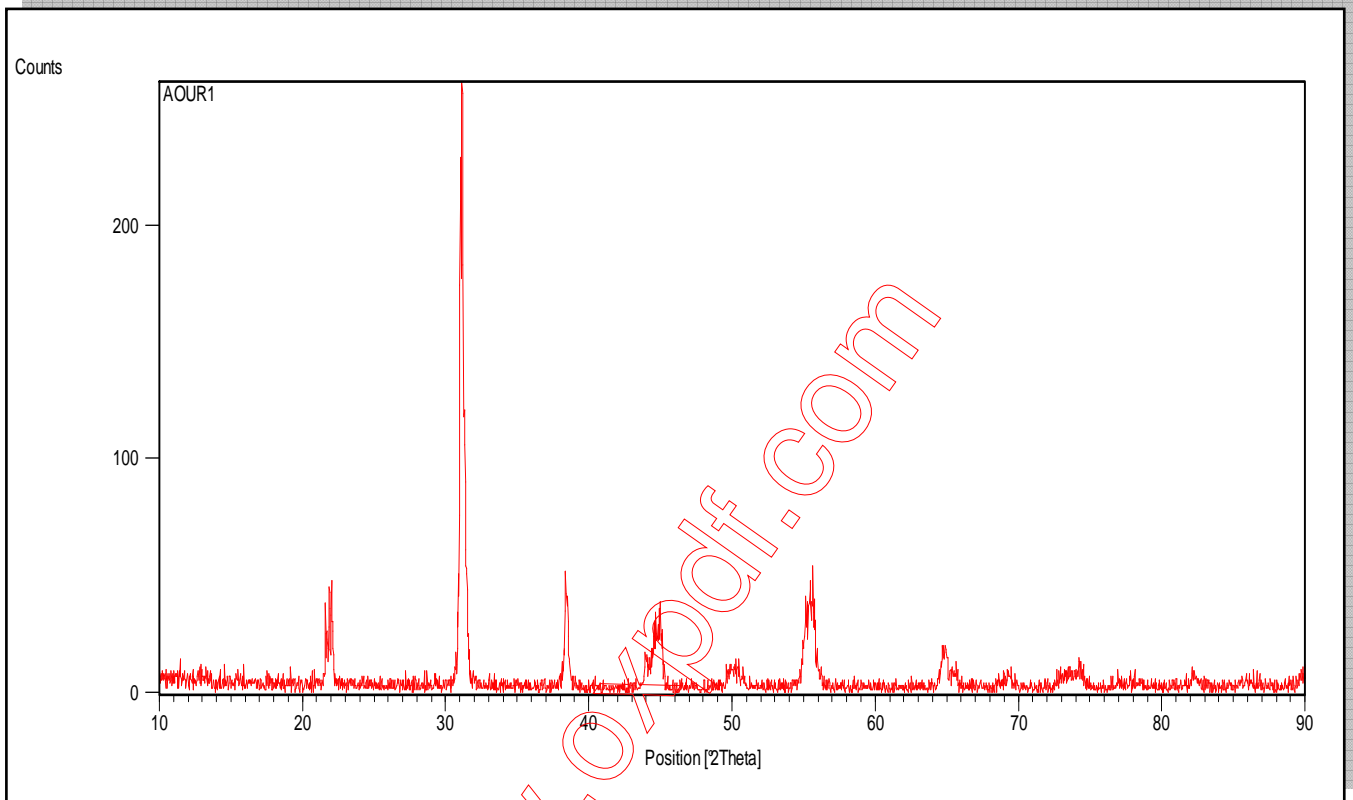
Tableau III. 3 : Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant

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)

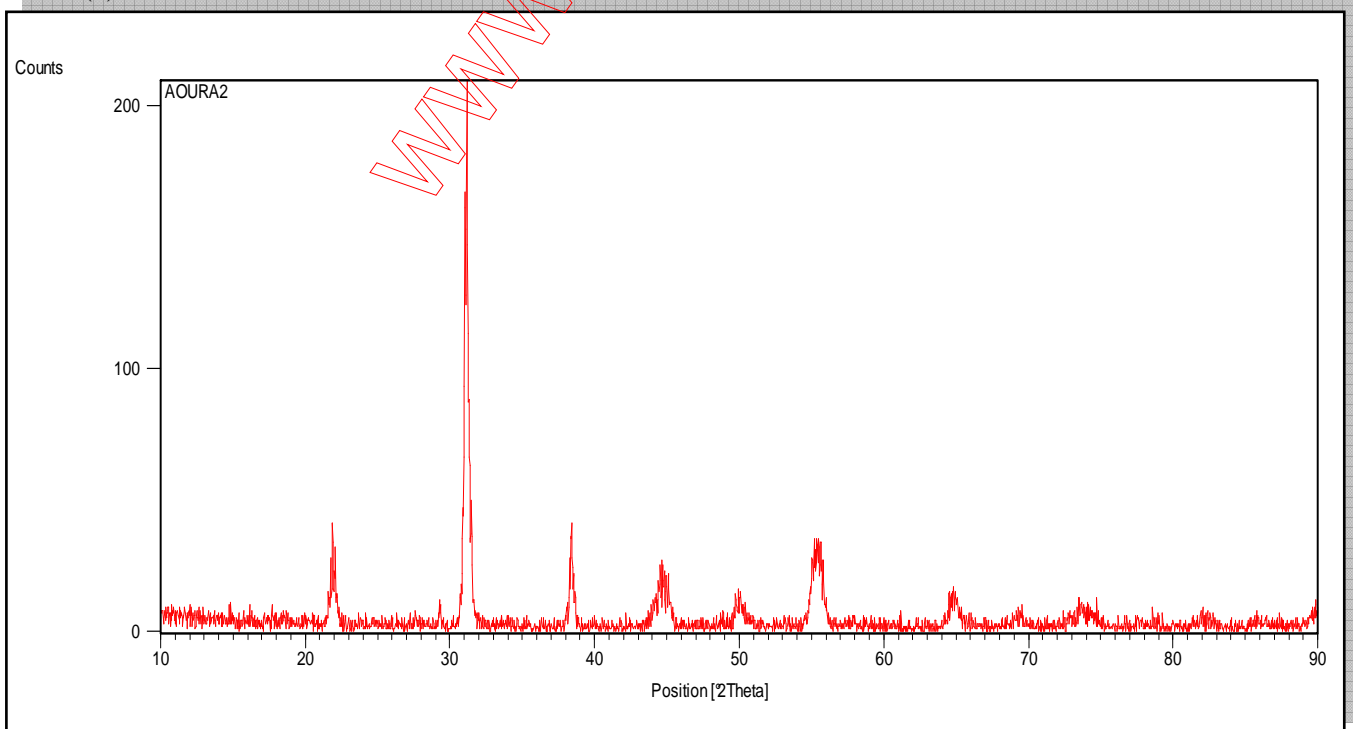
Les composés frittés $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques : tétragonale, rhomboédrique et tétragonale – rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER) utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} : 1.54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ qui

semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PMMN-PZT est effectuée à l'ambiante.

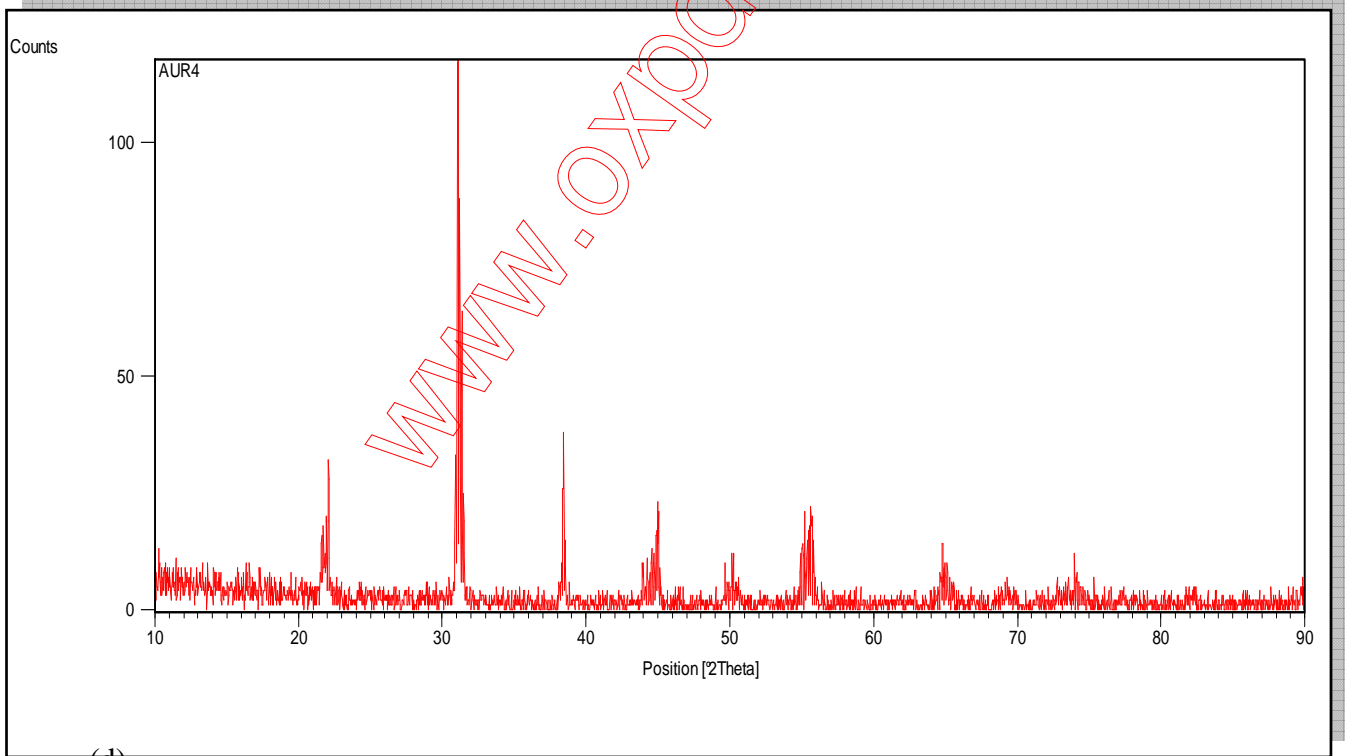
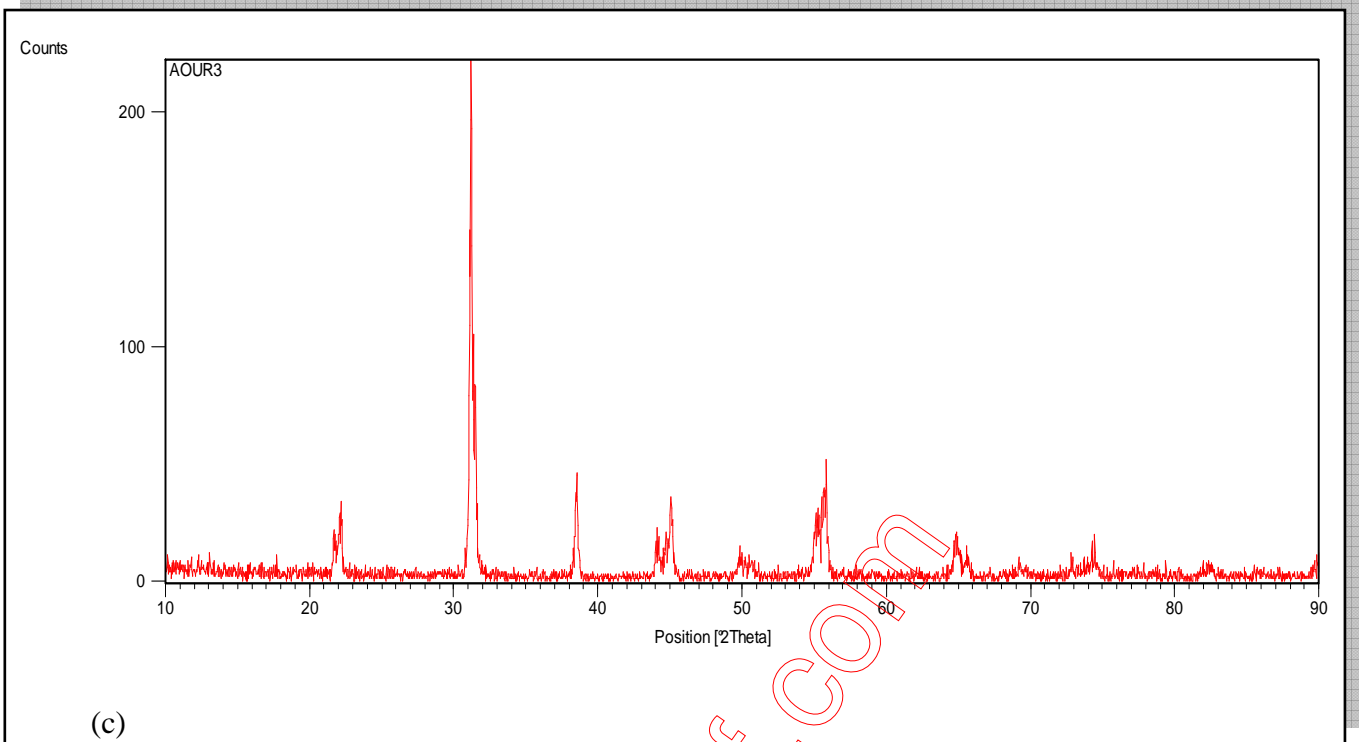
Les résultats des rayons X concernant notre série de composition frittés à 1100 °C et 1150 °C (voir annexe) et à 1180 °C, sont illustrés sur les figures III.7.(a, b, c, d, e, f)

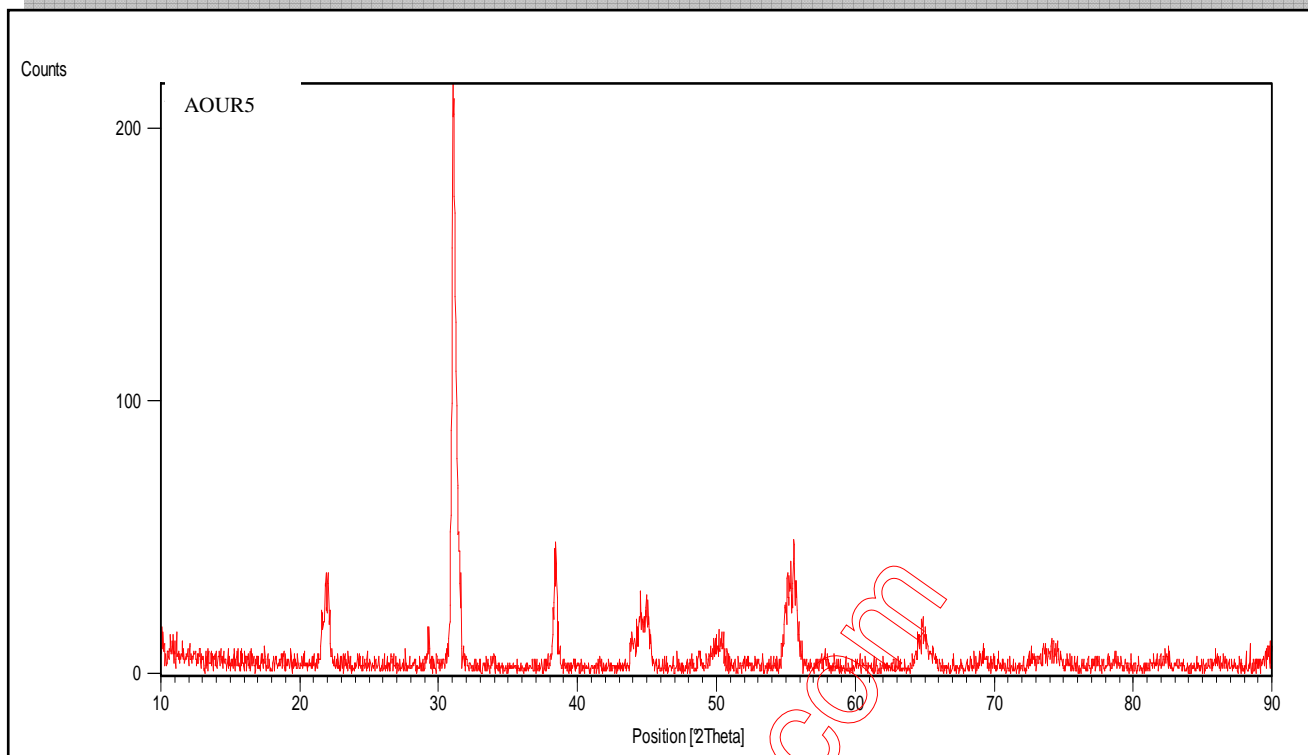


(a)

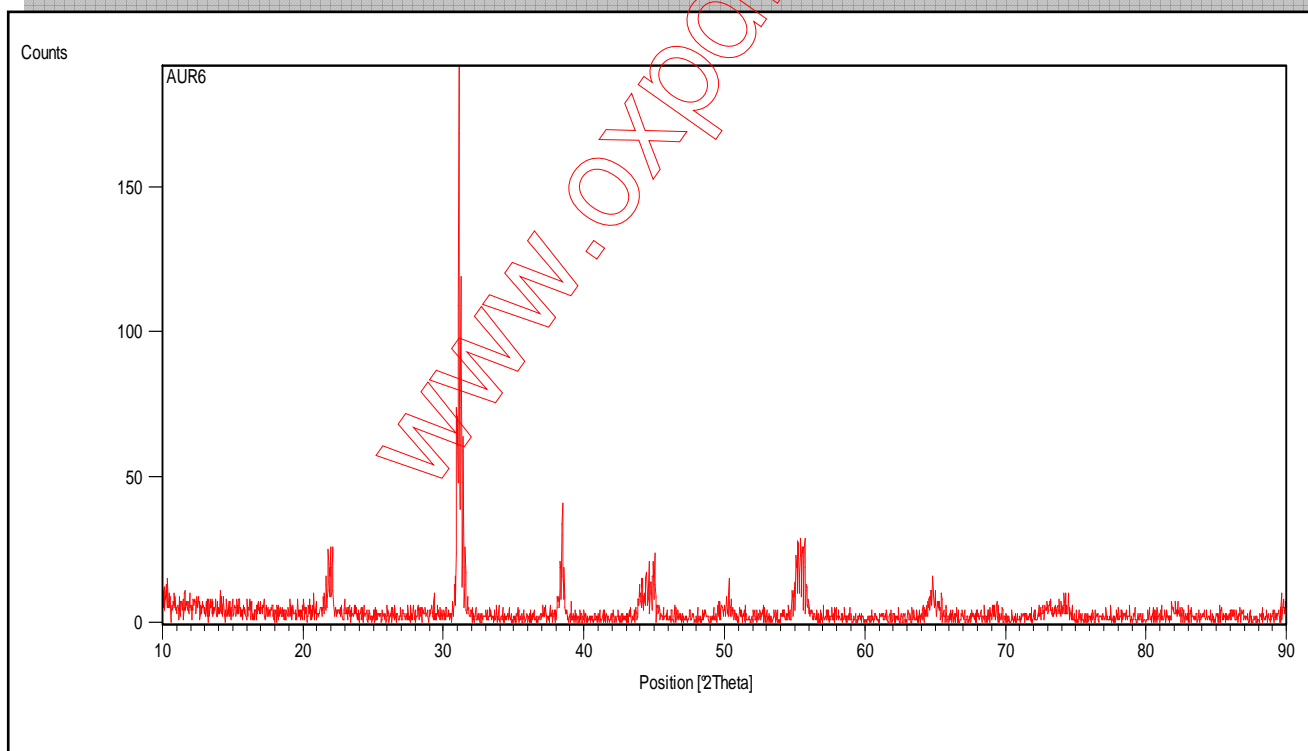


(b)





(e)



(f)

Tableau III.4: Nature des phases cristallographiques à 1180 °C

Concentration en Zr%	Nature des phases
48/52	T
49/51	T+R
50/50	T+R
51/49	T+R
52/48	R
53/47	R

II

est

rapporté que tétragonale, rhomboédrique et T / R phases ont été identifiées par une analyse des pics (0 0 2) quadratique, (2 0 0) quadratique, (2 0 0) rhomboédrique dans la gamme 2θ 43-47°. La division de (0 0 2) et (2 0 0) pics indique que ce sont les ferroélectrique quadratique la phase (F_T), tandis que l'unique (2 0 0) de crête représente ferroélectrique phase rhomboédrique (F_R).

La figure III 8 montre les schémas de diffraction des rayons X dans PMMN-PZT avec Zr / Ti de 52/48, 51/49, 50/50 et 48/52. Triolet pics indiquent que les échantillons se compose d'un mélange de phases tétragonale et rhomboédrique. Une transition de tétragonale à la phase rhomboédrique est observée en Zr /Ti le rapport augmente. Procédé de pic multiple de séparation a été utilisé pour estimer la fraction relative de phases co-existantes. La réaction de phase par rapport a été calculée par la suite des équations :

$$M_R = \frac{I_{R(200)}}{I_{R(200)} + I_{T(002)} + I_{T(200)}}$$

et

$$M_T = \frac{I_{T(200)} + I_{T(002)}}{I_{R(200)} + I_{T(002)} + I_{T(200)}}$$

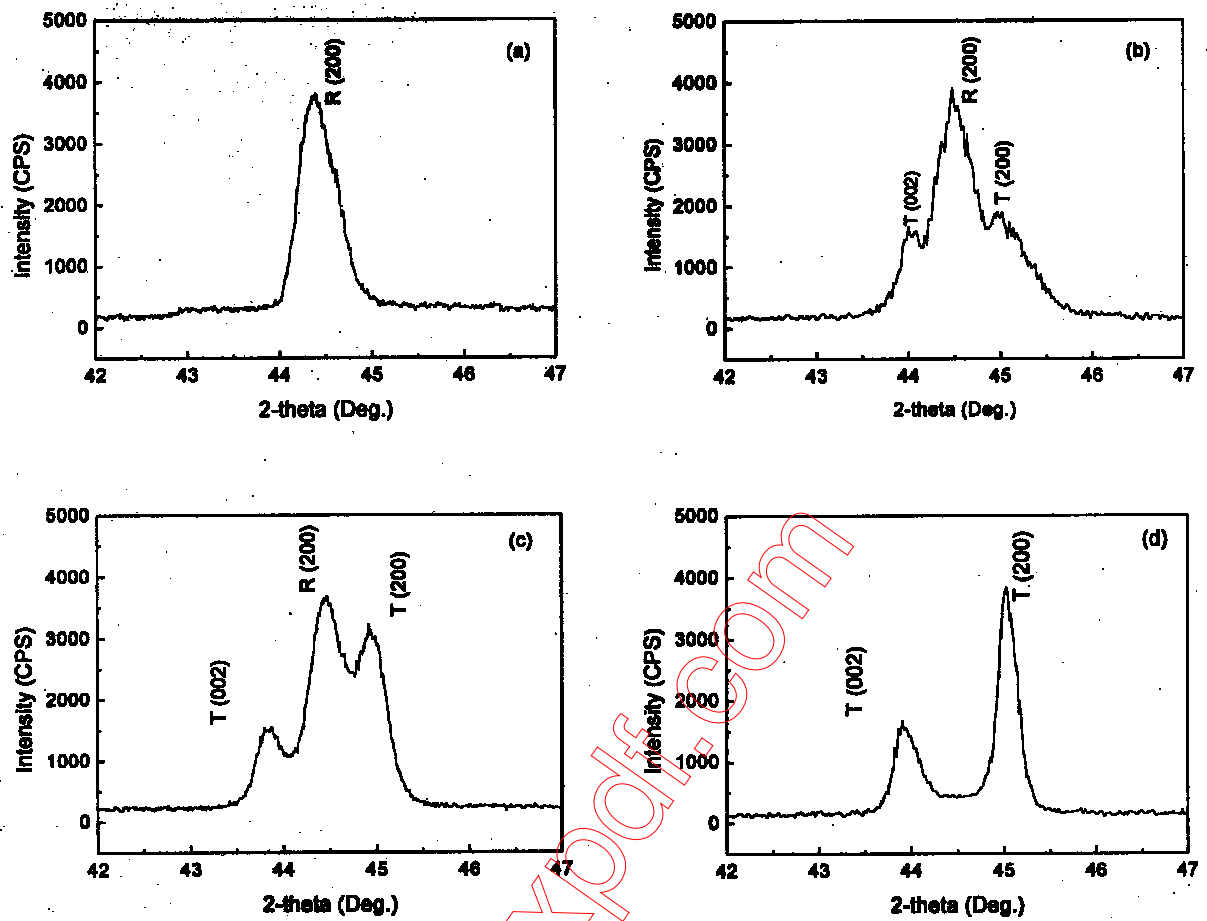


Fig III.8. Exemple de XRD à compositions (a) 52/48; (b) 51/49; (c) 50/50; (d) 48/52

On observe que avec l'augmentation de Zr / Ti, fraction relative tétragonale et diminue par rapport rhomboédrique fraction augmente. L'analyse de la fraction en phase par rapport au le système PMMN / PZT indique que tétragonale et phases rhomboédriques coexistent dans la gamme de composition pour $0.49 \leq x \leq 0.52$ qu'est représenté dans la Fig.III.9.

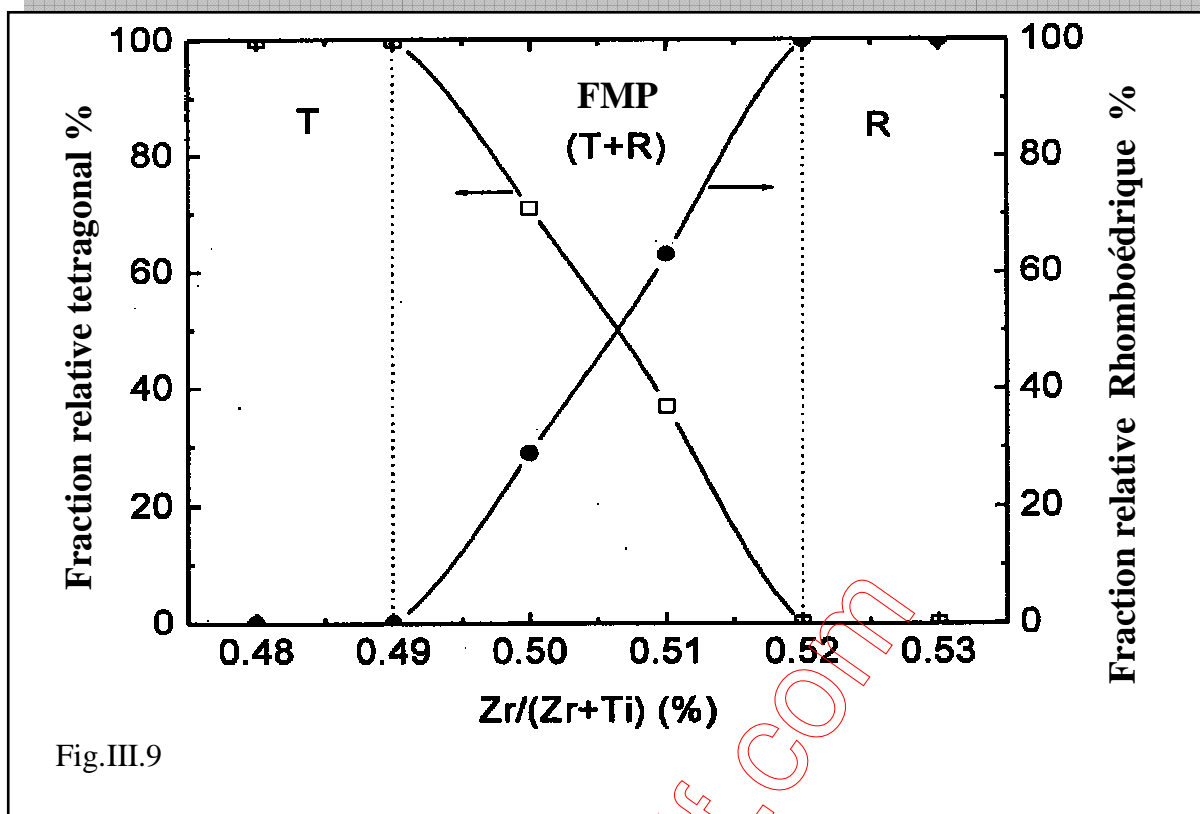


Fig.III.9

III.4-2- 2 Evolution des paramètres de maille des PMMN-PZT

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

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1150°C, 1180°C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon N° 3 (0.50/0.50).

La figure III. 10 (a, b) montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a_R , a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction de la température de frittage.

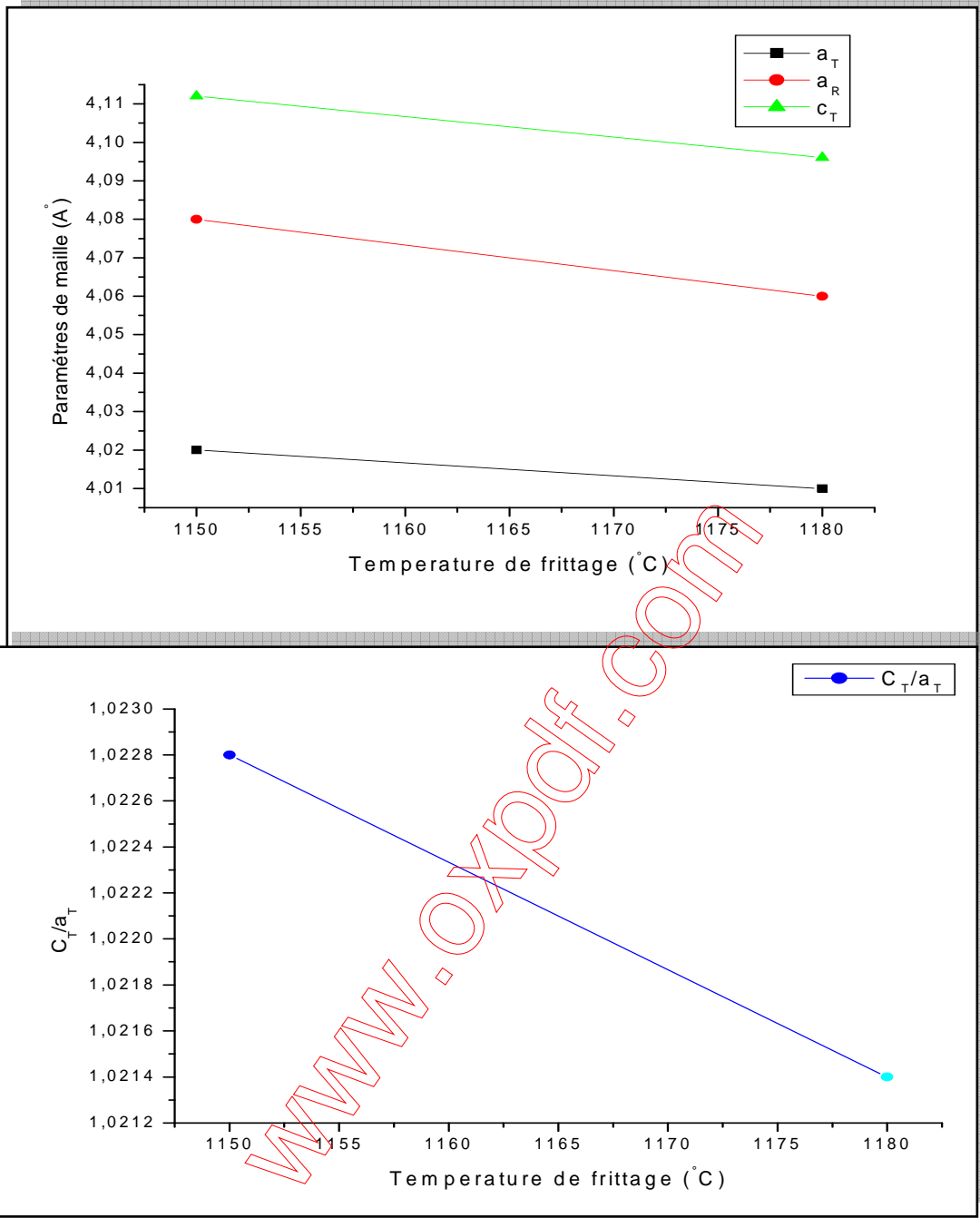


Figure III. 10 : Evolution des paramètres de maille et le rapport de distorsion de l'échantillon

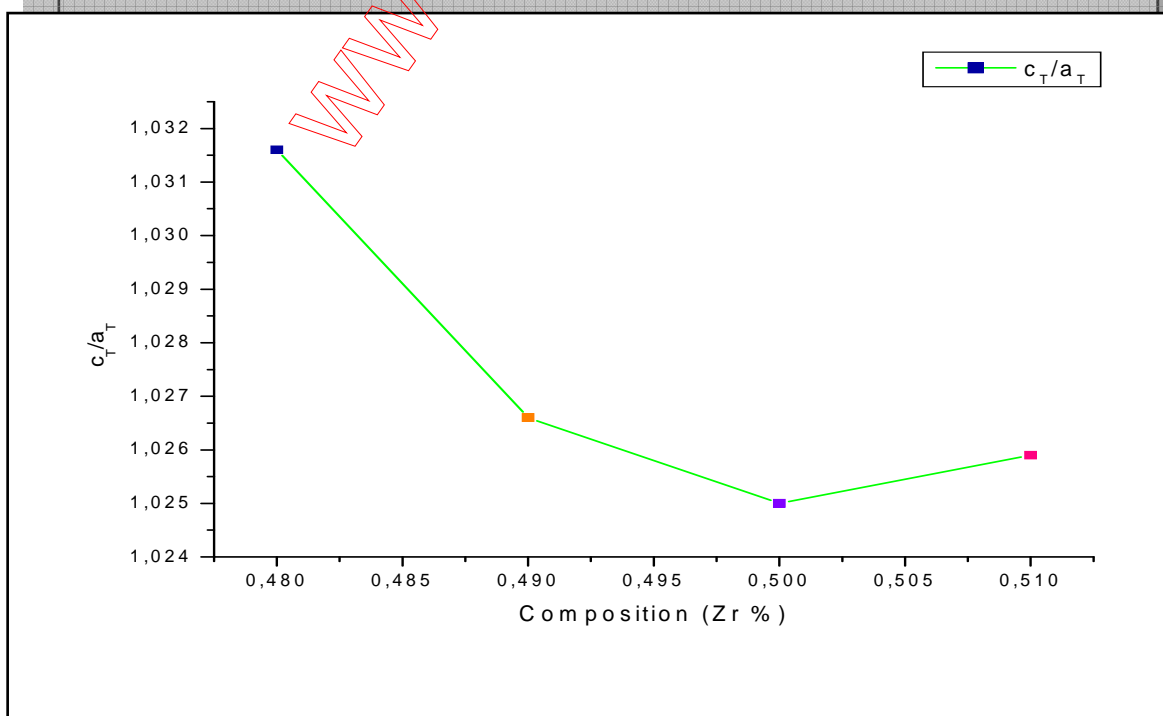
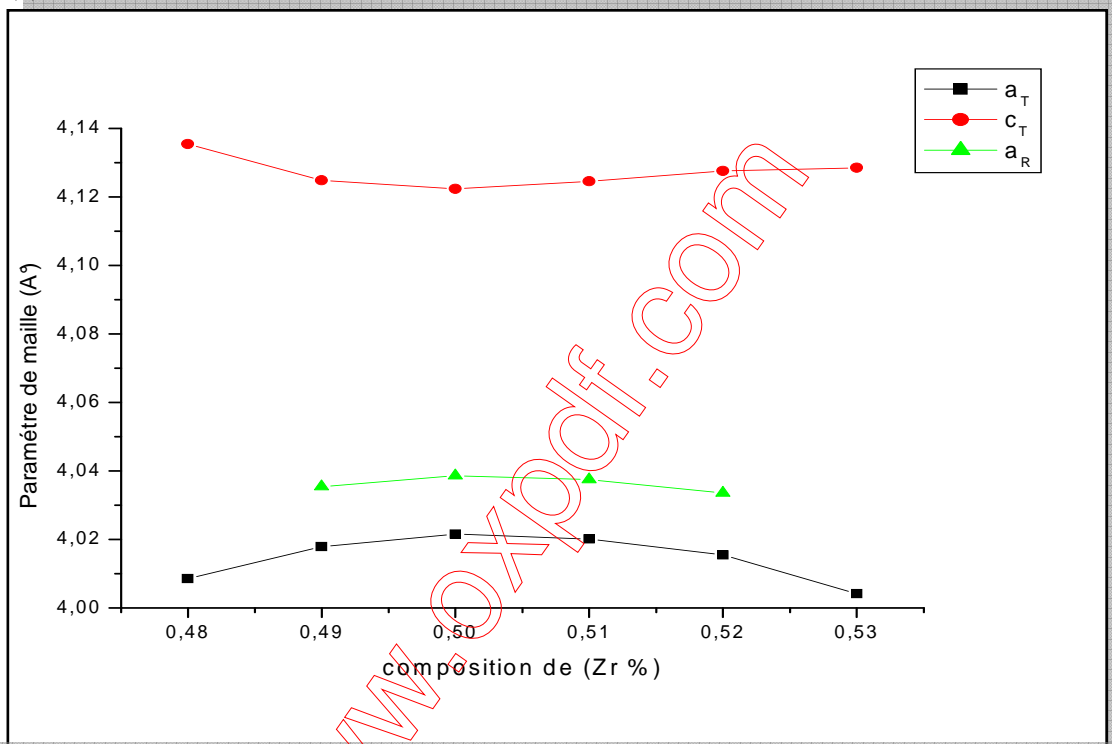
(0.50/0.50) en fonction de la température de frittage

On voit bien que la valeur de paramètre de maille (a_R) a varié très peu et reste presque la même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1150 °C à 1180°C, et la même remarque pour les deux paramètres (a_T , c_T). La structure de PMMN-PZT est stable, cette stabilité peut être reliée à la diminution du rapport de distorsion c_T/a_T à la température optimale 1180 °C.

➤ **Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition**

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.88}]\text{O}_3$ en fonction de la composition en Zr (figure III. 10). La coexistence des deux phases (T+R) est due à la variation de la composition de rapport Zr/Ti. Ceci peut être expliqué par les variations structurales produites dans le matériau. L'évolution des paramétrée de maille du système ternaire PMMN-PZT en fonction de la composition est illustrée sur les figures III.11(a, b).

(a)

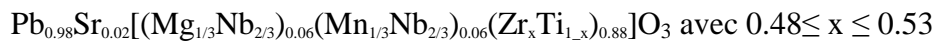


(b)

Figure III. 11: Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en Zr(%).

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

Cette partie de notre étude a permis dans un premier temps d'identifier la morphologie des céramiques dans le système ternaire de formule générale



Frittée à différentes températures. Elle a permis également d'identifier les compositions de densité maximale (près de la densité théorique) à la température optimale qui présentent des meilleures propriétés structurales et physiques.

Dans un second temps, cette étude nous a mené à délimiter les compositions PMMN-PZT près de la frontière morphotrope de phase (T+R) par la méthode: DRX (analyse d'addition géométrique).

III-5. Etude des caractéristiques diélectriques.

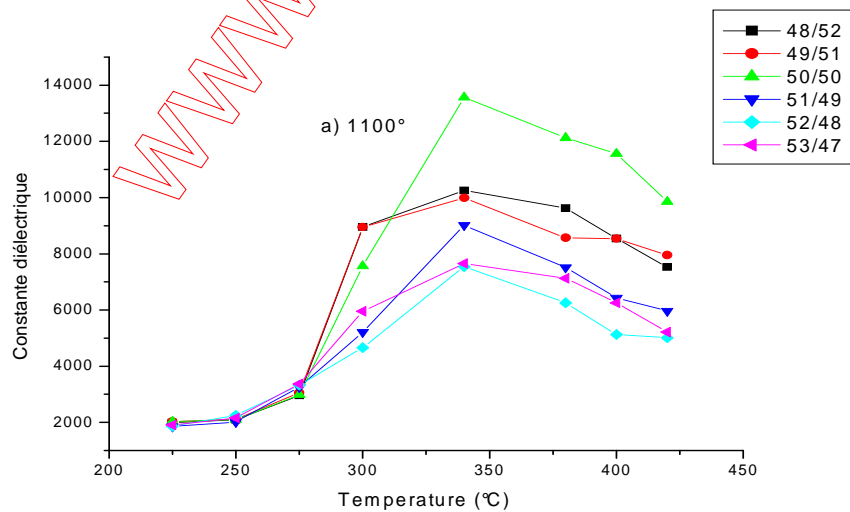
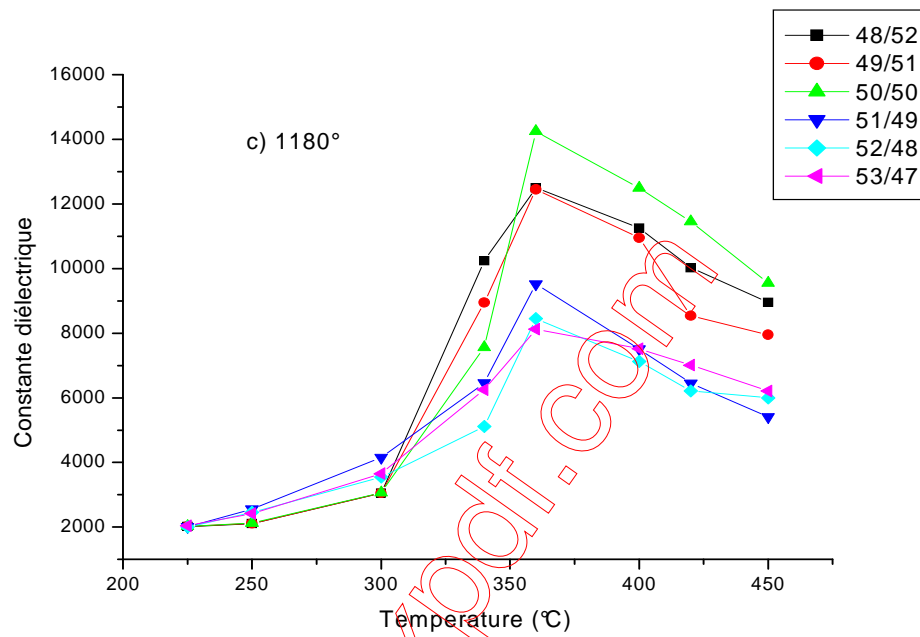
III-5.1 Mesure de la constante diélectrique

➤ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

L'étude des composés ferroélectriques de forte constante diélectrique nécessite généralement l'utilisation d'un pont de mesure de capacité du diélectrique, pour une fréquence 1KHz nous faisons des mesures sur un échantillon d'épaisseur 1,1 mm et de diamètre 1,2 cm. Nous faisons des mesures sur un même échantillon en balayant la gamme de température 25 - 450°C. Ces mesures sont faites dans un four programmable lié à un thermocouple numérique qui affiche la température pour chaque valeur de capacité [6].

La constante diélectrique ϵ_r augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine ferroélectrique, elle passe par un maximum qui correspond à la température de curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique.

Aux hautes températures, les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie); ceci explique la décroissance de la permittivité diélectrique.



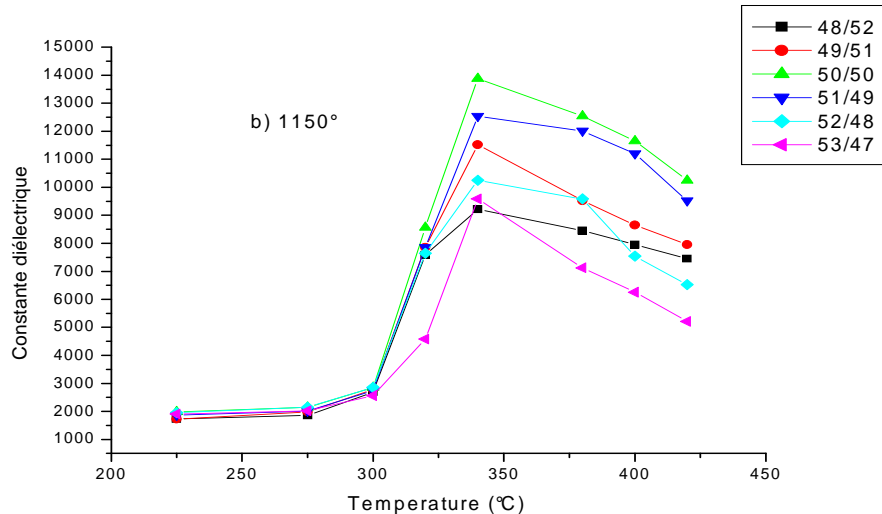


Figure III. 12 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C

La courbe $\epsilon_r = f(T)$ de nos matériaux présente une allure classique. La valeur du constante diélectrique croît avec la température dans le domaine de la ferroélectricité. Elle passe par un maximum à la température de curie, puis décroît dans le domaine où la céramique n'est plus ferroélectrique. Les valeurs de la constante diélectrique et de la température de curie sont respectivement 14253 ; 360°C.

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

Comme nous l'avons signalé au dessous, la température de transition T_c correspond à la valeur maximale de la permittivité diélectrique. A partir des courbes de $\epsilon_r(T)$ et de celle de $T_c(Zr\%)$ (Figure III.13), on constate que les températures de transition des compositions près de la FMP (d'après les résultants des DRX) sont presque de même valeurs: de 360 °C pour les compositions $x=50$ ($Zr: Ti = 0.50, 0.50$).

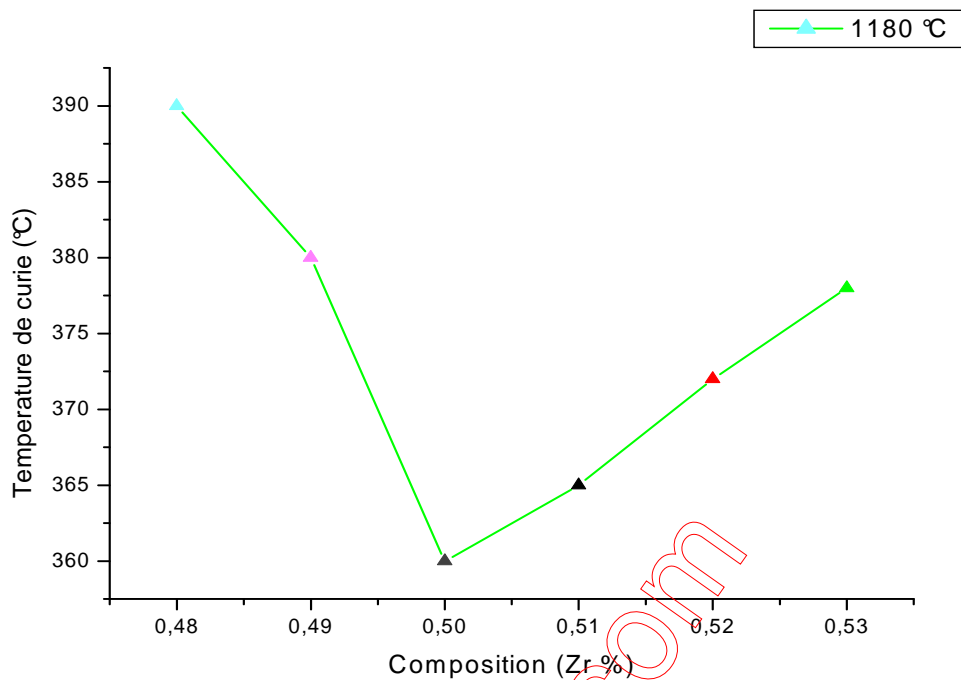


Figure III. 13 : Evolution de la température de curie en fonction de la composition en Zr

➤ **Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr**

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectrique des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase, la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [21]. La figure (III. 14) présentes la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr aux températures de frittage 1180°C.

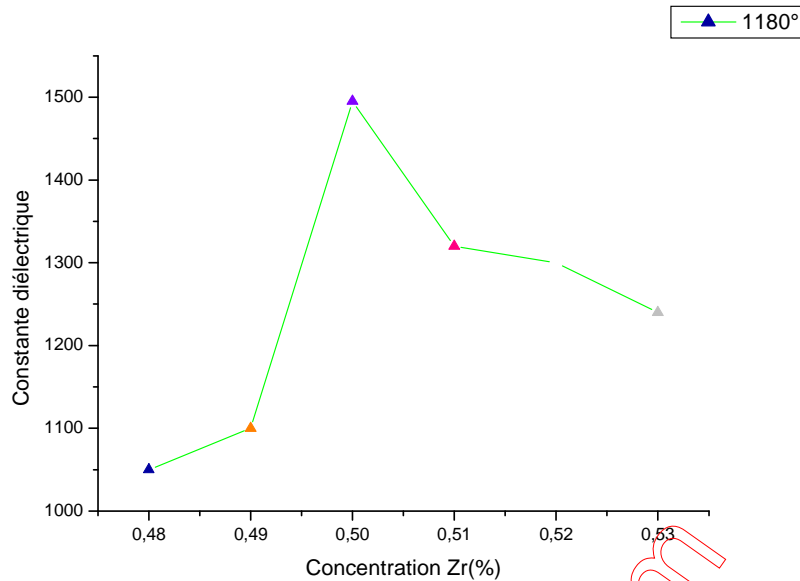


Figure III. 14 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Zr aux température de frittage 1180 °C

A la température de frittage 1180 °C, on observe que la constante diélectrique augmente avec la concentration de Zr jusqu'à atteindre l'échantillon N° 3 puis diminue pour les compositions suivantes, la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la composition et prend un maximum de 1495 pour l'échantillon N° 3 (0.50/0.50) inclus dans la FMP à la température 1180 °C. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale.

➤ Evolution de ϵ_r en fonction de la fréquence

Pour voir l'effet de la fréquence sur la permittivité diélectrique, on présente sur une même figure (III.15) les courbes relatives aux échantillons (0.48/0.52), (0.50/0.50) et (0.52/0.48) frittés à 1180 °C, dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 100 kHz.

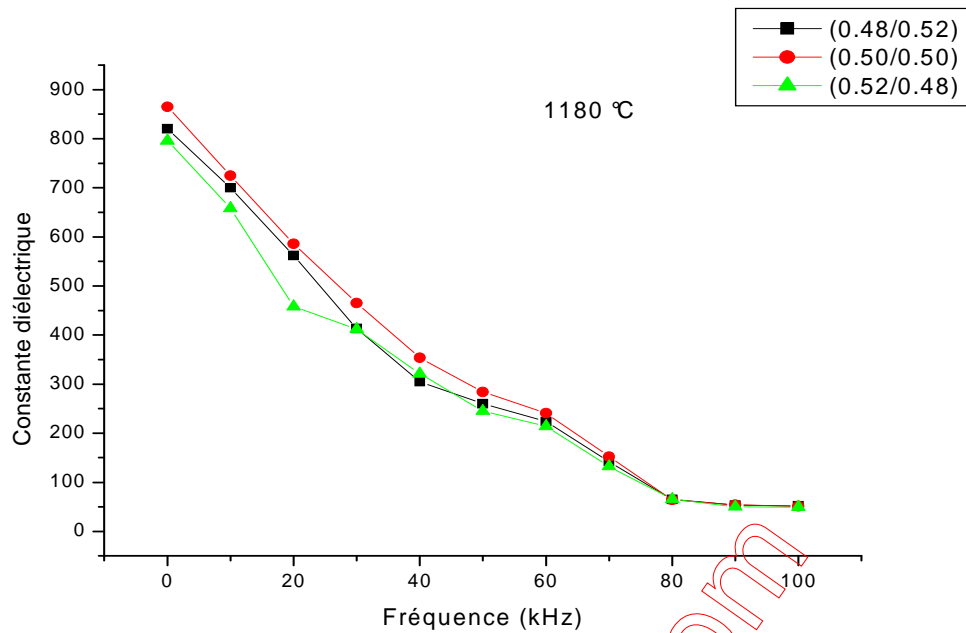


Figure III. 15: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux température de frittage : 1180 °C

Sur les courbes $\epsilon_r = f(F)$, on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

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

III.5.2 L'angle des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)

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

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

Les figures III.16 (a),(b),(c) présentent respectivement l'évolution des pertes diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons et frittés à différentes températures. Et à une fréquence de mesure constante de 1KHz.

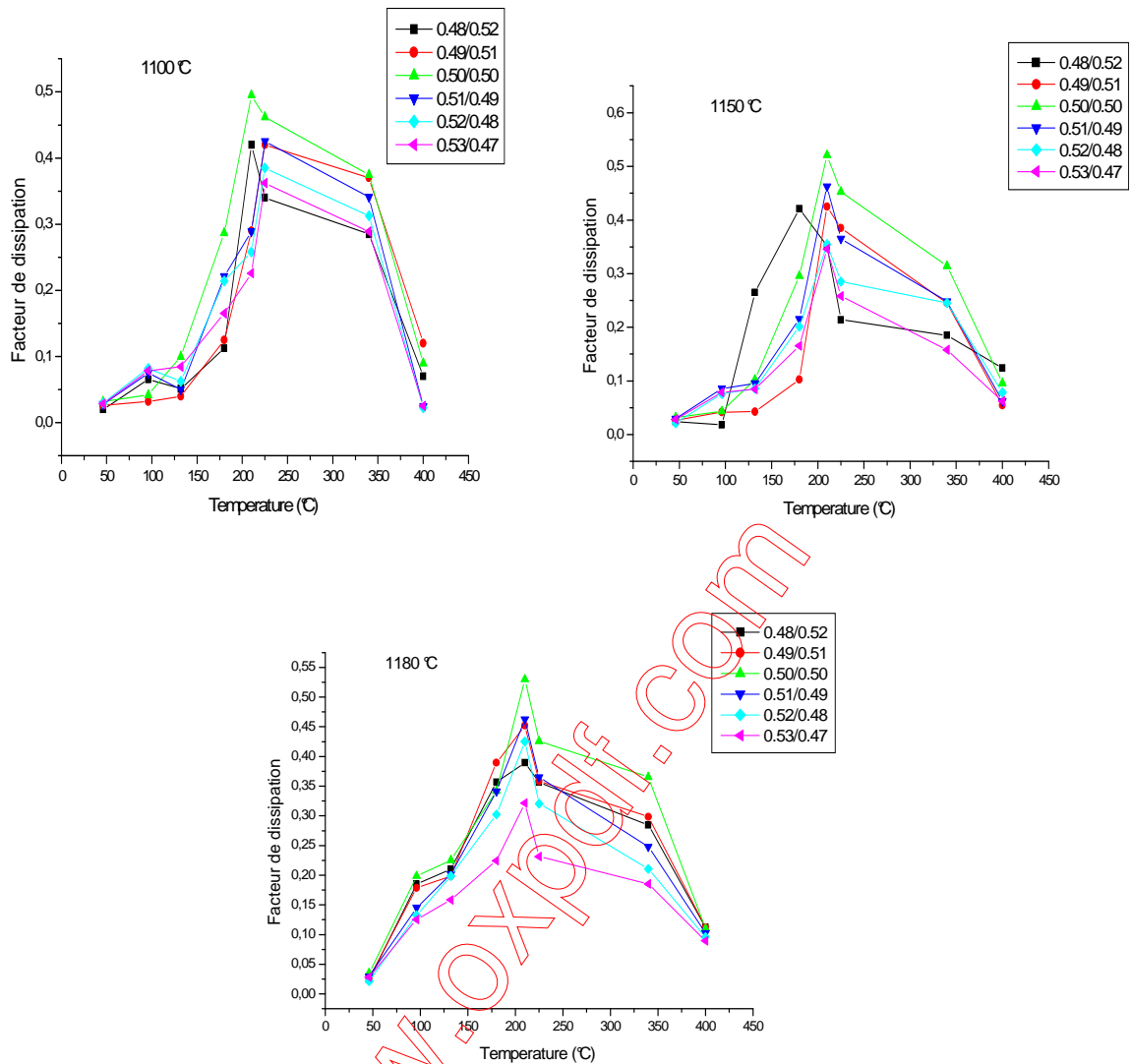


Figure III. 16: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à: a)1100 °C, b)1150 °C, c)1180 °C.

On peut noter que l'allure de l'ensemble des courbes est similaire à celle obtenue précédemment pour la permittivité diélectrique quelque soit la température de frittage.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition. Ceci traduit un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon dues au mouvement des dipolaires. Plus la température augmente, la $\text{tg}\delta$ décroît. Ceci est relié à la transition de phase F-P du matériau.

➤ Etude du $\text{tg}\delta$ en fonction de la température de frittage

La figure III. 17 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1180 °C) relative au PMMN-PZT 0.50/0.50.

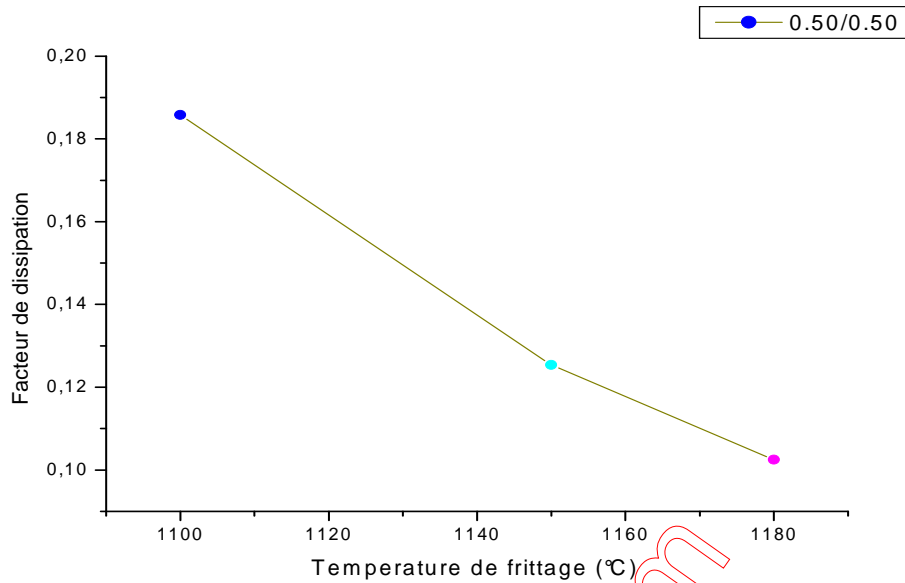


Figure III. 17 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon 0.50/0.50 (de l'ordre 0,1025).

➤ **Etude du $\text{tg}\delta$ en fonction de la composition en Zr**

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

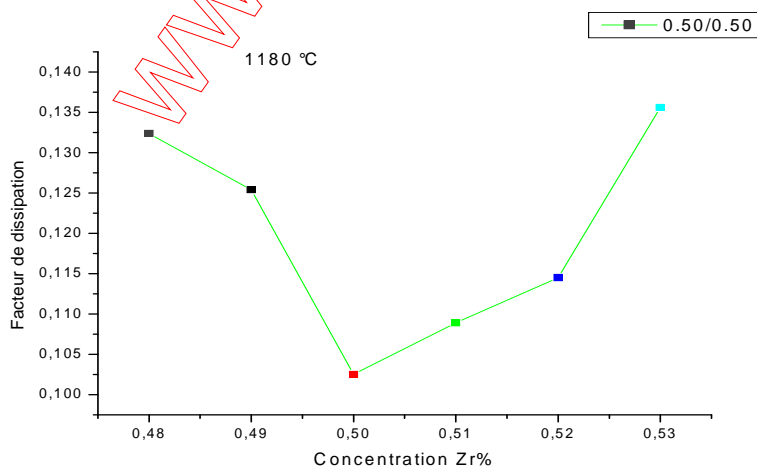


Figure III. 17: Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr %

Pour la température de frittage 1180 °C, on note une diminution de ces pertes jusqu'à atteindre des valeurs minimales au voisinage de la frontière morphotrope de phase (échantillon N°3). Cette constatation a été observée pour les échantillons frittés à 1180 °C.

➤ Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences (1 à 100 KHz) les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à 250 KHz.

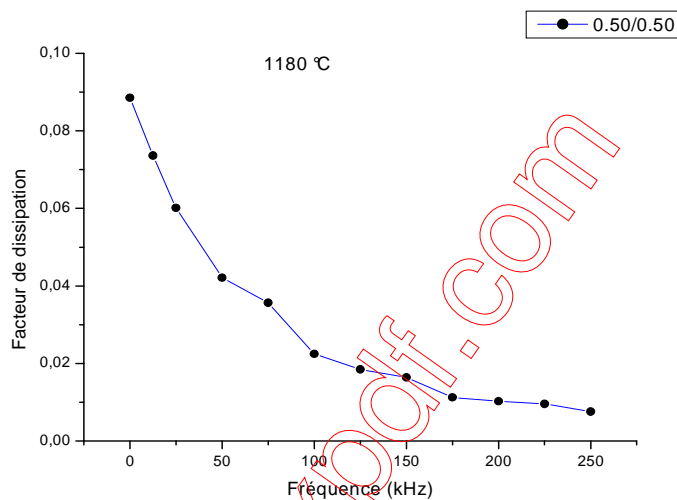


Figure III. 18 : Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de la fréquence

III.5-3. La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)

➤ Etude de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble échantillons frittés à températures (1180 °C) est représentée sur les figures III. 19 et III. 20.

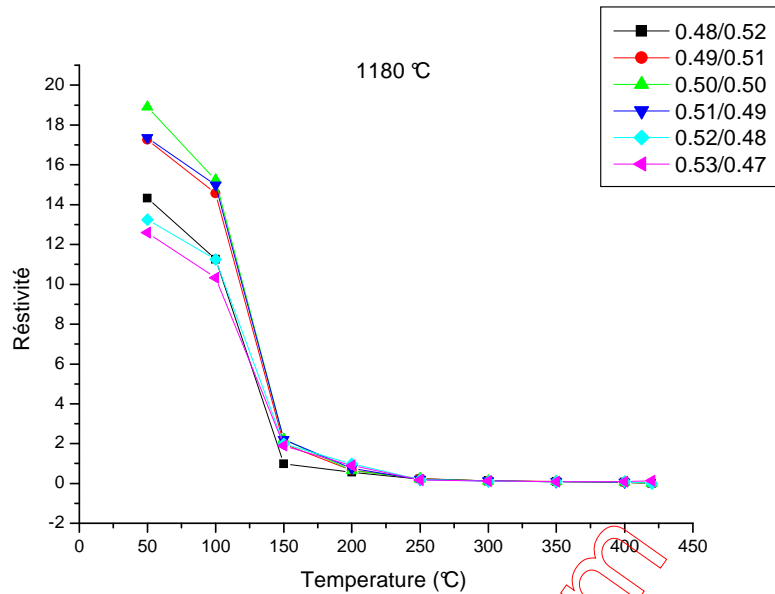


Figure III.19 : Variation de la résistivité en fonction de la température : 1180 °C.

Sur les courbes $\rho = f(T)$, on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon (0.50/0.50) à la température de frittage 1180 °C (à 30 °C, $\rho = 18.907 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, à 450 °C, $\rho = 0.00129 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$).

Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température, de frittage 1180 °C à 30 °C $\gamma = 0,1968 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, à 450 °C $\gamma = 614,3367 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

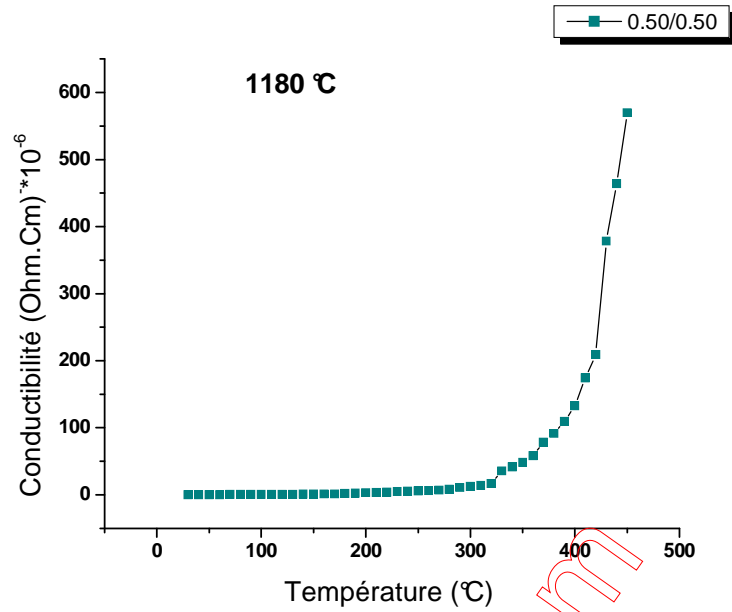


Figure III. 20 : Variation de la conductibilité en fonction de la température : 1180 °C

III.5.4 La rigidité électrique

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons, d'environ 11mm de diamètres et 1mm d'épaisseur, en leur appliquant une haute tension qui augmente progressivement (de 0 à 6 kV).

La rigidité électrique de l'ensemble d'échantillons est frittée à 1180 °C varie entre 3,6625 kV/mm et 5,5486 kV/mm (5.486 kV/mm pour l'échantillon 0.50/0.50).

Notons que, la composition PMMN-PZT (0.50/0.50) de telle valeur de la rigidité électrique (5.486 kV/mm) permette de l'utiliser dans les condensateurs.

III.6 Conclusion

Les caractéristique physique du nouveau céramique de système ternaire PMMN-PZT (substitution en site B) et de formule chimique générale $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ ont été étudiées en fonction de plusieurs facteurs:

- La concentration du Zr ($0.48 \leq x \leq 0.53$).
- La température de frittage.
- La température.
- La fréquence.

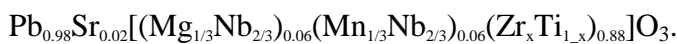
Ces caractéristiques ont été réalisées par des méthodes simples, directes mais précises.

D'après les analyses de DRX qui ont identifié les compositions correspondantes à la frontière morphotrope de phase et pour une meilleure composition ont été le support de cette étude : (0.50/0.50) ou $x=0.50$.

Les caractéristiques physiques des compositions frites à 1180 °C (température optimal) ont été évaluées. Les résultats de mesure à la température ambiante sont résumés dans ce tableau ci-dessous.

Grandeur physique	Composition (0.50/0.50)
ϵ_r à 25 °C	802.6
ϵ_r à T_c °C	14250.35
T_c (°C)	360
tg δ	0.84

Le grand nombre de résultants faibles est obtenu pour la composition:



En fait, leurs propriétés diélectrique remarquables nous laissent présage qu'elles peuvent être utilisé dans des applications prométriques en électronique. Cette composition pourra être poursuivie par d'autres études plus profondes.

Conclusion générale

www.oxpof.com

CONCLUSION GENERALE

Les céramiques à base d'oxyde de structure perovskite présentent souvent des propriétés structurales et physiques intéressantes. C'est dans ce cadre que ce travail de thèse a été effectué. Nous avons étudié le système $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ tout en variant x et effectuant une substitution en site B de la structure perovskite, par un mélange de dopants, accepteurs Mg^{2+} et donneurs Nb^{5+} , dans l'intérêt de trouver de nouveaux matériaux présentant des propriétés électriques intéressantes.

Dans cette étude, l'objectif reposait sur la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physique du système ternaire



Un traitement thermique à différentes températures (1100, 1150, 1180 °C) est appliqué sur ces échantillons pour suivre et observer leurs comportements. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que, la diffraction des rayons X. Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

Les nombreux échantillons étudiés et les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- I. Du point de vue morphologique et structural, les compositions PMMN-PZT dopées avec de (Mg^{2+} , Nb^{5+} , Mn^{2+} et Sr^{3+}) sont plus denses que celles dopées de 2% à la température de frittage optimale (1180°C). Le troisième taux de dopage a favorisé la croissance des grains et par conséquent a diminué la porosité des compositions.
- II. La frontière morphotrope de phase est délimitée entre $0.49 \leq x \leq 0.52$
- III. Du point de vue physique, la réponse diélectrique en fonction des différents paramètres (taux de Zr, température et fréquence) des PZT-PMMN-PZT près de la FMP est optimale pour le taux de dopage de 0.49//0.52

Les résultats obtenus de l'étude structurale et physique, nous ont permis de faire une corrélation entre la structure de PMMN-PZT et leurs propriétés physique : en effet, on a pu conclure l'importance d'avoir des compositions de structures biphasiques (T+R), pour avoir de forte réponse : diélectrique (valeur maximale de permittivité diélectrique) .

En conclusion, les résultats fiables obtenus pour la composition PMMN-PZT 0.50/0.50 près de la FMP sont :

- Une structure uniforme (pas de phase parasite).
- Un faible Facteur de distorsion de 1.0248.
- Forte densité de 7.84g/cm^3 (96.64 % de la densité théorique).
- Forte permittivité diélectrique de 14250.25.
- Forte rigidité diélectrique de 5.586 kV/mm.
- Faible pertes diélectrique 0.78%.

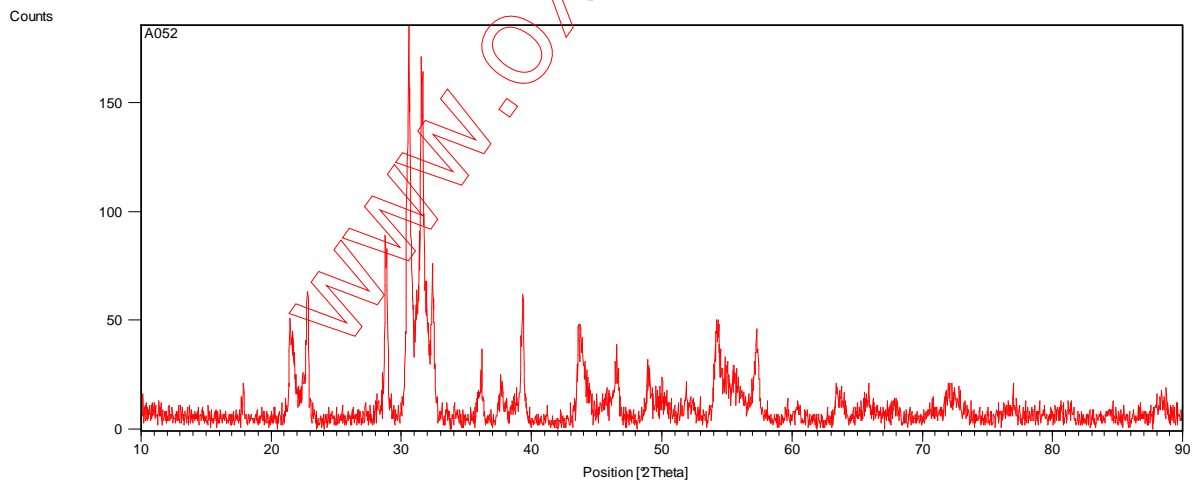
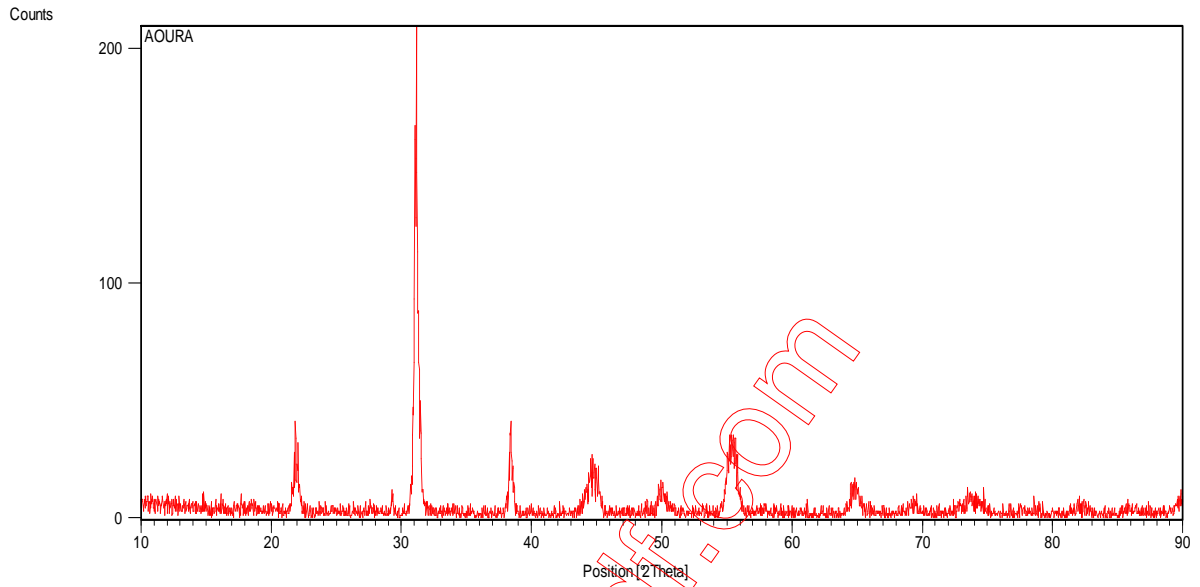
www.oxpof.com

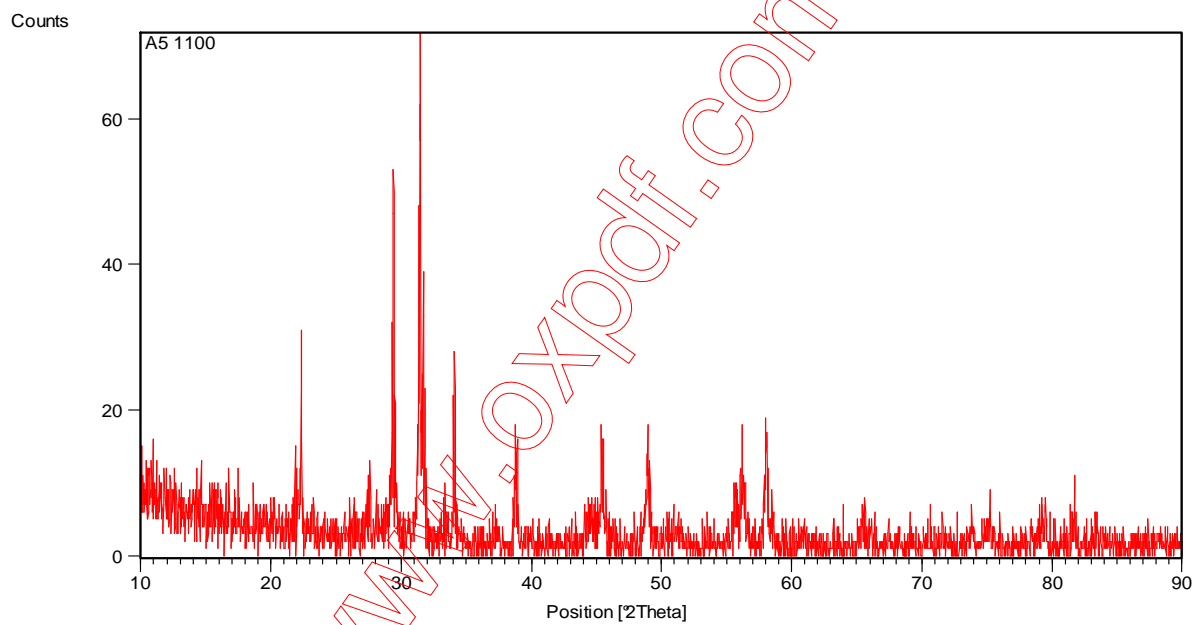
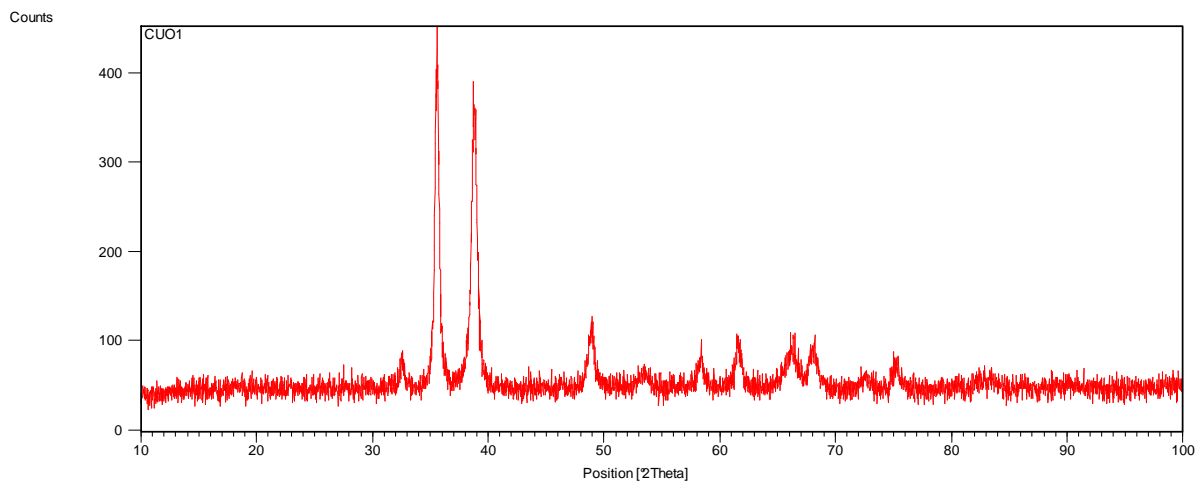
Annexes

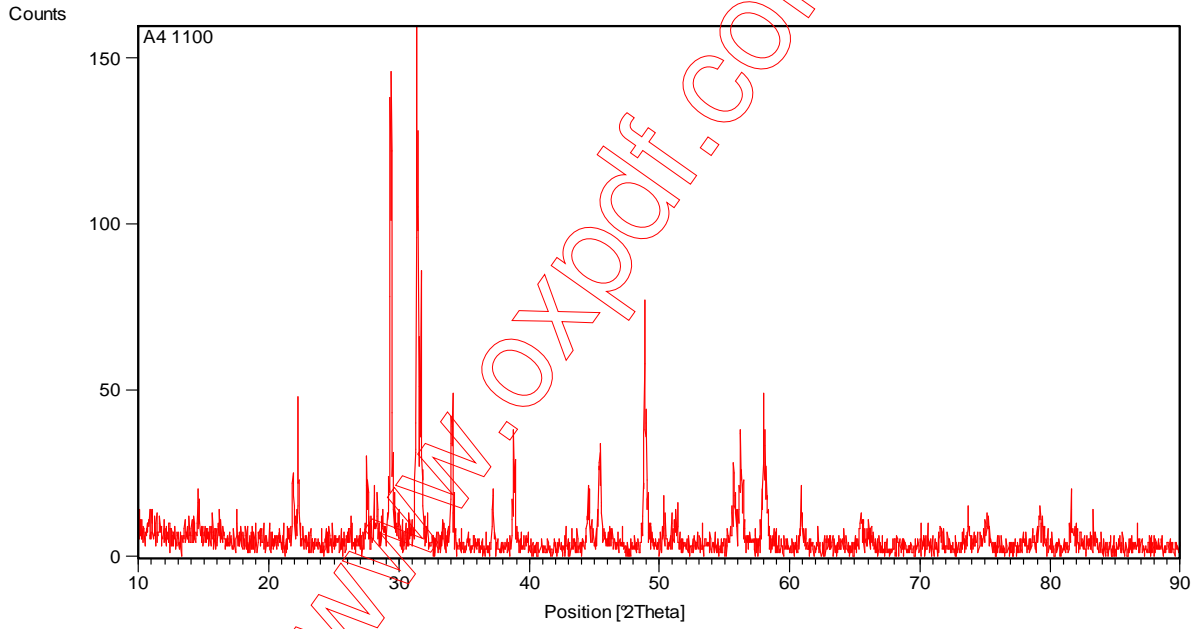
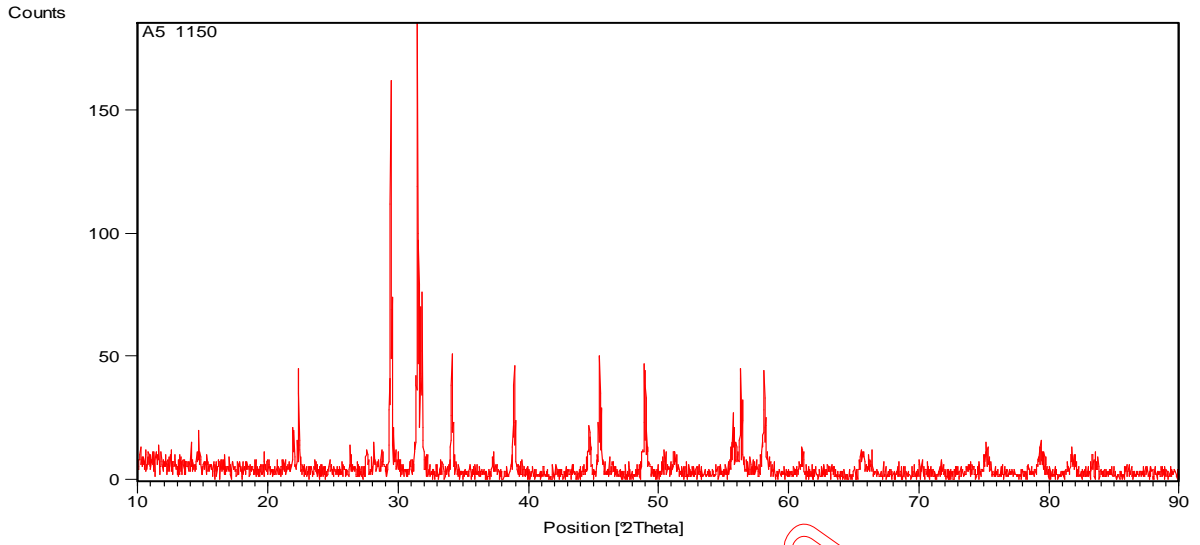
www.oxpof.com

ANNEXES

Les diagrammes de DRX de l'ensemble des échantillons frittés à 1100 et 1150 °C







Références bibliographiques

www.oxproff.com

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I

- [1] **CURIE, P., CURIE, J.** Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicédres à faces inclinées. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris*, 1880, Tome 91, 295 p.
- [2] **BURFOOT, J.C and TAYLOR, G.W.** Polar diélectrics and their applications. *London : Mac Millan press*, 1979, 465 p.
- [3] **LAMBECK, P.V and JONKER, G.M.** Ferroelectric domain stabilization in BaTiO₃ by bulk ordering of defects. *Ferroelectrics*, 1978, Vol. 22, pp. 729-731.
- [4] **LANG, S.B.** Ferroelectrics and related phenomena. *New York : Gordon and Breach Science Publishers*, 1974. 562 p.
- [5] **JAFFE, B., COOK, W., JAFFE, H.** Piezoelectric ceramics. *London : Academic Press*, 1971. 317 p.
- [6] **IRE Standards on Piezoelectric crystals** – Measurements of piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14. S1. *Proceeding of IRE*, 1961, vol. 49, n°7, pp. 1161-1169
- [7] **MATHIAS, B.,** Ferroelectricity. *Science*. 1959, vol. 113, pp. 591-596
- [8] **IEEE Standard** on piezoelectricity, ANSI / IEEE Std, US : *IEEE*, 176, 1987, 54 p.
- [9] **IRE Standards** on Piezoelectric crystals – Determination on the elastic, piezoelectric and dielectric constant : the electromechanical coupling factor. 58 IRE 14. S1. *Proceeding of IRE*, 1958, vol. 46, n°4, pp. 764-778
- [10] **JAFFE, B., ROTH, R.S., MAZULLO, S.** Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1954, vol.25, pp. 809-810.
- [11] **XU, Y.** Ferroelectric Materials and Their applications, *North Holland, Elsevier Science*, 1991, p. 392.
- [12] **JAFFE, B.** Piezoelectric ceramics. *London : Academic Press*, 1971. 317 p.
- [13] **MISHRA, S.K., SINGH, A.P., PANDEY D.** Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(ZrxTi1-x)O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. I. Structural studies. *Philos. Mag.*, 1997, vol. 76, n°2, p 213-226.
- [14] **MISHRA, S.K., SINGH, A.P., PANDEY, D.** Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(ZrxTi1-x)O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. II. Dielectric and piezoelectric studies. *Philos. Mag.*, 1997, vol. 76, n°2, p 227-240.
- [15] **KAKEGAWA, K., MOHRI, J., TAKAHASHI, H et al.** A compositional fluctuation and properties of Pb(Zr, Ti)O₃. *Solid State Commun.*, 1977, vol. 24, n°11, p 769-772.

- [16] **NOHEDA, B., GONZALO, J. A., CROSS, L. EL. et al.**, Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, n°13, pp. 8687-8696.
- [17] **JONA, F., SHIRANE, G.** Barium titanate, chapter IV In *Ferroelectric crystals*. New York : Pergamon Press, 1962, Chapter IV, Barium titanate, p. 108-110.
- [18] **NEUNHAM, R. E.** Structure-Property Relation, *New York, Springer Verlag*, New York, 1975.
- [19] **BERLINCOURT, D.A., KRUEGER, H.H.A.** Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate. *Journal of Applied Physics*, 1959, Vol. 30 n°11, pp 1804-1810 Références
- [20] **BERLINCOURT, D.**, Piezoelectric ceramic compositional development, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1992, Vol. 91 n°5, pp. 3034-3040.
- [21] **EYRAUD, I., EYRAUD, P., CLAUDEL, B.**, Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics, *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 53, pp. 266-272.
- [22] **EYRAUD, L.**, La céramique piézoélectrique et ses applications électroacoustiques, Lyon : Département génie électrique de l'INSA, 1995, 205 p.
- [23] **GERSON, R.**, Dependence of mechanical Q and young's modulus of ferroelectric ceramics on stress amplitude, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1960, Vol. 32 n°10, p. 1297-1301
- [24] **CHAMP, P.**, Modélisation et caractérisation sous haut niveau de sollicitation mécanique des céramiques piézoélectriques, Thèse Doct. Ing. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1990, 435p.
- [25] **ZUG, B.**, Etude des pertes d'origine piézoélectrique dans les matériaux piézoélectriques et les transducteurs ultrasonores, , Thèse Doct. Ing. Lyon : : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 196 p.
- [26] **CHAMP, P., GONNARD, P.**, Characterization of high power piezoelectric ceramics under high mechanical driving levels, *Proc. Colloque de Physique, tome 51, Vol. 1, Lyon, April 10-13, 1990*, p. c2-621-c2-624
- [27] **BERLINCOURT, D., KRUEGER, H.H.A.**, Behavior of piezoelectric ceramics under various environmental and operation conditions of radiating sonar transducers, Cleveland, Electronic research division, Clevite corporation, 1964, Engineering memorandum 64-27, Technical paper TP228, 41 p.

- [28] **GERTHSE, P., HARDTL, K.H., SCHMIDT, N.A.** Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics, *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 51 n°2, p. 1131-1134.
- [29] **AURELLE, N., GUYOMAR, D., EYRAUD., L.** Power limitations in acoustic transducer due to PZT material non linearities, *Proc. Third ICIM/ECSSM'96*, Lyon, 1996, pp. 592-597
- [30] **HARDTL, K.H.**, Electrical and mechanical losses in ferroelectric ceramics, *Ceramics International*, 1982, Vol. 2 n°4, pp. 121-127
- [31] **CARL, K., HÄRTL, K.H.**, Electrical after effects in Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics, *Ferroelectrics*, 1978, Vol. 17, pp. 473-486.
- [32] **THOMANN, H., WERSING, W.**, Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters, *Ferroelectrics*, 1982, Vol. 40, pp. 189-202.
- [33] **EYRAUD, L., GONNARD, P., CLAUDEL, B.**, Cause of instability and aging of piezoelectric power ceramic, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1990, Vol. 73 n°7, pp. 1854-1856.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITER II

- [1] **Abdelhedi Aydi.** Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M =Ba,Ca) ,thèse doct. 5 Mars 2005.
- [2] **Les céramiques industrielles** applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre 1999.
- [3] **Les céramiques techniques.** Rapport .Avril 2002
- [4] **Benoit Guifard** . Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct .01October 1999.
- [5] **Eric Boucher.** Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct.13 Décembre 2002
- [6] **Lam Kwok Ho** .Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application .thesis Doct. August 2005
- [7] **Abdelmadjid Benayad** . Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration , caractérisation et application . Thèse doct. Année 2005
- [8] **Thomas Schneider.** Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m-lines de guide d'onde composites multicouches .Thèse doct. Année 2006

- [9] **R. Caruso a, O. de Sanctis a, A. Frattini b, C. Steren c, R. Gil c.** Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT thin films. *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 44–50
- [10] **Jinrong Cheng, Liang He, Ligjuan Che, Zhongyan Meng.** Lead zirconate titanate thin films prepared on metal substrates by the Sol-Gel method. *Science direct* 1 May 2006.
- [11] **Ebru Mensur Alkoy, Sedat Alkoy, Tadashi Shiosaki,** The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical proprieties of Sol-Gel derived calcinations. *Science direct. Ceramics international* (2006).
- [13] **H. Brunckova L'. Medvecky , J. Brianc in, K. Saksl.** Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol–gel process on the stoichiometry of PZT powders. *Ceramics International* 30 (2004) 453–460.
- [14] **Tien-I Chang , Jow-Lay Huang, Hong-Ping Lin , Sheng-Chang Wang ,Horng-Hwa Lu , Long Wu , 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) p 224–229
- [15] **Churong Li ,Meidong Liu. Yike Zeng Danian Yu.** Preparation and proprieties of yttrium- modified lead zirconate titanate ferroelectric thin films. *Sensors and Actuators A58* (1997) p245-247.
- [16] **Ryan J. Ong, and David A. Payne** Processing Effects for Integrated PZT: Residual Stress, Thickness, and Dielectric Properties. *Journal. America. Ceram. Soc.,* 88 [10] p 2839–2847 (2005) .
- [17] **Gang Xu, Wenjian Weng, Jianxi Yao, Piyi Du, Gaorong Han.** Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation. *Microelectronic Engineering* 66 (2003) 568–573.
- [18] **Fasquelle Didier, Carru Jean-Claude , Euphrasle Sébastien, Pernod Philippe, Davierr Mlinaud Sylvie.** Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale.
- [19] **C. Courtois, A. Leriche, P. Tronc.** Synthèse hydrothermale des poudres PZT dopées pour des applications de piézomètres Céramique diélectrique et piézoélectrique. *Juillet* 97.
- [20] **K.Yanagisawa,a J.C. Rendon-Angeles,a H. Kanaib and Y. Yamashitab.** Stability and single crystal growth of dielectric materials containing lead under hydrothermal conditions. *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1033-1036

- [21] **Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang.** Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, pp. 2633- 2639, 1999.
- [22] **L.B. Kong, J. Ma.** PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. *Materials Letters* 51(2001).95–100
- [23] **Cristiano A. Guaranya, Eudes B. Araujo, Paulo R.J. Silvab, Henrique Hyperfine** interaction measurements on ceramics: PZT revisited. *Science Direct Physica*, 2006.
- [24] **L.B. Kong a, J. Maa, H.T. Huang a, W. Zhu b, O.K. Tan b** Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process. *Materials Letters* 50(2005).129–133
- [25] **C.H. Wang.** The piezoelectric and dielectric properties of PZT–PMN–PZN. *Ceramic International* 30 (2004) 605–611
- [26] **Ajai Garg , D.C. Agrawal.** Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering B* 56 (1999) 46–50.
- [27] **L. B. Kong a, J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb.** Reaction Sintering Of Partially Reacted System For PZT Ceramic Via a High-Energie Ball Milling .*Scripta mater.* 44 (2001) 345–350
- [28] **Kazuyuki Kakegawa , Tamami Kato, Yoshinori Sasaki.** Homogenization of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ by use of molten phase. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1599-1602
- [29] **R. Tipakontitkul, S. Ananta , R. Yimmirun.** Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate–lead zirconate titanate system. *Current Applied Physics* 6 (2006) 307–311
- [30] **L.B. Kong a, J. Maa, W. Zhu b, O.K. Tan b.** Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling. *Materials Letters* 46(2000).274–28.
- [31] **N.Vittayakorn , C. Puchmark , G. Rujjanagul , X. Tan , D.P. Cann.** Piezoelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics prepared by the columbite–(wolframite) precursor method. *Current Applied Physics* 6 (2006) 303–306
- [32] **A. Seal, R. Mazumder, A. Sen , H.S. Maiti.** Fast firing of lead zirconate titanate ceramics at low temperature. *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006)

- [33] **A.H.Webster ,R ,C,Mac Donald ,W.S, BoWman** . The systems $\text{PbO,ZrO}_2, \text{TiO}_2$ et 1100°C J. can , Ceram ,Soc , 34 ,97,102 (1965).
- [34] **A. BOUTARFAIA**, etude de la transition de phase de la céramique de type zirconate – titanate de plomb note PZT dans le système : $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb(Fe}^{+3}_{0,2},\text{Ni}^{+2}_{0,2},\text{Sb}^{+5}_{0,6})\text{O}_3$, thèse de magister. Université de Constantine (1992)
- [35] **S. HIROSE, S. AOYAGI, TOMIKAW**, J. Appl. Phys. Vol 32, part 1, No 5B, P 2418-2421. (1993).
- [36] **K. UCHINO, S. HIROSE**, Loss mechanisms in piézoeléctrics : How to measure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroeléctrics, and feruency control, vol48, NO 1, (2001).
- [37] **D. GUYOMAR, D. AURELLE, L. EYRAUD**, Simulations of tranducer behavior As a fonction of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric Losses, IEEE transactions on ultrasonics, ferroeléctrics, and frequency control,Vol 1 P 327-365,(1996).
- [38] **R. BESSON**, Aide mémoire d'électronique pratique composant radio. Television et video, sonorisation, Dunod. Paris (1998).
- [39] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, TAKAHASHI ET AL.** Solide state comun, Vol 24, No 11, P 769-772,(1977).
- [40] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNAVE.** Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de montréal (1992),

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITER III

- [1] **K. KAKEGWA, J. MOH, H. TAKAHASHI.** Compositional fluctuation and Properties of Pb (Zr, Ti)O_3 . Solid State Commun. Vol [24] N° 11 (1977)769-772.
- [2] **A. SINGH, S K. MISHRA, R LAL AND D. PANDEY.** Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. X- ray diffraction studies.Ferroeléctrics, Vol.163. (1995) 103-113
- [3] **P. ARI-GUR AND L. BENGUIGUI**, X-ray study of the PZT solid solution near the morphotropic phase transition. Sol. Stat. Communn., 15 (1974) 1077- 1079.
- [4] **L .BENGUIGUI**,Solid state common, 11[6] , p825, (1972).
- [5] **A. ISUPPOV**, Sov. Phys Solid State 12, p 1084, (1970).
- [6] **N. UCHIDA AND T. IKEDA**, J. Appl. Phys, Japan 4, p 867, (1965).

- [7] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE AND J. B. CLARK**, ceramics international 8, p 108,(1982).
- [9] **T. TAKAASHI, H. YAMAMURA AND S. SHIRASAKI**, Solid state communication 24, P771, (1977).
- [8] **L. CHUC**, ouvrage Scien. Phys. Techn. L'IPH,62 (1986).
- [10] **Z. HE, J. MA, R. Z. T. LI**, J. Eur. Ceram, Soc. 23, p1943-1947,(2003).
- [11] **Y.XU**, Ferroelectric materials and their applications, North- Holland, Amsterdam,(1991).

www.oxpdf.com

Résumé

Ce travail a pour objectif, la synthèse et l'élaboration, l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectrique et mécaniques d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dans le système ternaire:

$\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.88}]\text{O}_3$ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48 une substitution en site A et B a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques.

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

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X, et les mesures électrique.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué que les compositions près de la FMP, se situent dans la gamme $0.49 \leq x \leq 0.52\%$ et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PMMN-PZT (0.50/0.50) fritté à 1180°C près de la FMP a favorisé la croissance des grains.

L'étude des propriétés diélectrique de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique pour les deux échantillons 0.50/0.50 ($\epsilon_r=14250.256$), 0.49/0.51 ($\epsilon_r=13072.59$) et un faible facteur de dissipation 1,3 pour l'échantillon 0.50/0.50 et 1,298 pour l'échantillon 0.49/0.51 supposés près de la frontière morphotropique de phase où coexiste les deux phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

Mots clés: Propriétés diélectrique / Propriétés piézoélectriques / PZT / Structure perovskite / Diffraction des rayons X sur poudre / Frontière morphotropique de phase / Ferroélectricité / Phase rhomboédrique / Phase tétragonale / Permittivité diélectrique / Facteur de dissipation.

Summary

This work has for objective, the syntheses and development, the survey of the dielectric, piezoelectric and mechanical properties of a new material made by ceramics PZT type of structure perovskite in the ternary system $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.88}]\text{O}_3$ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48

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

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

Different techniques of characterization have been used for this survey as, the diffraction of the X-rays, and the electric measures.

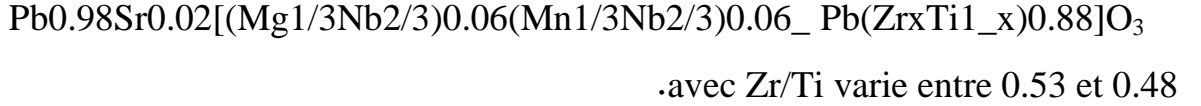
The diagrams of diffraction of the X-rays indicated that the compositions near to the MPB, are located in the range $0.49 \leq x \leq 0.52$ and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PMMN-PZT (0.50/0.50) sintered 1180 °C near to the MPB favored the growth of the grains.

The study of dielectric properties of all samples showed a high dielectric permittivity for both samples 0.50/0.50 ($\epsilon_r = 14250.256$), 0.49/0.51 ($\epsilon_r = 13072.59$) and low dissipation factor of 1,3 for the sample 0.50/0.50 and 0.49/0.51 1,298 for the sample near the border supposed morphotropic phase where the two phases coexist tetragonal (T) and rhombohedral (R).

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

الملخص

يهدف هذا العمل إلى التحضير والاصطناع، ودراسة الخصائص العازلة والكهروميكانيكية (بيزوكهربائية) والميكانيكية لمحلول الصلب من السيراميك من الصنف PZT ذي البنية البيروفسكيتية ذي الصيغة الكيميائية الجديدة :



تمت دراستنا بإجراء استبدال في الموقع B من أجل تحسين هذه الخصائص الفيزيائية. العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة وعالية (1180, 1150, 1100 م°) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية وقريبة من الكثافة النظرية التي توافق المركب. عدة تقنيات للفحص أستعملت لهذه الدراسة مثل : إنعراج الأشعة السينية على المساحيق، والقياسات الالكترونية .

نتائج تحاليل الأشعة السينية بينت أن المركبات القريبة من (FMP) موجودة في المجال $0,52 \leq x \leq 0,48$ ، أما الدراسة المورفولوجية لمختلف العينات بينت أن السيراميك PMMN-PZT 0.50/0.50 والمقسى في الدرجة 1180 م° والقريب من (FMP) ساعد على نمو وتداخل الحبيبات. دراسة الخواص العازلة لمختلف العينات أظهر السماحية عازلة عالية للعينات (0.49/0.51 ($\epsilon_r=13072.59$), 0.50/0.50 ($\epsilon_r=14250.256$), ومعامل ضياع صغير 1,3 للعيينة 0.50/050 و 1,298 للعيينة 0.51/0.49 يفترض بالقرب من الحد المورفوتروبي المرحلة حيث مرحلتي تتعايش رباعي الزوايا (T) ومنشور سداسي منتظم (R).

الكلمات المفتاحية : الخصائص العازلة / الخصائص البيزوكهربائية PZT / بنية البيروفسكيت / إنعراج الأشعة السينية على المساحيق / الحد المورفوتروبي للطور / الطور المعيني / الطور الرباعي / ثابت العزل الكهربائي / معامل الضياع