



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITÉ KASDI-MERBAH OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDES



MEMOIRE

De fin d'études pour l'obtention du diplôme de MASTER

OPTION : MASTER INGENIERIE DU GAZ NATUREL (I G N)

Présenté par :

BERRETIMA Mohamed

Thème:

**Etude des propriétés diélectriques d'un nouveau matériau
céramique : $Pb_{1-x} Sm_x [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{1-x} - (Fe_{0.5}^{3+} Nb_{0.5}^{5+})_x]O_3$**

Soutenu publiquement le:

Devant le jury composé de :

Mr. Maître. A . TABCHOUCHE	Univ. Ouargla	Président
Mr. Maître. L . HAMZIOUI	Univ. Ouargla	Examineur
Mr. Maître. F . KAHOUL	Univ. Ouargla	Rapporteur

Année universitaire : 2014/2015

Remerciement

DIEU merci, qui nous a donnés la force et la patience afin de réaliser ce travail.

Je tien à remercier mon encadreur M^f **KAHOUL Fares**, pour leurs conseils et pour leurs disponibilités pendant toute la durée de la préparation de notre mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents Boulekhras et Anissa, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

Mes parents, pour leur patience sans limite, leur sacrifice de tous les instants.

Touts mes frères.

Toutes mes sœurs.

Toute ma famille.

Touts mes amis(es).

A tous mes collègues des promotions de Master 2014-2015.

Touts ceux qui m'ont aidée à réaliser ce mémoire de près ou de loin.

Résumé

Une série de compositions de céramiques piézoélectrique de type PZT de formule générale $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 \cdot x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ où $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$ successivement, ont été élaborées par voie solide à une température de frittage $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Des mesures diélectriques en fonction de la concentration des dopants, la température et la fréquence faite sur l'ensemble de nos échantillons, ont montré que la réponse diélectrique est optimale pour la composition où la concentration des dopants $x = 8\text{ \% mol}$ (échantillon A_4). A une fréquence de 1kHz et à la température ambiante la constante diélectrique ϵ_r et le facteur de dissipation $\tan\delta$ de la céramique $0.92\text{PZT}-0.08\text{SFN}$ sont $940, 1.43\text{ \%}$ respectivement.

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

Abstract

A series of piezoelectric ceramics compositions of type PZT of general formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 \cdot x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ where $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$ successively, were prepared by solid route at a temperature of sintering $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Dielectric measurements, depending on the concentration of the doping, the temperature and the frequency for different samples, showed that the dielectric answer is optimal for the composition where concentration of the doping $x = 8\text{ \% mol}$ (sample). With a frequency of 1kHz and the room temperature the dielectric permittivity ϵ_r and tangent loss $\tan\delta$ of $0.92\text{PZT}-0.08\text{SFN}$ ceramics are $940, 1.43\text{ \%}$ respectively.

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

Sommaire

Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Chapitre I	1
Partie 1	2
Eléments bibliographiques	2
Introduction	3
2. Les diélectriques	4
3. Les céramiques	4
4. Propriétés des céramiques	4
4.1. Propriétés Générales	4
a. La microstructure	4
b. Liaison chimique	5
4.2. Propriétés physiques	7
a. La di-électricité	7
b. La polarisation diélectrique	11
5. Température de Curie	13
6. Transition de phase Partie	14
Techniques de caractérisation	16
1. Caractérisations diélectriques	17
2. Les mesures diélectriques	17
a. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)	17
b. Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg}\delta$)	19
Références bibliographiques	22
Chapitre II	25
Résultats et discussions	25
1. Synthèse	26
2. Résultats et discussions	26
2.1. Etude des propriétés diélectriques	26
2.1.1. La constante diélectrique (ϵ_r)	27
2.1.2. L'angle des pertes diélectriques ($\text{tg } \delta$)	31
Références bibliographiques	34
Conclusion	36

Liste des figures

Figure 1 : microstructure typique	5
Figure 2 : Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).	6
Figure 3 : La polarisation d'un matériau diélectrique.	7
Figure 4 : schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide, (c) assorti d'un matériau diélectrique.	9
Figure 5: Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite A= Ba, B=Ti.	14
Figure 6 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.	18
Figure 7 : Angle de perte diélectrique.	20
Figure 8 : Schéma équivalent d'un condensateur.	20
Figure 1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	28
Figure 2 : Evolution de la température de Curie en fonction du taux des dopants x (mol%)	29
Figure 3 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la concentration des dopants.	30
Figure 4 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.	30
Figure 5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C.	31
Figure 6 : Variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction du taux des dopants.	32
Figure 7 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C.	33

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriété des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.	6
Tableau 2 : Les différents types de polarisation	12
Tableau 1: Différentes compositions préparées pour notre étude.	26

Introduction générale

Les céramiques piézoélectriques de zirconate-titanate de Plomb (PZT) de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ sont utilisées dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, moteurs piézoélectriques et dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, ...etc. L'étendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température et la concentration [1]. Spécifiquement en fonction de température, les titano-zirconates de plomb subissent une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorombique, rhomboédrique, tétragonal ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorombique, rhomboédrique ou tétragonal) au parélectrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro-Para électrique classique (normale). L'incorporation des dopants à la solution solide PZT change ce comportement classique au comportement relaxeurs [2, 3]. On remarque ce changement dans le comportement diffus de la courbe de permittivité diélectrique en fonction de la température et dans la forte dépendance de la température maximale (T_m qui correspond à la ϵ_m) à la fréquence appliquée.

Dans le but de l'amélioration et de l'optimisation des caractéristiques fonctionnelles, des dopants entrent systématiquement dans la solution solide PZT autant que donneurs comme, Nd^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} ,ect [4-8], ou comme accepteurs tels que, Al^{3+} , Fe^{3+} , K^+ ,ect [9-11]. Il ya aussi des travaux de recherches qui combinent à la fois des dopants donneurs et accepteurs [12- 16] pour trouver des applications industrielles qui obéissent aux demandes de cahier de charge.

L'objectif de cette étude, nous nous sommes intéressés à la substitution en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante SFN d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs (Sm_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5), et de voir son effet sur les propriétés diélectriques de la solution solide: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x[(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{1-x} - (\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+})_x]\text{O}_3$.

Le présent travail est composé de deux chapitres:

Le premier chapitre est réparti en deux grandes parties :

- Dans la première partie nous présenterons un aperçu général relatif aux diélectriques et aux céramiques. Ensuite, nous donnerons quelques notions de base relatives à la di-électricité de ces matériaux céramiques. Puis, nous passerons aux caractéristiques de la structure pérovskite.
- Dans la deuxième partie, décrite les techniques de caractérisations diélectriques employées pendant ce travail seront présentées en détail.

Le deuxième chapitre nous présentons avec discussion les résultats obtenus de la caractérisation diélectrique, en fonction de la température, la fréquence et la concentration des dopants des matériaux étudiés.

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

Références bibliographiques

- [1] **G.H. Haertling**, *Ferroelectrics* 75 (1987) 25.
- [2] **J. M. Hassonne**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Oct. (2002).*
- [3] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, *Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. (2005).*
- [4] **A. Hizebry**, *Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon, (2007).*
- [5] **K. Ramam and M. Lopez**, *Effect of acceptor and donor dopants on ferroelectric and piezoelectric properties of lead zirconium titanate ceramic, Phys. Status Solidi, a 15, (2006), 3852.*
- [6] **P. Goel and K. L. Yadav, A. R. James**, *Double doping effect on the structural and dielectric properties of PZT ceramics, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, (2004), 3174.*
- [7] **P. Goel and K. L. Yadav**, *Substitution site effect on structural and dielectric properties of La- Bi modified PZT, J. Mater Sci., 42, (2007), 3928.*
- [8] **R. Raia, S. Sharma and R.N.P. Choudhary**, *Structural and dielectric properties of $Pb_{0.9}(La_{1-y}Sb_y)_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.975}O_3$ ferroelectric ceramics, Materials Letters, 57, (2003), 3574.*
- [9] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary and P. K. Shina**, *Structural, dielectric and electrical properties of Al^{3+} modified PLZT ceramics, Materials letters, 58, (2004), 2735.*
- [10] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary and P. K. Shina**, *Synthesis and characterization of Fe^{3+} modified PLZT ferroelectrics, Journal Mater. Science Mater. Electron. , 14, (2003), 463.*

- [11] **K. L. Yadav and R. N. P. Choudhary**, *Structural and electrical properties of PZT (La, K) ceramics*, *Mater. Lett.*, 16, (1993), 291.
- [12] **Z .Necira**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, *mémoire de magistère en Sciences des matériaux*, Univ. Biskra (2005).
- [13] **M. Abba**, **Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} Lay [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$** , *Doctorat en sciences*, Univ. Biskra, (2013).
- [14] **N. Abdessalem**, *La frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système ternaire : $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Cr_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})O_3$* , *mémoire de magistère en Sciences des matériaux*, Univ. Biskra (Algérie),(2001).
- [15] **F. Kahoul**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP)*, *Doctorat en science*, Univ. Biskra, (2013).
- [16] **L. Hamzioui**, *Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$* effet du dopage, *Doctorat en science*, Univ. Biskra, (2013).

Chapitre I

Partie 1

Eléments bibliographiques

1. Introduction

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

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

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

Dans cette partie de ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les diélectriques, les céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux.

2. Les diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui ne peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelée: la permittivité relative ou la constante diélectrique ϵ_r [3-5].

3. Les céramiques

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains [6].

4. Propriétés des céramiques

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

4.1. Propriétés Générales

a. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructures bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre

eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (Figure 1). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. Cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité. La plupart des céramiques sont préparées à partir des poudres consolidées et englobées (rendues plus stables en solides) par un traitement thermique (Frittage) qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre...etc.

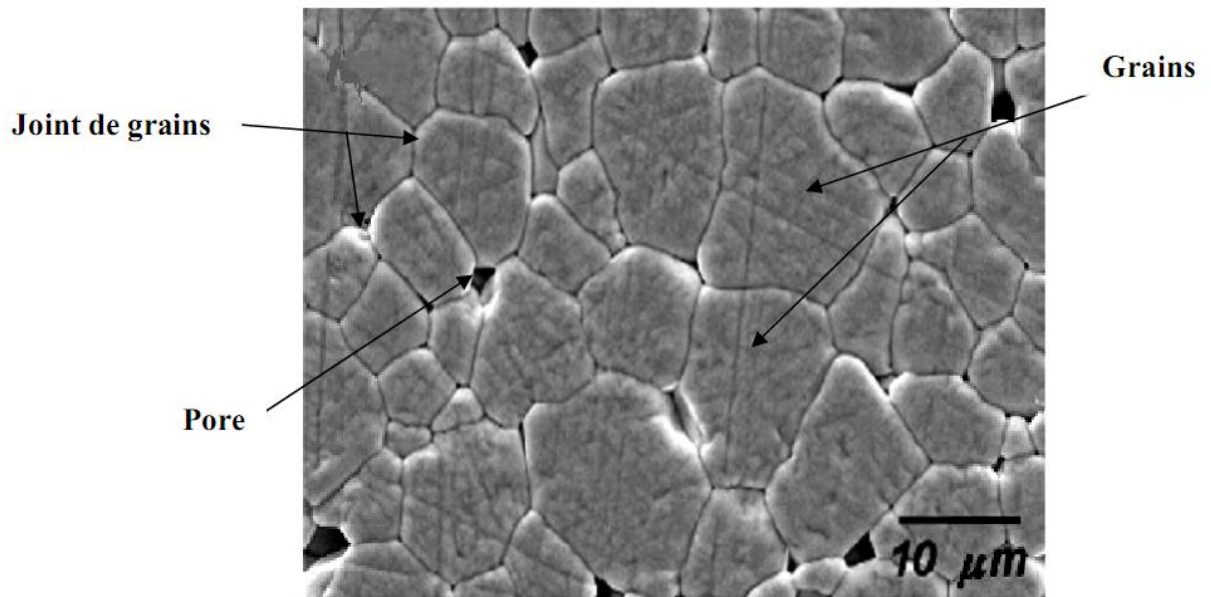


Figure 1: microstructure typique [7].

b. Liaison chimique

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

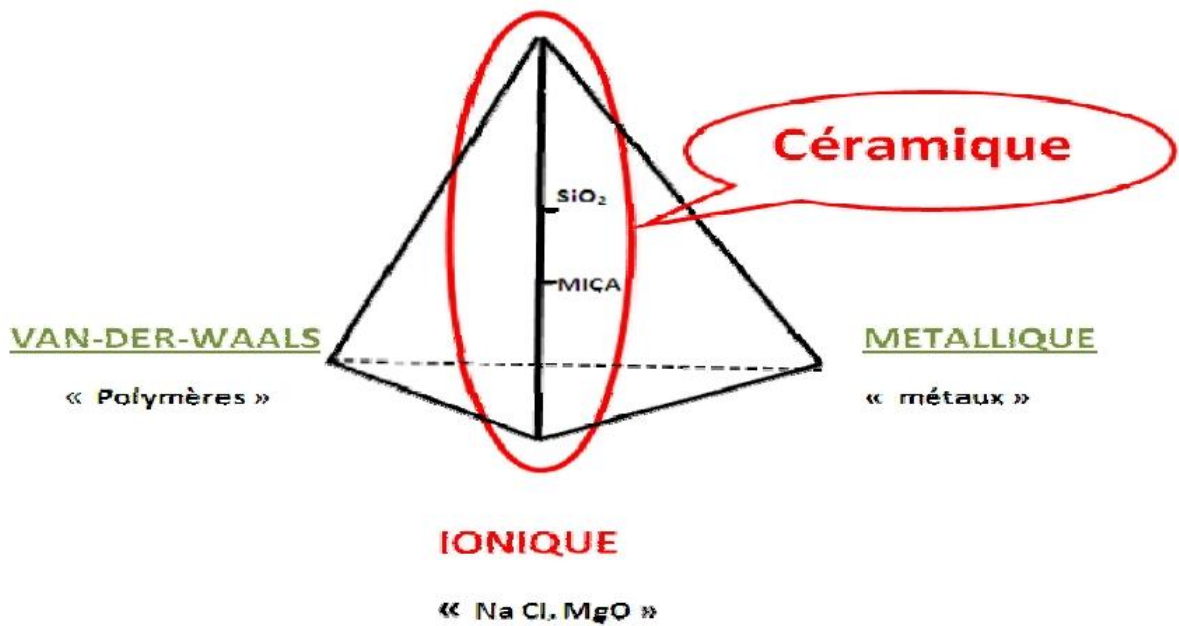


Figure 2: Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple : Al_2O_3 , MgO , NiO , ZrO_2 ...etc. quelques exceptions cependant sont à relever: certaines céramiques constituées de deux non-métaux, exemples : SiC , BN ...etc. les céramiques iono-covalentes, montrent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide d'où leur propriétés d'isolants.

Les températures de fusion des céramiques sont très élevées, car les liaisons iono-covalentes sont très stables et très fortes. Le tableau ci-dessous présente le développement de quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type iono-covalente.

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

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

4.2. Propriétés physiques

a. La di-électricité

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

Les diélectriques idéaux

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

Les diélectriques réels

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

Autrement:

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [8].

A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (Figure 3).

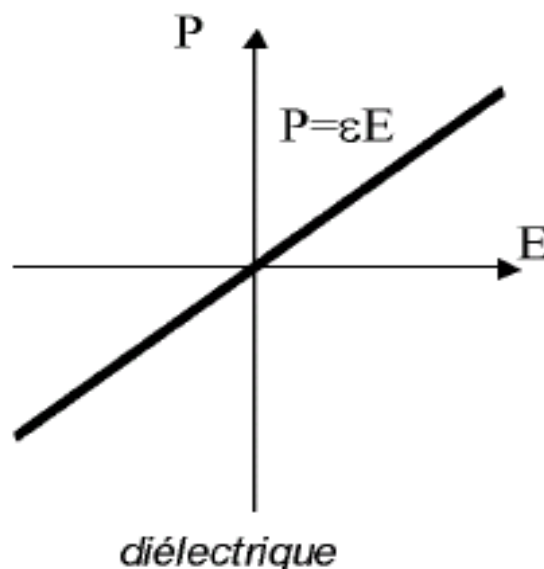


Figure 3 : La polarisation d'un matériau diélectrique.

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [9,10]:

- ✓ Permittivité diélectrique.
- ✓ Facteur de pertes.
- ✓ Rigidité diélectrique.
- ✓ Résistivité.

☒ *La permittivité diélectrique (ϵ_r)*

La constante diélectrique ϵ_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (Figure 4). Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée [11]. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$ qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence ϵ_0 (8,8534.10-12F/m). La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation (1).

$$C = \epsilon (S / d) \quad (1)$$

Dans cette expression:

S: représente la surface des armatures.

d: la distance entre celles-ci.

Si le condensateur est sous forme d'une céramique, alors S sera la surface des faces métallisées et d l'épaisseur entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide. Elle est exprimée par:

$$C_0 = \epsilon_0(S/d) \quad (2)$$

En comparant ces deux expressions, on obtient:

$$\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0) = (C / C_0) \quad (3)$$

La qualité de charge Q devient alors $Q = C.V = \epsilon_r.C_0.V$. Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits, il existe toujours à basses fréquences une faible conductivité liée à différents

mécanismes microscopiques (défauts notamment). On parle alors de pertes diélectriques. Pour tenir compte de ces pertes, il convient alors d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante: $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$. ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes du système.

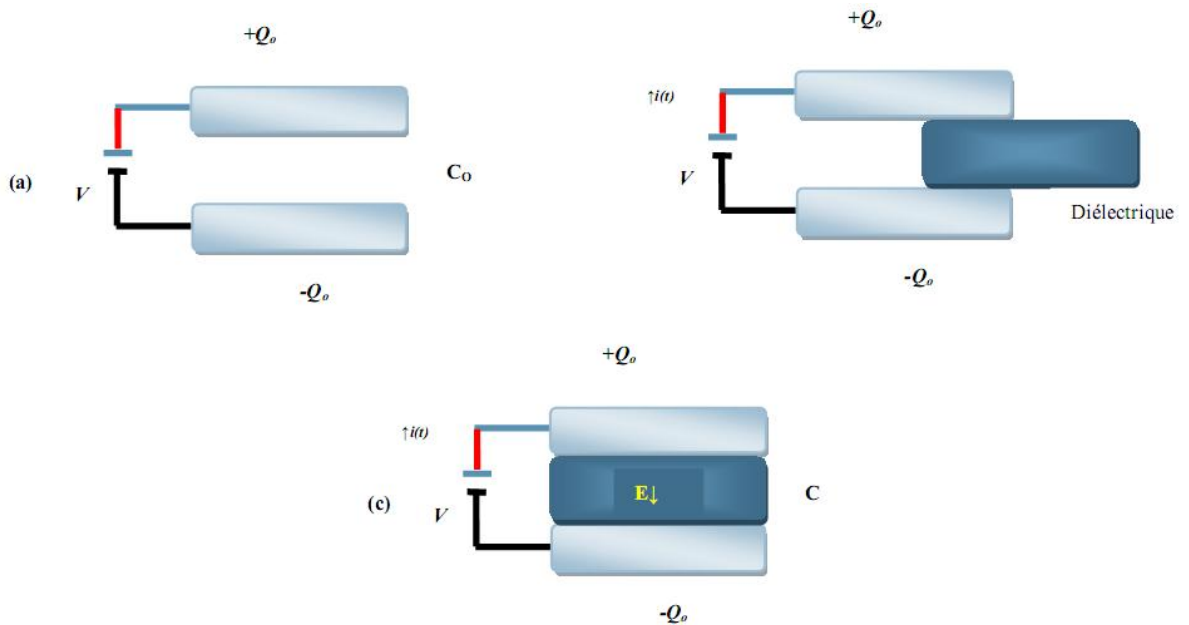


Figure 4 : schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide, (c) assorti d'un matériau diélectrique.

☒ *L'angle de perte (tgδ)*

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

Le courant réel est représenté par:

$$I_r = dQ / dT \quad (4)$$

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

$$I_r = i \cdot \omega \cdot \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V + \omega \cdot \epsilon_r'' \cdot r \cdot C_0 \cdot V \quad (5)$$

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

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

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

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

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

$$\tan \delta = I_f / I_c = \epsilon''_r / \epsilon'_r \quad (6)$$

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

☒ *Rigidité diélectrique*

Il existe un champ maximal que peut supporter un matériau diélectrique. Au-delà de ce champ, le matériau ne peut plus contenir les charges électriques sur ses électrodes et devient brusquement conducteur. Ce champ s'appelle le champ de rupture diélectrique ou de claquage. Cette valeur dépend de beaucoup de facteurs comme la température, la présence d'humidité ou de contaminants, la géométrie, le volume d'isolant ...etc. Le calcul de ces champs de rupture est d'une importance considérable pour l'ingénierie des équipements haute tension. Faisons un survol rapide du concept de rupture diélectrique pour les matériaux [12]. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser, sous une tension donnée, pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente, la tension de claquage diminue.

☒ *La résistance d'isolement, La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique*

La résistance d'isolement R traduit une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charge, de la tension continue

appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un diélectrique.

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation suivante [13] :

$$\rho = R \cdot (S / \Phi) \text{ (Ohm.cm)} \quad (7)$$

Où :

R : Résistance du matériau (Ω).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm^2).

La résistivité est le deuxième paramètre avec $\tan\delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [14].

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [15].

b. La polarisation diélectrique

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale et est égale à P_t . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale P_t d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes [16,17]:



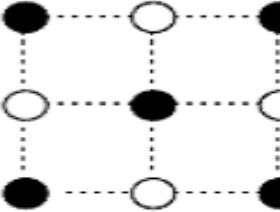
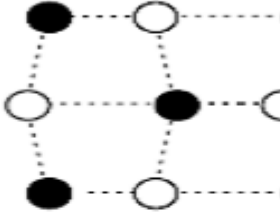

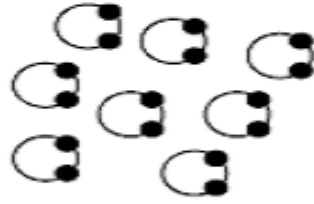

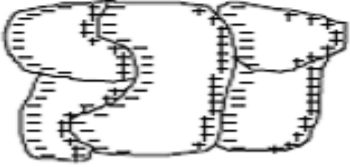
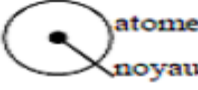




$$\mathbf{P}_t = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_o + \mathbf{P}_c \quad (8)$$

Ou \mathbf{P}_e , \mathbf{P}_i , \mathbf{P}_o et \mathbf{P}_c représente respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charge d'espèce. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car

elles ont pour origines différents phénomènes. Ces différents phénomènes de polarisation sont représentés dans le tableau 2 [18,19].

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

Tableau 2 : Les différents types de polarisation [20].

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

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

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

La polarisation interfaciale: est liée aux mouvements des charges électroniques libres à l'intérieur des grains des matériaux hétérogènes. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, alors ces phénomènes sont plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces phénomènes ne sont pas parfaits et sont en grande partie à l'origine des pertes dans le matériau.

5. Température de Curie

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie (T_C), est la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [21, 22].

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

$$\epsilon = \epsilon_0 + [C/(T-T_0)] \quad (9)$$

Où ϵ : la permittivité diélectrique du matériau, ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide, C : la constante de Curie et T_0 : est la température de Curie – Weiss. La température de Curie – Weiss est souvent différente du point de Curie T_C (température pour laquelle ϵ est maximale). Pour les transitions de premier ordre, $T_0 < T_C$ alors que pour des transitions de second ordre, $T_0 = T_C$ [23].

6. Transition de phase

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie T_C , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (Figure 5).

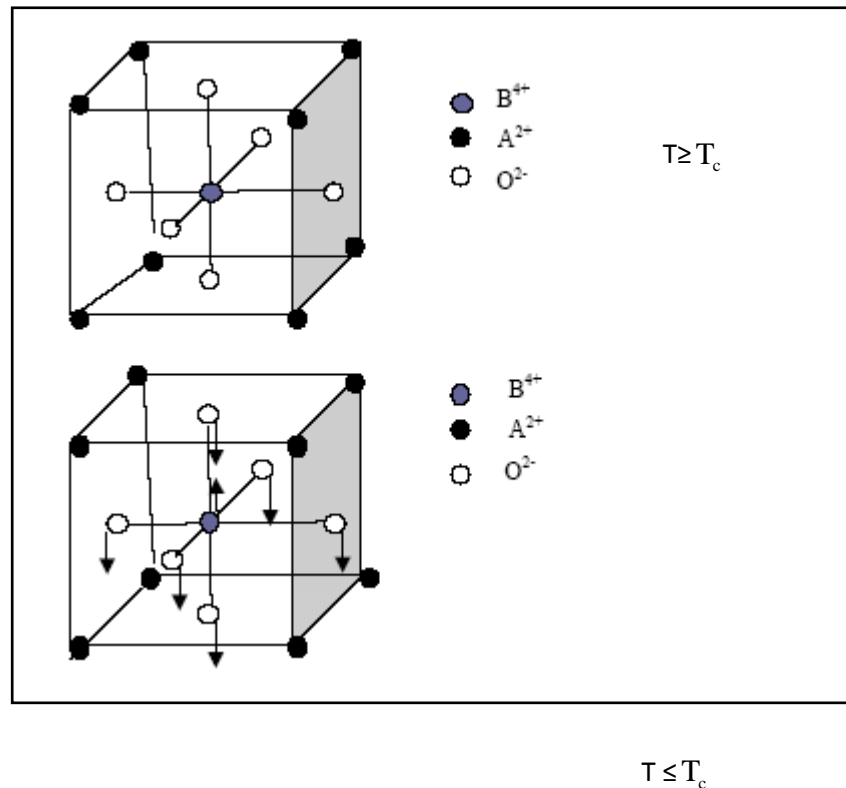


Figure 5: Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite

A= Ba, B=Ti.

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

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A $T \leq T_c$, les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase à haute température pour créer une polarisation spontanée, c'est le cas des matériaux de structure pérovskite.

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par nombreuses techniques [24] :

- ❖ Mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température).
- ❖ Mesures diélectriques (maximum de ϵ_r en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de P_s au point de Curie).
- ❖ Diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel).
- ❖ Analyse thermique différentielle.
- ❖ Mesures piézoélectriques.
- ❖ Microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).
- ❖ Mesures optiques (biréfringence).

Partie 2

Techniques de caractérisation

1. Caractérisations diélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [25] : Ag_2O (96.3%), Bi_2O_3 (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bi-distillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

2. Les mesures diélectriques

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

a. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

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

❖ **Mesure directe : LCR mètre**

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

- ✓ Capacitifs.
- ✓ Inductifs.
- ✓ Résistifs.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure 6.

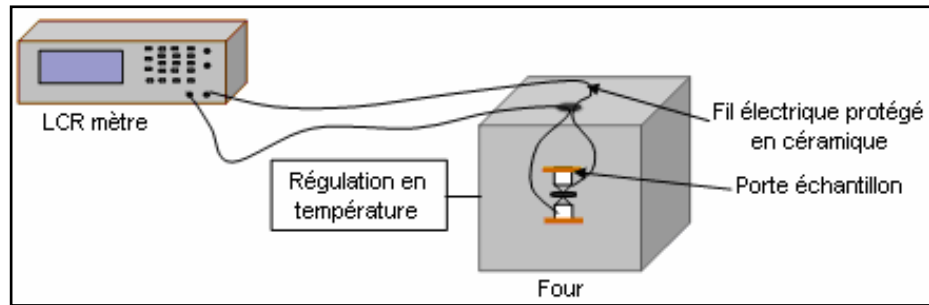


Figure 6 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

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

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température en balayant la gamme de 25 à 400 °C avec une vitesse de chauffage 2 °C/min.

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

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

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C_0 : Capacité de vide (F).

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2)$$

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

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

e: Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad (3)$$

ϕ : Diamètre de l'échantillon en (m).

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

Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (Figure 7. a). Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte $\text{tg}\delta$ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [26-28], donc un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (Figure 7. b).

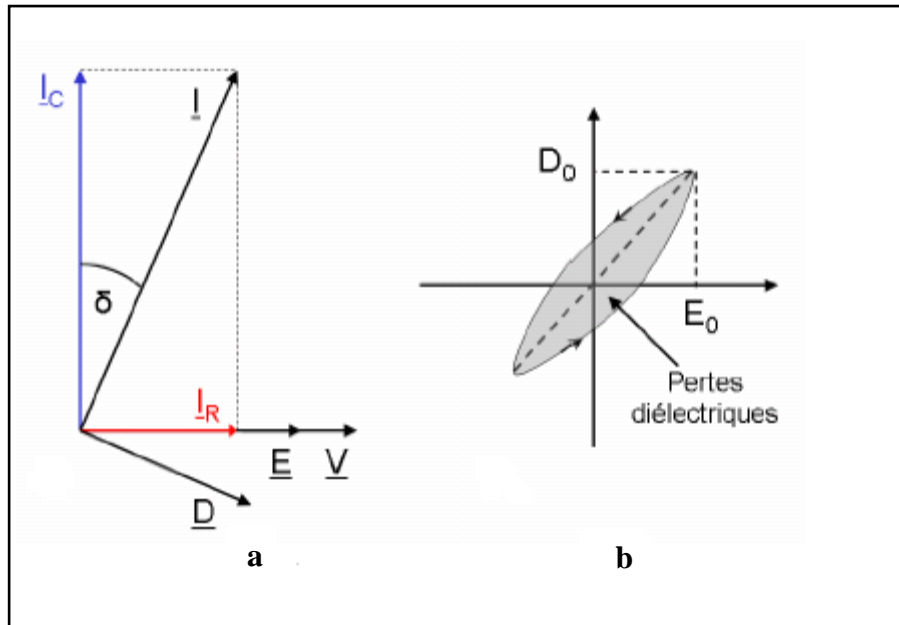


Figure 7 : Angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_S (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_P (isolement du diélectrique et résistivité de matériau) [29]. Le courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_p) pure (figure 8).

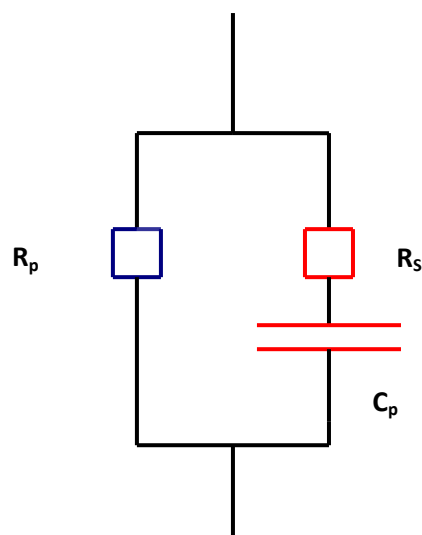


Figure 8 : Schéma équivalent d'un condensateur.

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

$$\mathbf{Tg\delta = 1/ R_S C_P \omega} \quad \mathbf{(4)}$$

C_p : Capacité du matériau (F).

R_S : Résistance du matériau (Ω).

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

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure 6. En fait, en mesurant la résistance R_S et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digital à 1, 20,28.572, 40, 50, 66.667, 100 et 200 KHz.

L'angle de perte $tg\delta$ varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [27].

Références bibliographiques

- [1] **S. Liebus**, *Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence*, Thèse doctorat, Université de Limoges (2003).
- [2] **R. Perrin et J.P. Scharff**, *Chimie industrielle*, 2eme édition, Paris (1999).
- [3] **A. Abdelhedi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ ($M = Ba, Ca$), thèse de doctorat, Sfax (2005).*
- [4] **J. Martinez-Vega**, *Matériaux diélectriques pour le génie électrique*, Eds. Hermès, Vol. 2, (2007), 127.
- [5] **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*, Eds. Dunod, (1998), 507-311.
- [6] *Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes*, Rapport. October (1999).
- [7] **F.J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu**, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, Publisher: Springer, (2008), 209.
- [8] **R. Bonnefille**, *Technique de l'ingénieur*, D 69 (1996).
- [9] **S. Abdoun**, *Conception et Modélisation d'un Capteur Acoustique*, thèse de doctorat, Oran (2010).
- [10] **G. Aliprandi**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Eds. Septima, Paris (1979).
- [11] **K.M. Ralls, T.H. Courtney and J. Wulff**, *Introduction to materials science and engineering*, New York (1976).

- [12] **J.M. Haussonne**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (2002).
- [13] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON and J. MASOUNAVE**, *Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal, Décembre (1991)*.
- [14] **R. Fournié et R. Coehlo**, *Diélectriques-Bases théoriques, techniques de l'ingénieur: D2300, (2000)*.
- [15] **B. Tiwari and R.N.P. Choudhary**, *Frequency-temperature response of Pb(Zr_{0.65}-xCe_xTi_{0.35})O₃ ferroelectric ceramics: Structural and dielectric studies, Physica B 404 , (2009), 4111–4116*.
- [16] **T. Tawara, I. Suemune and H. Kumano**, *Strong coupling of Cds Quantum Dots to Confined Photonic Modes in ZnSe-based Microcavities, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol. 13, (2002), 403-407*.
- [17] **E.R. La Serra, Y. Charbouillot, P. Baudry and M.A. Aegerter**, *Preparation and characterization of thin films of TiO₂-PbO and TiO₂-Bi₂O₃ compositions, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 121, (1990), 323–328*.
- [18] **S. Orlowska**, *Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, These de doctorat de l'Ecole Centrale, lyon (2003)*.
- [19] **P. Robert**, *Matériaux pour l'électronique, Ed. Dunod, Vol. 2, (1987), 225*.
- [20] **M. Ferrari, R. Camprostrini, G. Carturan and M. Montagna**, *Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses , Philosophical Magazine B, Vol. 65, N° 2, (1992), 251-260*.
- [21] **JIANHUA. YIN and WENWU. CAO**, *Domain configurations in domain engineered 0.955Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O₃ – 0.045PbTiO₃ single crystals, J. Appli. Phys, Vol 87, N°10, P 7438 - 7441,(2000)*.

- [22] **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN, J. A. GONZALO, L. E. CROSS and S-E. PARK**, *A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution*, *appli. Phys. Lett*, Vol 74, p 2059 - 2061, (1999).
- [23] **M. SHUAIB and D. A. HALL**, *Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics*, *Key. Engineering. Materials*, Vol 442, p 415 – 421, (2010).
- [24] **A. BENAYAD**, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon*, (2005).
- [25] **A. BOUTARFAIA**, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système : $xPbZrO_3$ - $yPbTiO_3$ - $ZPb(Fe^{3+}_{0.2}, Ni^{2+}_{0.2}, Sb^{5+}_{0.6})O_3$* , *Mémoire de Magister, Université de Constantine* (1992).
- [26] **S. HIROSE, M. AOYAGI and Y. TOMIKAWA**, *Dielectric loss in a piezoelectric ceramic transducer under high-power operation: increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency*, *Japan. J. Appl. Phys*, Vol 32 (1), N° 5B, p 2418-2421, (1993).
- [27] **K. UCHINO and S. HIROSE**, *Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately*. *Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control IEEE Transactions*, vol 48, N° 1, (2001).
- [28] **D. GUYOMAR, N. AURELLE and L. EYRAUD**, *Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses*, *IEEE Applications of ferroelectrics, Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium*, vol 1 , P365 - 372, (1996).
- [29] **R. BESSON**, *Aide mémoire d'électronique pratique: composants Radio - Télévision – Vidéo - Sonorisation*, *Dunod. Paris* (1998).
- [30] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, T. TAKAHASHI, H. YAMAMURA and S. SHIRASAKI**, *A Compositional Fluctuation and Properties of $Pb(Zr, Ti)O_3$* , *Solid. State. Commun*, Vol 24, N° 11, p 769-772, (1977).

Chapitre II

Résultats et discussions

1. Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide) à une température de frittage 1150 °C. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_{3-x}\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ ou par cette formule $\text{Pb}(1-x)\text{Sm}_x [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{1-x} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_x]\text{O}_3$ avec une valeur de y est fixée à 0.51, et en varions la valeur de x : $0.02 \leq x \leq 0.1$ où le pas de x = 2%, cette formule est abrégée dans le texte comme suit PZT-SFN.

Le tableau 1 présente les différentes compositions étudié dans ce travail.

On note que la recherche des limites de la zone de coexistence nous a amené à ajouter des compositions à droite ou à gauche du diagramme ternaire.

Tableau 1: Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice
A ₁	Pb_{0.98} Sm_{0.02} [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{0.98} - (Fe_{0.5}³⁺ Nb_{0.5}⁵⁺)_{0.02}] O ₃
A ₂	Pb_{0.96} Sm_{0.04} [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{0.96} - (Fe_{0.5}³⁺ Nb_{0.5}⁵⁺)_{0.04}] O ₃
A ₃	Pb_{0.94} Sm_{0.06} [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{0.94} - (Fe_{0.5}³⁺ Nb_{0.5}⁵⁺)_{0.06}] O ₃
A ₄	Pb_{0.92} Sm_{0.08} [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{0.92} - (Fe_{0.5}³⁺ Nb_{0.5}⁵⁺)_{0.08}] O ₃
A ₅	Pb_{0.9} Sm_{0.1} [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{0.9} - (Fe_{0.5}³⁺ Nb_{0.5}⁵⁺)_{0.1}] O ₃

2. Résultats et discussions

2.1. Etude des propriétés diélectriques

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

2.1.1. La constante diélectrique (ϵ_r)

❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température est pour un principal objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferr-para électrique des échantillons dopés.

Les figures 1 donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1kHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour la température de frittage 1150 °C. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure, elles diffèrent les unes aux autres seulement par la position de leur sommet.

La constante diélectrique ϵ_r augmente avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Notons que, l'échantillon A₄ (x=8 %), présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 10562.

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. La température de transition T_C correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique.

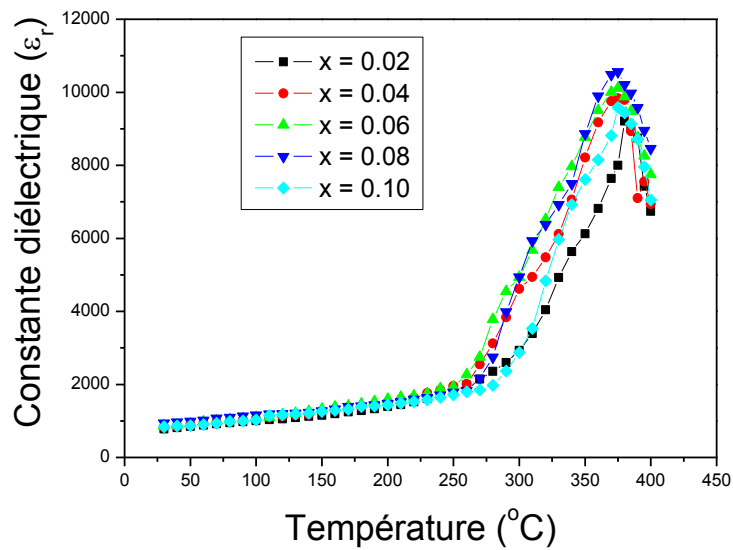


Figure 1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C où $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1

❖ Evolution de la température de Curie en fonction du taux des dopants

La figure 2 donne l'évolution de la température de Curie en fonction de la concentration des dopants x (mol%) Zr (%). A la température de frittage 1150 °C, la température de Curie varie linéairement avec le pourcentage de x c.-à-d. une diminution de la température de Curie de l'échantillon A_1 à l'échantillon A_2 puis une stabilité remarquée de la valeur de cette température de l'échantillon A_2 à l'échantillon A_5 .

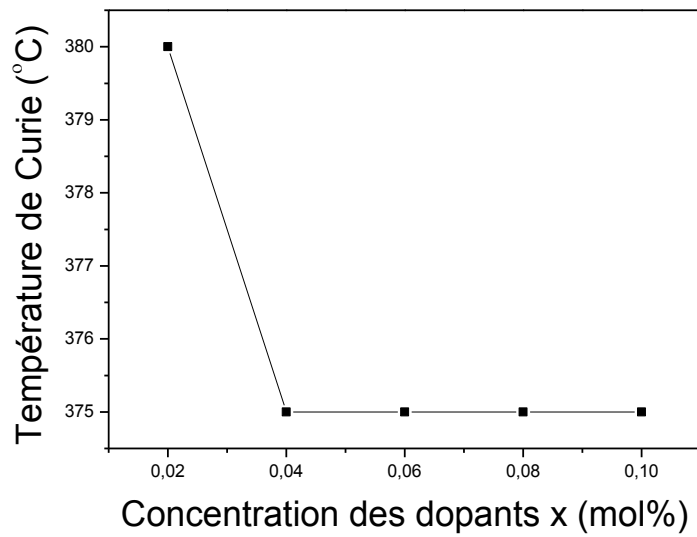


Figure III.12 : Evolution de la température de Curie en fonction du taux des dopants x (mol%).

❖ Variation de la constante diélectrique en fonction du taux des dopants

L'évolution de la constante diélectrique en fonction du taux des dopants à une température de frittage 1150 °C pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure 3.

D'après cette figure, on constate que l'échantillon dopé avec 8 % de la valeur de x, présente une meilleure valeur de la constante diélectrique comparable à celle valeur de d'autre échantillon (2 %, 4 %, 6 % et 10 %) et atteint une valeur maximale d'ordre 939 à une fréquence de mesure de 1 kHz et à la température ambiante.

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 [1-3].

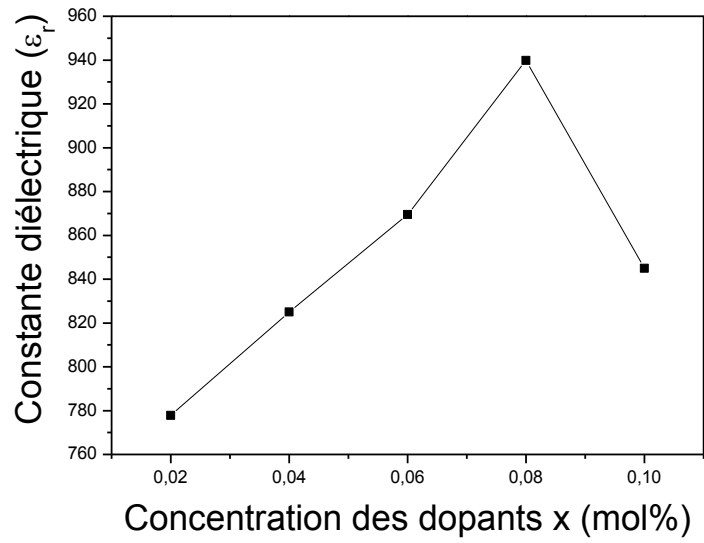


Figure 3 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la concentration des dopants.

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

L'effet de la fréquence sur la constante diélectrique pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C est présenté sur la figure 4.

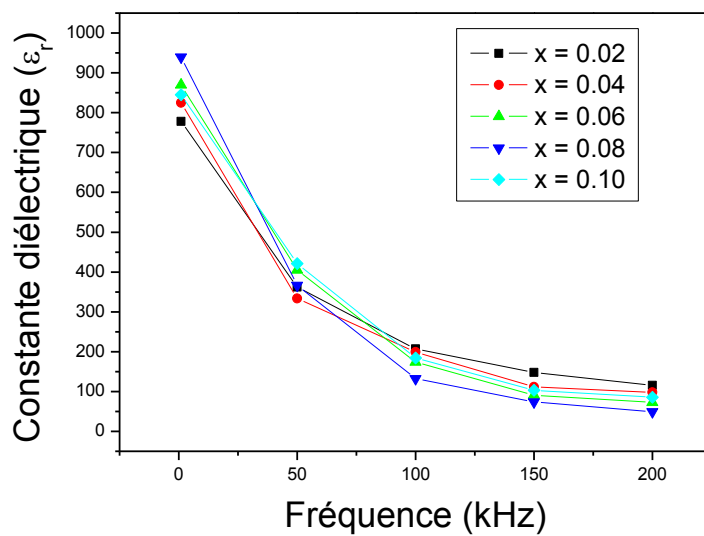


Figure 4 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.

A partir de cette figure, on constate que ϵ_r montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons dans le premier étendu de la fréquence de 1kHz à 100 kHz, puis une légère stabilité dans le deuxième étendu de la fréquence de 100kHz à 200 kHz, cette diminution due à l'existence de différents types de polarisations [4, 5].

D'après ces résultats, on peut considérer la céramique PZT dopée avec SFN comme une céramique douce (se dépolarise facilement) et il peut être utilisé aux hautes fréquences dans la technologie de transmission.

2.1.2. L'angle des pertes diélectriques ($tg \delta$)

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

❖ Variation de $tg \delta$ en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure 5 présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les échantillons fritté à 1150 °C et à une fréquence de mesure de 1kHz.

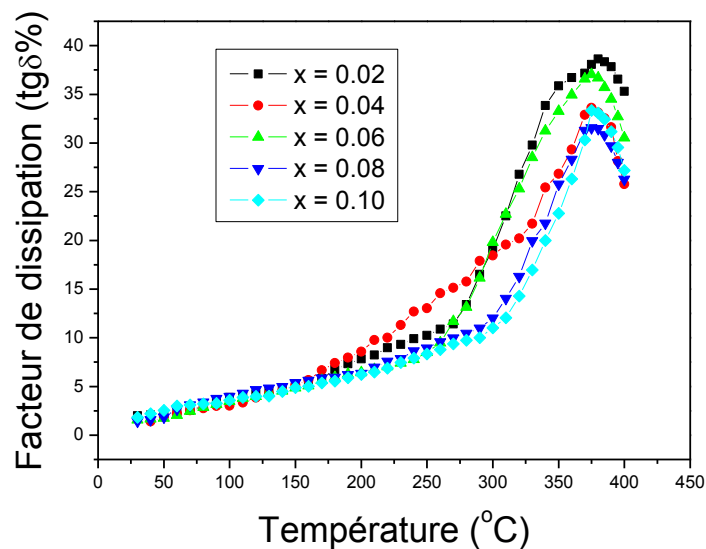


Figure 5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C.

Les courbes donnant les variations de $\text{tg } \delta$ gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase F-P se traduit sur ces courbes par une variation plus ou moins brutale des pertes diélectriques.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, qui traduit un maximum des pertes diélectriques du mélange, puis il diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [6, 7].

❖ Variation de $\text{tg } \delta$ en fonction du taux des dopants

La variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction la concentration des dopants pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C est représentée par la figure 6.

D'après cette figure, l'angle de perte diélectrique décroît avec l'augmentation du taux des dopants jusqu'à atteint une valeur minimale de 1,432 % pour l'échantillon A₄ dopé avec 8 % de SFN. Ceci confirme, une fois de plus, que l'échantillon dopé avec 8 % de SFN est plus dense que les autres.

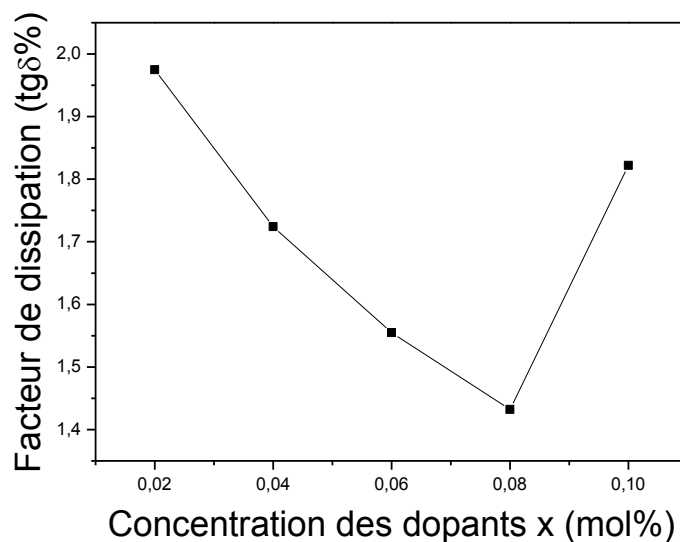


Figure 6 : Variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction du taux des dopants.

❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

La variation du facteur de dissipation pour l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence est illustrée par les courbes de la figure 7.

Sur ces figures, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [8, 9]. Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables.

A des fréquences suffisamment faibles, tous les moments se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale implique un déphasage qui se produit entre le basculement du champ et la réorientation des moments dipolaires ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau (encore appelées pertes diélectriques) autour d'une fréquence F_R dite de relaxation [10, 11].

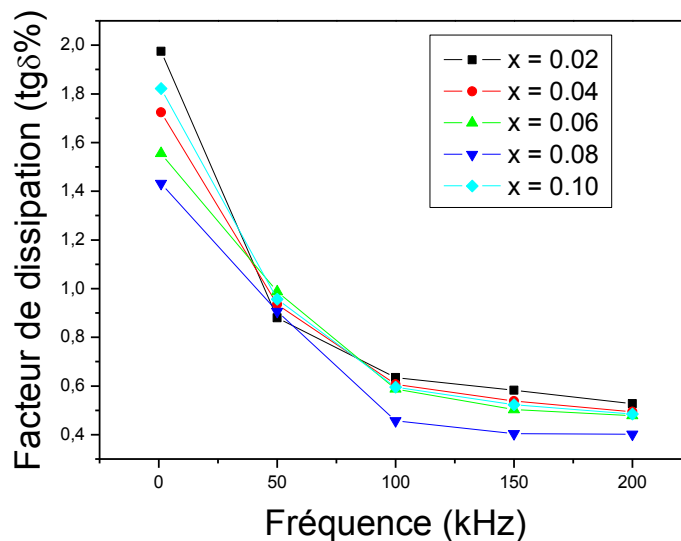


Figure 7 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons fritté à 1150 °C.

Références bibliographiques

- [1] **B. Guiffard**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [2] **E. Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*, Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [3] **A. Tawfik and M. Barket**, *Counter current compensation of double doped Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃ piezoelectric ceramics*, *Interceram*, Vol. 40 N° 4, (1991), 231.
- [4] **Z. He, J. Ma, R. Zhang and T. Li**, *PZT-based materials with bilayered structure: preparation and ferroelectric properties*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, (2003), 1943-1947.
- [5] **Y. Xu**, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [6] **A. NORWICK and B. S. BERRY**, *Anelastic relaxation in crystalline solids*, academic press, New York, p1-3, (1972).
- [7] **D. DAMJANOVIC**, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, *Rep. Prog. Phys*, vol 61, N°9, p 1267-1324, (1998).
- [8] **Z. HE, J. MA, R. ZHANG and T. LI**, *Fabrication and characterization of bilayered Pb(Zr, Ti)O₃-based ceramics*. *Materials. Letters*, Vol 56, p 1084 – 1088, (2002).
- [9] **Z. HE, J. MA and R. ZHANG**, *Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT ceramics*, *Ceram. Int.* Vol 30, N° 7, p1353-1356, (2004).

- [10] **C. LE PAVEN-THIVET, A. ISHIKAWA, A. ZIANI, L. LE GENDRE, M. YOSHIDA, J. KUBOTA, F. TESSIER and K. DOMEN**, *Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light*, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol 113, N^o15, p 6156 - 6162 (2009).
- [11] **A. ZIANI, C. LE PAVEN-THIVET, L. LE GENDRE, D. FASQUELLE, J.C. CARRU, F. TESSIER and J. PINEL**, *Structural and dielectric properties of oxynitride perovskite LaTiOxNy thin films*, *Thin Solid Films*, Vol 517, p 544-549, (2008).

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation diélectrique d'un nouveau matériau en céramique à base de PZT selon la formule $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x[(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{1-x} - (\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+})_x]\text{O}_3$ avec des valeurs de $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08$ et 0.1 . L'intérêt de cette étude a été porté sur le rôle d'incorporation des dopants (Sm_2O_3 , Fe_2O_3 et Nb_2O_5) dans la structure cristalline PZT-SFN, et l'effet de la température sur les propriétés diélectriques des céramiques synthétisées.

La réponse diélectrique en fonction des différents paramètres (taux des dopants, température et fréquence) des PZT-SFN est optimale pour la composition où la concentration des dopants $x = 8\%$ mol (échantillon A₄).

A une fréquence de 1kHz et à la température ambiante la constante diélectrique ϵ_r et le facteur de dissipation $\tan\delta$ de la céramique $\text{Pb}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}[(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.92} - (\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+})_{0.08}]\text{O}_3$ sont 940, 1.43 % respectivement, qui signifient qu'ils ont une grande promesse pour des applications de déclencheur.