

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Magistère

Présenté par

M. Doreir BENZEBEIRI

Pour obtenir le grade de

Magistère en Chimie

Option : Cristalochimie

Intitulé

« Synthèse, étude structural et caractérisations des
céramiques PZT de type pérovskite
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ »

Soutenu le : 05/01/2012
Devant le jury composé de

Mr. BOUDAREN Chaouki
Professeur. Université Mentouri-Constantine

Président

Mr. BOUTARFAIA Ahmed
Professeur. Université de Ouargla

Rapporteur

Mr. BOUDRAA M'hamed
Maître de Conférences A Université Mentouri-Constantine

Examineur

Melle. BENHAMIDECHE Chahrazed
Maître de Conférences A. Université de Skikda

Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement Et Moléculaire Structurale (UR-CHEMS), Université de Mentouri Constantine-Algérie, dirigé par le Professeur Mr. S.E.BOUAOUD, qui je remercie pour m'avoir accueilli.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Mon directeur de mémoire Mr Ahmed BOUTARFAIA, professeur à l'université de Biskra, pour avoir encadré ce travail. Je le remercie également de m'avoir fait partager son expérience en céramiques et de m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences scientifiques, et pour ses nombreux conseils. Ainsi, de la liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié durant mes travaux de mémoire.

Je témoigne toute ma gratitude à Mr Chaouki BOUDAREN, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Mr M'hamed. BOUDRAA, maître de conférences à l'université Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie pas de remercier énormément Melle Chahrazed BENHAMIDECHE Maître de conférences à l'université de Skikda, pour l'accueil chaleureux dans son laboratoire, son aide matérielle pour réaliser ce travail et pour sa participation à ce jury.

A travers ce travail, s'adressent toutes mes reconnaissances à mes parents, à mes frères, à mes soeurs et à mon fils abdel ali pour leurs encouragements et leur affection et leur soutien moral.

Je tiens également à remercier mes amis H.allal , I.Boudraa, M.Boutabdja ,S.Zandaoui,A.May, A.hamada et S.E.boulfefel pour leur aide morale et scientifique.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

Pour leur encouragement et leur affection

Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.

*A toute ma famille, mes frères, mes sœurs
et mon fils abedel ali*

Pour leur soutien moral.

A tous mes collègues et mes ami(e)s

Je leurs souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Sommaire

Introduction générale :	12
Référence :	14
Chapitre I : Définition et notions fondamentales	
I. Introduction :	16
II. Définitions et notions fondamentales :	16
III. Phénomène de la piézoélectricité	17
III-1 Symétrie et piézoélectricité	18
III-2 La pyroélectricité	19
III-3 La ferroélectricité	19
III-4 L'effet ferroélectrique.....	20
III-5 Cycle d'hystérésis.....	21
III-6. Vieillessement	21
III-7 Coefficients piézoélectriques	22
III-8-a-la constante piézoélectrique de charge d_{mn}	22
III-8-b-la constante piézoélectrique de tension g_{mn}	22
III-8-c-Coefficient de couplage électromécanique.....	23
IV. Application des matériaux piézoélectriques.....	24
V. La diélectricité	25
V-1-Propriétés diélectriques	25
VI. L'élasticité	27
VII. Température de curie	27
VIII. Transition de phase	27
VIII. Les matériaux piézoélectriques : les zircono-titanates de plomb.....	28
X. Description de la structure pérovskite	28
X-1 Condition de stabilité de la phase pérovskite.....	30

X-1-a Condition d'électroneutralité	30
X-1-b Condition stœchiométrique	30
X-1-c Condition géométrique	30
X-2 Solution solide de PZT.....	31
X-3 Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3	31
X-4 Directions de polarisation possibles de la maille pérovskite.....	32
X-5 Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques.....	33
X-5-a Dopant isovalent ou valence compensée	33
X-5-b Dopants accepteurs (valence inférieure à celle du site qu'ils occupent)	33
X-6-c Dopants donneurs (valence supérieure à celle du site qu'ils occupent)	34
 Chapitre II :Théchnique experimentales	
I. Introduction.....	41
II. La méthode céramique	41
III. Procédure expérimentale.....	42
III-1 produits de départ	42
III-1-a L'oxyde de plomb PbO	42
III-1-b L'oxyde de zirconium ZrO_2	42
III-1-c Le dioxyde de titane TiO_2	42
III-1-d Le carbonate de calcium(CaCO_3)	43
III-1-e L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3).....	43
III-2 Elaboration	43
III-2-a Préparation de la céramique	43
III-2-b Préparation des poudres	44
III-2-c Mise en forme	44
III-2-d Frittage des échantillons compactés	44
IV. Caractérisation Morphologie des céramiques PZT	46

IV-1 La densité	46
IV-2 La porosité.....	46
IV-3 Microscopie électronique à balayage.....	46
V. Caractérisation des céramiques par diffraction des rayons X.....	47
V-1 Diffractomètre à poudre.....	47
V-2 Spectrométrie Infrarouge	48
VI. Caractérisations diélectriques et piézoélectriques	49
VI-1 Les mesures diélectriques.....	49
VI-1-a Mesure de la constante diélectrique ϵ_r	49
VI-1-b Mesure du facteur de dissipation ($\tan \theta$)	51
VI-1-c Mesure de la résistivité(ρ).....	52
VI-1-d Mesure de la rigidité électrique	52
VI-2 Les mesures piézoélectriques	52
VI-2-a La polarisation	52
VI-2-b Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance antirésonance	52
VII. conclusion:	54
Chapitre III: Résultats et discussions	
I. Introduction.....	59
II. Choix de Composition	59
III. Résultats et discussion.....	60
III-1 Etudes physiques des céramiques.....	60
III-1-a La Densité	60
III-1-b Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.....	60
III-1-c Evolution de la densité en fonction de la composition.....	61
III-1-d La porosité	62

III-2 Etude structurale des $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$	62
III-2-a Analyse par Micro Fluorescence des Rayons X - μ XRF :	62
III-2-b Spectrométrie Infrarouge (FTIR)	64
III-3 Etude des caractéristiques diélectriques	72
III-3-a La permittivité diélectrique relative (ϵ_r)	72
III-3-b Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\text{tg}\theta$)	73
III-3-c La résistivité (ρ)	74
Conclusion générale	78
Annexe	
Résumé	

Liste des figures :

Figure I-1 : L'effet piézoélectrique (direct et inverse).

Figure I-2 : Hiérarchisation 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 : Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite

Figure I-6 : Maille cubique de PZT

Figure I-7 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédriques.

Figure I-8 : Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ tiré de Jaffe *et al.* [3]. La zone grise est la zone morphotropique.

Figure I-9 : Direction de polarisation possibles pour une maille quadratique ou rhomboédrique.

Figure I-10 : Evolution du coefficient de couplage pour un PZT dopé avec un donneur (a) ou un accepteur (b).

Figure II-1 : Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique.

Figure II-2 : Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Figure II-3 : Microscopie électronique à balayage.

Figure II-4 : Schéma de fonctionnement en mode $\theta-2\theta$.

Figure II-5 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de température.

Figure II-6 : Schéma équivalent d'un échantillon piézoélectrique.

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

Figure III-2 : Evolution de la densité en fonction de la composition.

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

Figure III-4 : Spectre μ XRF de l'échantillon dopé 4% de Ca^{2+} fritté à 850°C.

Figure III-5 : Spectres d'absorption infrarouge frittée à 850°C.

Figure III-6 : Spectres d'absorption infrarouge mélange calciné à 1050°C ; (a) :1% , (b) :3% , (c) :5%.

Figure III-7 : Spectres de poudre de la PZT (a : phase T, b :phase R et c :phase T+R).

Figure III-8 : Diffractogrammes de rayon X des céramiques de PZT-CSb frittés à (850°C,1050°Cet 1180°C).

Figure III-9 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour L'échantillon5%.

Figure III-10 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'échantillon 5%de Ca à 850°C ,1050°C et 1180°C.

Figure III-11 : Variation de la résistivité en fonction de la température.

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Applications des matériaux ferroélectriques.

Tableau I-2 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT.

Tableau II-1 : Nature et pureté des produits utilisés.

Tableau III-1 : Compositions choisis pour notre étude.

Tableau III-2 : L'analyse des pourcentages massifs pour (Ech0%, Ech1%, Ech2%, Ech3%, Ech4%et Ech5%) à 1180°C.

Tableau III-3 : L'analyse des pourcentages massifs pour Ech 4% à (850°C, 950°C, 1050°C, 1150°C et 1180°C).

Tableau III-4 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

Tableau III-5 : Nature des phases cristallographiques.

Introduction générale

Introduction générale :

Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir avant que minéralogiste français l'Abbé René Just Haüy parvint à observer le phénomène électrique résultant de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins. Les études théoriques et expérimentales de ce phénomène seront plus tard les frères Pierre et Jacques Curie, à qui on attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique direct » et ses rapports avec les symétries cristallines. « L'effet piézoélectrique inverse » sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année ^[1].

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (1916-1917) qu'apparaîtront les applications industrielles : les générateurs d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par Langevin, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par Cady. A partir de 1943, les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de Titanate de Baryum. Quelques années plus tard, des céramiques formées de solution solide de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) de formule de base $(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ furent mises au point.

Aujourd'hui, les céramiques de type PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs ^[2].

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morpho-tropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les fluctuations de la composition de la frontière morpho-tropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage ^[3] et du temps de maintien de frittage. Des substitutions dans le réseau cristallin appelées dopage sont souvent conduites dans la perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des PZT ou parfois de les adapter à des applications bien spécifiques.

L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode de « mélange des poudres d'oxydes » par voie solide.

Dans ce mémoire, l'accent sera situé dans le cadre de la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale abrégée dans la suite PZT dopée par Ca et Sb. Le but de ce travail sera de déterminer l'influence des dopants sur la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques ou les propriétés sont meilleures et sur les propriétés diélectriques.

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

- ü l'analyse par diffraction des rayons X (analyse des spectres des R-X)
- ü l'analyse par étude des propriétés physiques (mesure des propriétés piézoélectriques et diélectriques)

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à une présentation de la piézoélectricité et ferroélectricité et la pyroélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides PZT en particulier.

Le chapitre 2 présentera la technique expérimental pour l'élaboration des échantillons en céramiques par voie solide la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) la caractérisation structurale diffraction des rayons X et un exposé des différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques.

Le chapitre 3 concernera l'étude morphologique et structurale du système ternaire PZT-CaSb et également l'étude des propriétés diélectriques, des PZT-CaSb avec l'influence de la composition, la température et la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques.

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

Références :

- [1]. **D. KOBOR**, synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZT-PT par la méthode du flux, thèse doctorat, université de Lyon(2005)
- [2]. **E. BOUCHER**, élaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substitution et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, thèse doctorat, université de Lyon(2002)
- [3]. **A.P.SINGH, S. KMISHRA, & al** ferroélectrique,63p 103,113,(1995)
- [4]. **V.KOVAL, C.ALEMANY, & al** , effect of PMN modification on structure and electrical response of X PMN-(1-X) PZT ceramic systems J. eurp.p 1157-1166,(2003)

Chapitre 1
*DEFINITIONS ET NOTIONS
FONDAMENTALES*

I. Introduction :

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

Nous terminons par le phénomène de dopage et les différents effets de celui-ci selon le type de dopant utilisé.

II. Définitions et notions fondamentales :

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

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux,...) ou que celui des céramiques dites techniques à application thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement). ^[2]

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

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important, mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques. ^[4,5]

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

Les zircono-titanate de Plomb(PZT) sont élaborés à partir d'une composition intermédiaire et d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ et de $PbZrO_3$ dans la zone de coexistence appelée « frontière morphotropique de phase (FMP) ». Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de la PZT. ^[6-8]

Les propriétés électromécaniques piézoélectriques des céramiques PZT ont été améliorées par l'adjonction d'additifs. ^[9,10]

III. Phénomène de la piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, et polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct, l'effet réciproque, encore appelé effet inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique des matériaux. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.

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

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur isolants. (Figure I.1).

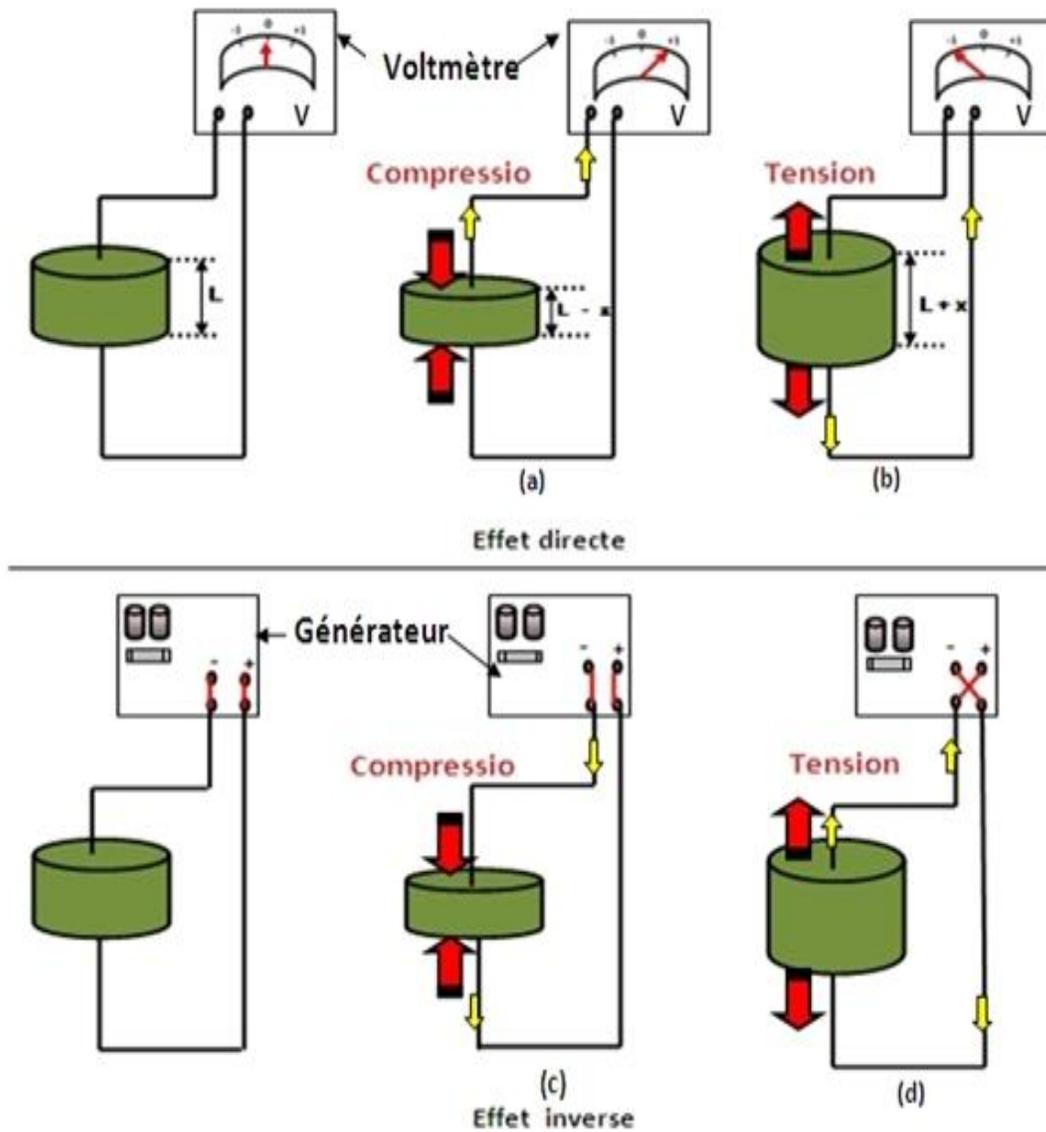


Figure I-1 : L'effet piézoélectrique (direct et inverse).

III-1 Symétrie et piézoélectricité

A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre

de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique, (absence de centre de symétrie). Ainsi, il existe 32 classes de symétrie cristallines dont 21 ne possèdent pas de centre de symétrie. Parmi ces 21, 20 présentent l'effet piézoélectrique. (Figure I.2).^[13]

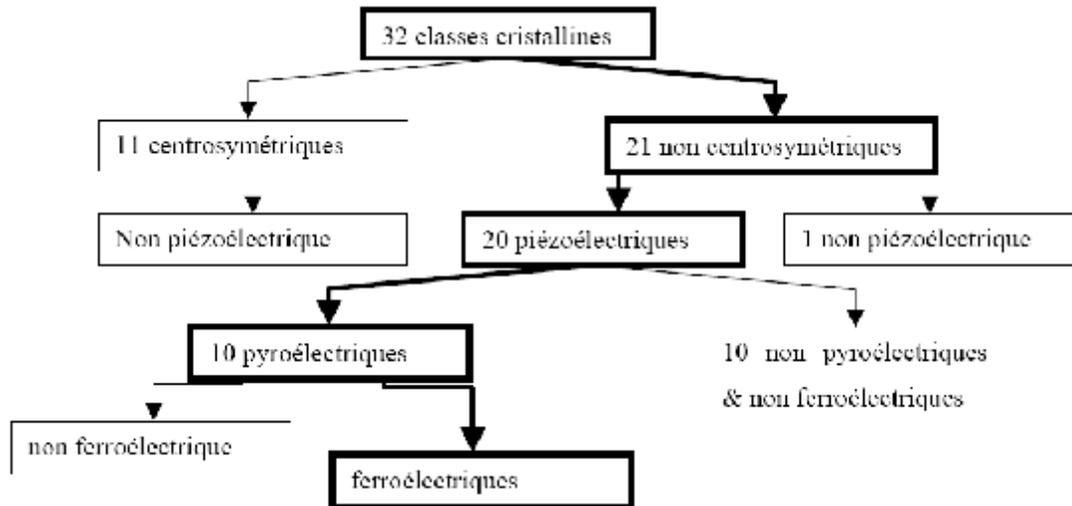


Figure I.2 Hiérarchisation des classes cristallines

III-2 La pyroélectricité

Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent)^[14]. L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques.^[15]

III-3 La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau

cristallin et sous l'influence d'un champ électrique extérieur. ^[15]

III-4 L'effet ferroélectrique

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. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelées murs de domaines (figure.I.3) ^[16]. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale ^[17]. En revanche, les domaines à 71° , 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin ^[18,19] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. GERTHSEN et SCHMID [le mouvement des murs de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques.

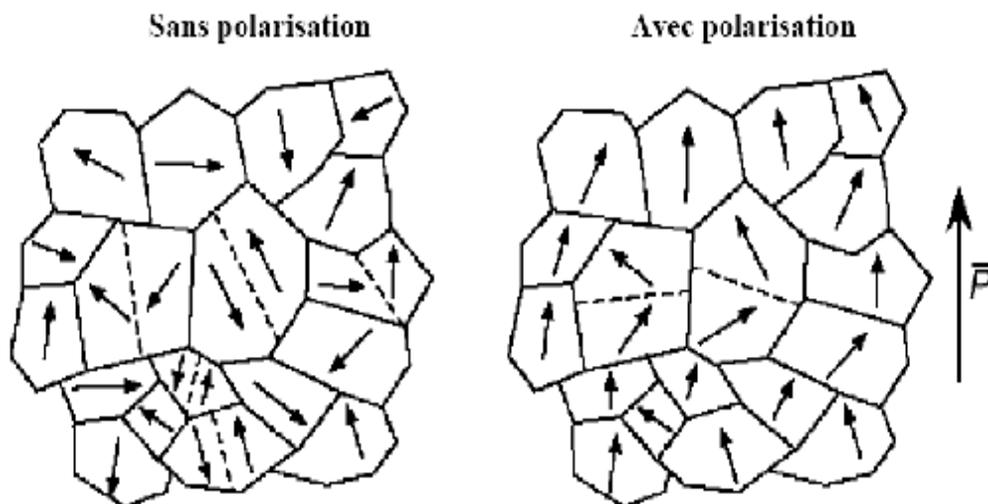


Figure. I.3 Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

III-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 $\pm P_s$.

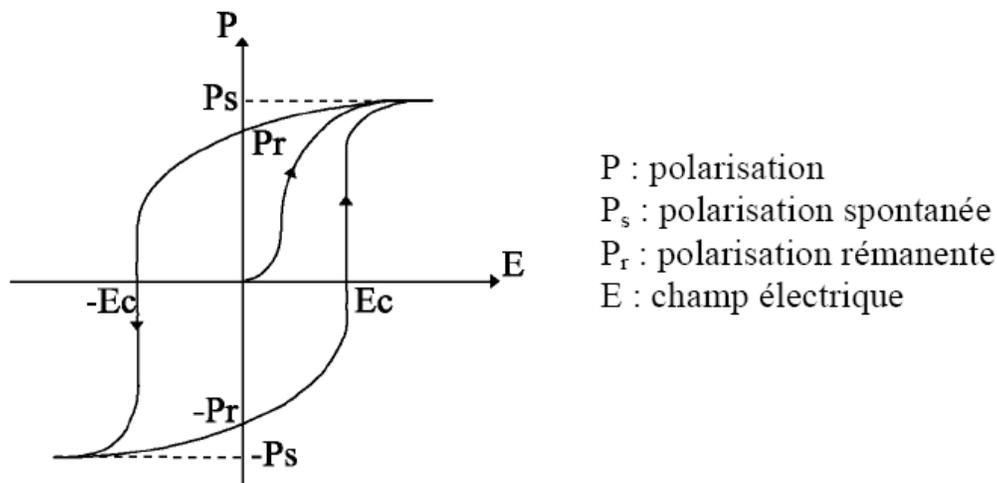


Figure. I.4 Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

III-6. Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et peuvent décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est lié 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 :

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

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.

III-7 Coefficients piézoélectriques

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

Trois types de coefficients interviennent :

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

III-8-a La constante piézoélectrique de charge d_{mn}

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

*Effet direct (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \text{ (c / n)I.2}$$

*Effet inverse (à effort constant)

Déformation relative suivant l'axe n

$$d_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \text{ (m / v)I.3}$$

III-8-b La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

Elle indique le gradient de potentiel causé par effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

*Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \text{ (v.m/n)I.4}$$

*Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \text{ (m}^2/\text{C)} \dots\dots\dots 1.5$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de l'échantillon. [24]

III-8-c Coefficient de couplage électromécanique

Les équations générales de la piézoélectricité permettent de déterminer l'importance du couplage élastico-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 qu'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 :

$$k = \frac{U_m}{\sqrt{U_e \cdot U_d}} \text{ avec :}$$

$U_E \equiv$ 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

$$K = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \dots\dots\dots 1.6$$

Suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration, ce coefficient de couplage varie.

III-8-d 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 :

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie max imale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \dots\dots\dots 1.7$$

IV-Application des matériaux piézoélectriques

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

Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le Tableau I.1 en fonction de l’effet utilisé.

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

Tableau I.1 : Applications des matériaux ferroélectriques

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

IV.A 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.

IV.B Les monocristaux

Les ferroélectriques sont difficiles à réaliser et les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses. Cependant, les monocristaux possèdent des propriétés piézoélectriques très importantes. 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 (LiNbO_3).

IV.C Les polymères

Les 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 couvrent des domaines comme les capteurs ou les composants pour la robotique et l'optique. Aujourd'hui, il existe une nouvelle classe de polymères piézoélectriques : les polymères irradiés.

IV.D Les composites

Qui sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

V- La diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé sous un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte d'une collection de dipôle élémentaire qui s'oriente suivant le sens du champ électrique. ^[26]

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

V-1-Propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons. ^[27-29]

rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive, ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage, appelée rigidité diélectrique et exprimée comme une tension par unité de longueur. ^[30]

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

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

-résistivité

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, etc. [31]

-permittivité diélectrique et facteur de perte ϵ_r

La constante diélectrique représente le potentiel du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique, en opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué. [32]

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon_r (s/d) \dots \dots \dots 1.8$$

S : la surface des armatures

D : la distance entre celle-ci

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide de constante diélectrique $\epsilon_0 (8,8534 \cdot 10^{-12} \text{F/m})$ et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0 (s/d) \dots \dots \dots 1.9$$

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

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \dots \dots \dots 1.10$$

La constante diélectrique ϵ_r symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique, plus sa constante diélectrique est élevée. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs, alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante : $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \epsilon_r''$. ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes du système.

-l'angle de perte (tgθ)

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.

VI- L'élasticité

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

$$E = (\text{contrainte/déformation}) \text{ (N/m)} \dots\dots\dots I.11$$

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

VII- 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.

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 :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \dots\dots\dots I.12$$

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.

VIII-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 subit une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase peut être de type ordre-désordre.

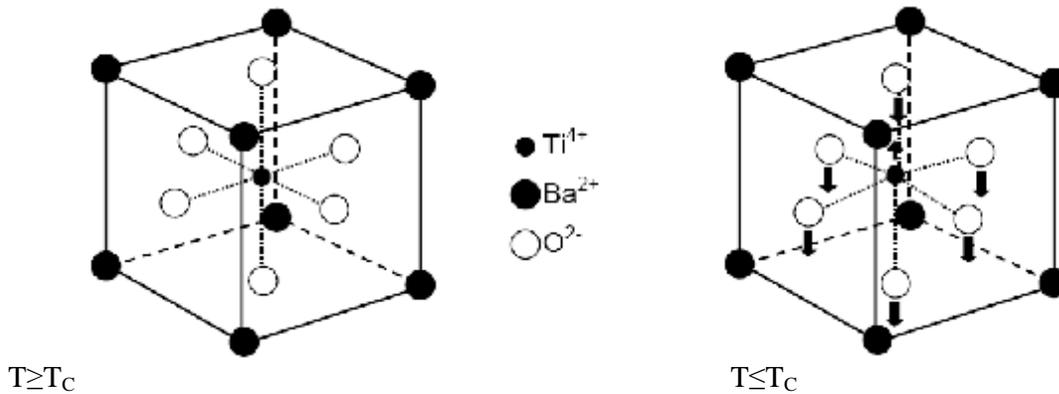


Figure.1.5 transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite

IX. Les matériaux piézoélectriques : les zircono-titanates de plomb

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. ^[15]

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.

X. Description de la structure pérovskite

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique. Les sommets du cube sont occupés par les cations A. L'ion B se trouve au centre de la maille et les ions oxygènes sont situés sur les centres des faces. Les pérovskites idéales sont des isolants électriques, car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques immobilisent les atomes et leurs électrons.

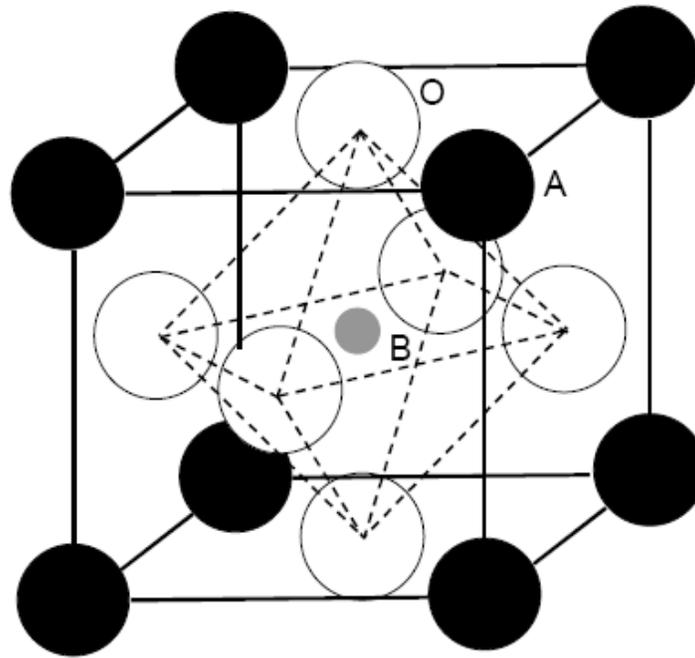


Figure I.6 : maille cubique de PZT

La Figure I.6 est une représentation de la maille perovskite 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.7 ^[15]).

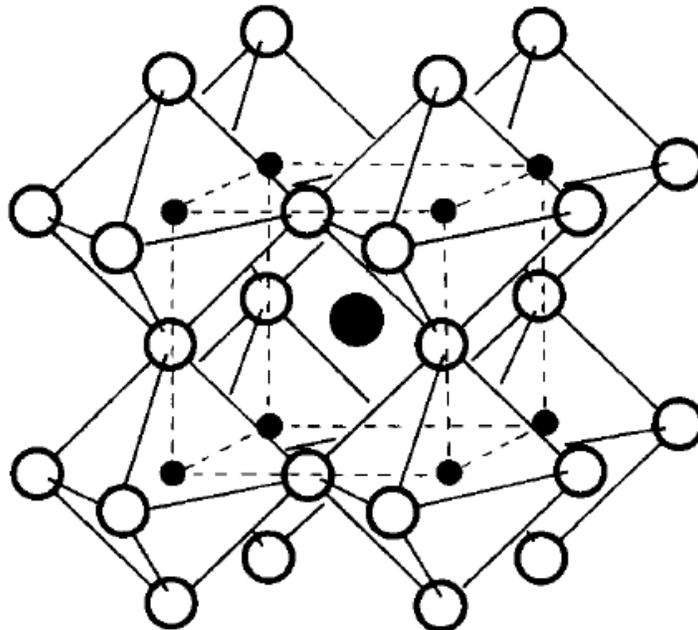


Figure I.7 représentation du réseau tridimensionnel d'octaédriques.

X.1. Condition de stabilité de la phase pérovskite

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

A-condition d'électroneutralité



Soit le composé de structure pérovskite suivant :

Ou K et I indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^K X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1}^I X_{Bj} n_{Bj} = 6.....I.14$$

Avec :

X_{Ai} : la fraction de moles du cation A_i

X_{Bj} : la fraction de moles du cation B_j

n_{Ai} : nombre de valence de cation A_i

n_{Bj} : nombre de valence de cation B_j

B .condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^K X_{Ai} = 1; 0 \leq X_{Ai} \leq 1.....I.15$$

$$\sum_{j=1}^I X_{Bj} = 1; 0 \leq X_{Bj} \leq 1.....I.16$$

C. condition géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{\bar{R}_{Ai} + R_O}{\sqrt{2}(\bar{R}_{Bj} + R_O)}I.17$$

$\bar{R}_{Ai} = \sum_{i=1}^K X_{Ai} R_{Ai}$: moyenne des rayons des atomes A_i

$\bar{R}_{Bj} = \sum_{j=1}^I X_{Bj} R_{Bj}$: moyenne des rayons des atomes B_j

Il est avantageux que les cation A et B soient en contact avec les anions O^{2-} pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ la phase antiferroélectrique devient la plus stable. [29]

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0,6-0,7 semble être une condition favorable pour produire la ferroélectrique.

X.2 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. [29] 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.

X.3 Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3

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

X 0.55 c'est le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

X 0.45 c'est le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

0.45 X 0.55 c'est un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morpho-tropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleurs.

La Figure I .9 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans le zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondante à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique la partie grise est la zone morphotropique.

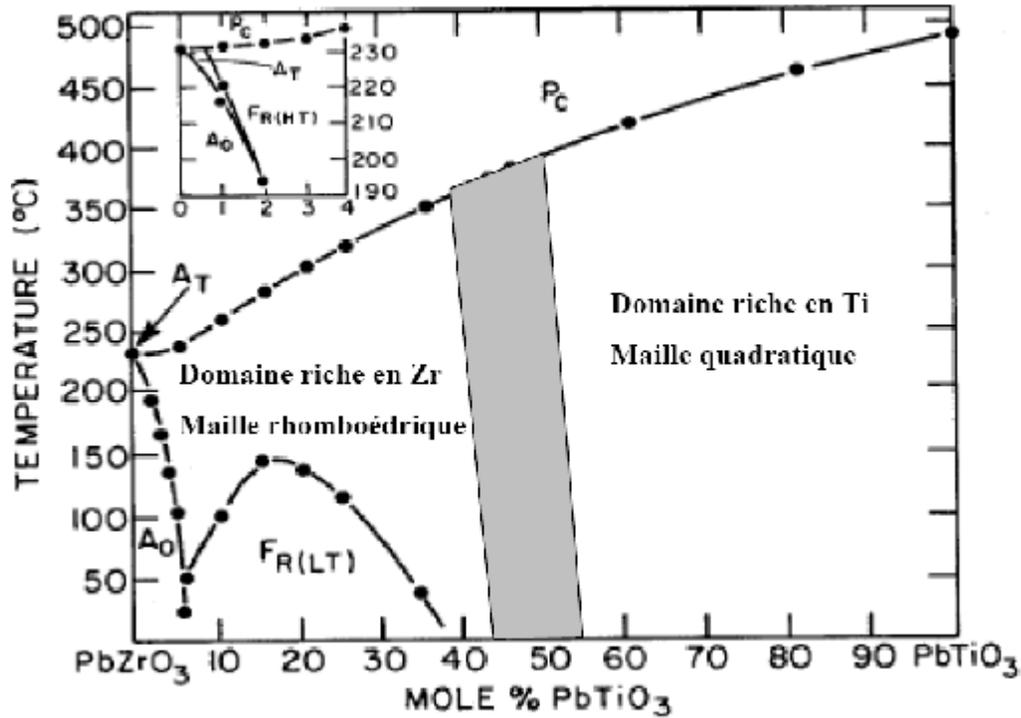


Figure I.8 diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ tiré de jaffe et al[3]
La zone grise est la zone morphotropique

X.4 Directions de polarisation possibles de la maille pérovskite.

Nous avons vu qu'il y a un mélange de phases quadratiques et rhomboédriques dans la zone morphotropique, ceci entraîne des directions de polarisation différentes pour les deux systèmes. En effet, la polarisation d'une maille quadratique se fera selon l'une des six directions équivalentes [100], tandis que pour une maille rhomboédrique elle se fera selon l'une des huit directions équivalentes [111] (voir Figure I-9).

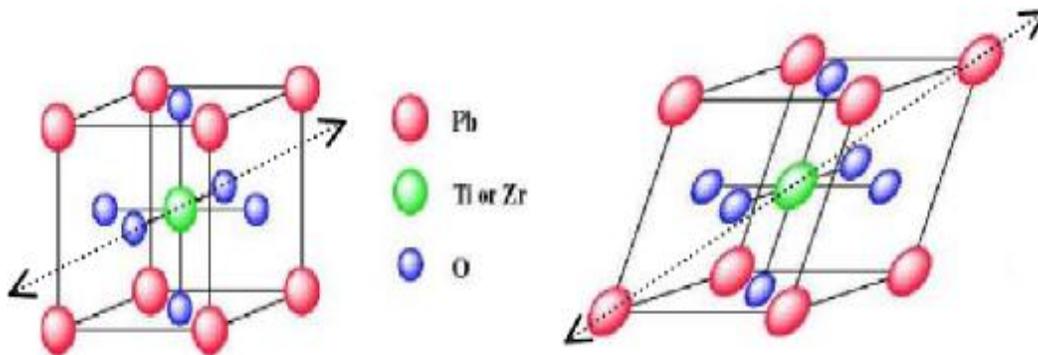


Figure I-9 direction de polarisation possibles pour une maille quadratique ou rhomboédrique.

X.5 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 la zircono-titanate de plomb pure. 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 perovskite 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. ^[7,31]

Dopant isovalent 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% de 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 perovskite. 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.10 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 (V_O)). 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 perovskite ne peut pas

dépasser une certaine limite afin de maintenir la stabilité du réseau tridimensionnel d'octaèdres d'oxygènes.

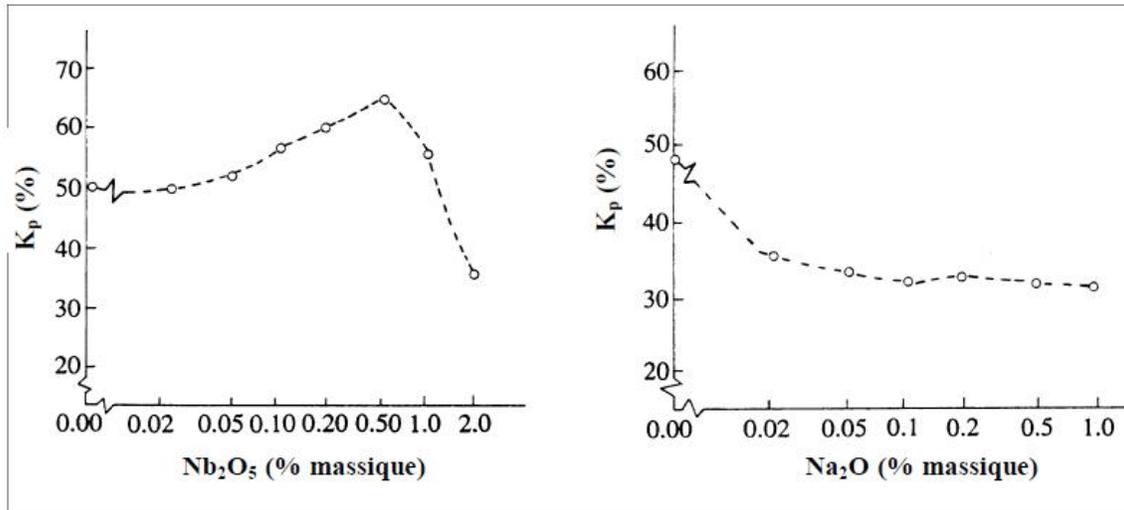


Figure I.10 : Evolution du coefficient de couplage pour un PZT dopé avec un donneur (a) ou un accepteur (b)

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 $Pb_{0,97}La_{0,02}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, 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 (V_{Pb}) en site A par un départ de plomb. [12]

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.2 résume les propriétés

du matériau obtenues avec chaque type de substitution, au voisinage de la zone morphotropique.

Dopant	Principaux effets
Dopant isovalent Ba ²⁺ (0,134), Sr ²⁺ (0,112) à la place de Pb ²⁺ (0,132) Sn ⁴⁺ (0,071) à la place de Zr ⁴⁺ (0,068) ou Ti ⁴⁺ (0,079)	- Diminution du point de Curie - Augmentation de la permittivité
Dopant accepteur K ⁺ (0,133) ou Na ⁺ (0,094) à la place de Pb ²⁺ (0,132) 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 la permittivité - Diminution de tg θ - Diminution de k _p - Augmentation de Q _m
Dopant donneur 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) 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 permittivité - Augmentation de k _p - Diminution de Q _m - Augmentation de la résistivité (x10 ³)

Tableau I.2 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT

Bibliographie du chapitre I

- [1] **S.LIEBUS**, couches minces ferroélectriques appliqués aux dispositifs microondes accordable en fréquence, thèse doctorat, université de limoges(2003).
- [2] **AGENCE RHONE-ALPES POUR LA MAITRISE DES MATRIAUX**, les céramiques techniques en Rhône-Alpes l'offre des laboratoires la demande industrielles. p 5,(2002).
- [3] **M.K.LEONARD, C.TANTIGATE AND A.SAFARI**, j,Am,ceram,soc, 80(1997)
- [4] **V.A.ISUPOV**, sov, phys, solide state 12(1997)p1084.
- [5] **M.R SOARES,A.M.R.SENOS,P.Q.MANTAS**, phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramic. Journal of European ceramic society 20 (2000) P 321,334 .
- [6] **A.P.SINGH, S.K.MISHA, D.PANDEY ,C.D.HASAD,R.LAL** ,low temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate powders by a semi wet method .journal of materials science 28(1993)5050-5055.
- [7] **JAFFE, B.** Piezoelectric ceramics. *London : Academic Press*, 1971. 317 p.
- [8] **A.BOUTARFAIA,C.BOUDAREN** , A.MOUSSER,S.E BOUAOUD, céramiques international21(1995) 391.
- [9] **A.BOUTARFAIA, S.E BOUAOUD**, ceramics international22(1996) 281.
- [10] **CURIE. P, CURIE. J.** Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, 1880, Tome 91, p 294et 295.
- [11] **C.MILLION**, contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques, thèse doctoral, université de Lyon (2003).
- [12] **G.H. HAERTLING**, ferroelectric ceramics history and technology, j. Am Ceram.soc, vol82 NO.4 p 797-818 (1999).
- [13] **A.BENAYAD**, matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique élaboration, caractérisation et application thèse doctorat, université de Lyon (2005).
- [14] **D.KOBOR**, synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode de flux thèse doctorat, université de Lyon (2005).
- [15] **XU, Y.** Ferroelectric Materials and Their applications, North Holland, Elsevier *Science*, 1991, p. 392.
- [16] **G.ARTL.** the influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics 104-227(1990)

- [17] **A.E.GLAZOUNOV, H.KUNGE, J.-T.RESZAT, M.J. HOFFMANN** contribution from ferroelastic domain switching detected using X-ray diffraction to R-curves in lead zirconate ceramics *J Am, Ceram soc* 84 (12)29-2921 (2001).
- [18] **T.OGAWA**, domain structure of ferroelectric ceramics international (2000).
- [19] **P.GERTHSE, K.H HARDL, N.A SCHMIDT**, correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics *J. App. Phys* vol 51N°2, P.1131-1134 (1980).
- [20] **H.S LEE** étude et réalisation de sources acoustiques de puissance en composition piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques, thèse de doctorat, université de Lyon, (2003).
- [21] **A.J MOULSON, J.M HERBERT** electroceramics, new York : Chapman and hall press, p 227(1990).
- [22] **A.REYNET, O.TANTOT, D.CROS, ET AL** caractérisation de couches minces sur substrats libres par résonateurs en technologie planaire -12° journées nationales microondes, Poitiers-mai 2001,5C6.
- [23] **GUIFFARD BENOIT** Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore Thèse: INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, 1999, 151 p. Available from .
- [24] **B.NOGAREDE**, moteurs piézoélectriques techniques de l'ingénieur D375,(1996).
- [25] **R.BONNEFILLE**, techniques de l'ingénieur D-(1996).
- [26] **F.JEAU MARIE HAUSSONNE**, techniques de l'ingénieur, céramiques pour composants électroniques, traité électronique-E1820 paris.
- [27] **G.ALIPRANDI**, matériaux réfractaires et céramiques techniques editions septima paris (1979).
- [28] **J.M.HAUSSONNE**, céramiques pour l'électronique et électrotechnique, presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- [29] **JAFFE, B., COOK, W., JAFFE, H.** Piezoelectric ceramics. *London: Academic Press*, 1971. 317 p.
- [30] **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.
- [31] **BERLINCOURT, D.**, Piezoelectric ceramic compositional development, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1992, Vol. 91 n°5, pp. 3034-3040.
- [32] **NOHEDA, B., GONZALO, J. A., CROSS, L. EL. et al.**, Tetragonal-tomonoclinic 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.

[32] **K.M .RALIS,COURTNEY ET J.WULFF** introduction to material science and engineering,New York,(1976).

Chapitre 2
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de donner les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration physico-chimique et électromécaniques piézoélectriques PZT.

I-Introduction

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

Les différents procédés de fabrication des poudres peuvent être classés en deux catégories :

- les procédés par voie solide.
- les procédés par voie liquide.

Nous nous intéressons ici à L'élaboration par la méthode céramique est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe ^[1] pour la préparation des solutions solides de PZT.

II-La méthode céramique

Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes :

-Mélange

Le mélange d'oxydes de départ ou de précurseurs s'effectue en milieu alcoolique dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur. Les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium (ZrO₂) et l'oxyde de titane (TiO₂).

- Réaction à l'état solide

Le traitement thermique est réalisé à 850°C pendant plusieurs heures. On observe d'abord la formation de PbTiO₃ vers 350°C puis la formation du PZT vers 800°C, par réaction de ZrO₂ sur PbTiO₃.

- Broyage

Les gains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyer. Ce broyage peut s'avérer difficile pour les composés mécaniquement durs et engendrer des défauts par contamination.

La synthèse par voie solide présente quelques inconvénients : la réaction est rarement complète et la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition.

TiO₂ étant plus réactif que ZrO₂, la phase PbTiO₃ apparaît dès 450°C dans le mélange réactionnel. Ce phénomène implique une diffusion solide-solide longue distance qui provoque

des fluctuations de compositions.^[2] Pour obtenir une poudre plus homogène, on peut utiliser du ZrO₂ très réactif fabriqué par voie liquide.^[3]

De plus la calcination à haute température des produits de départ favorise le départ des espèces volatiles telles que l'oxyde de plomb (PbO) ce qui rend le PZT non stœchiométrique. Malgré ces inconvénients, cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour la fabrication des PZT.

III-Procédure expérimentale

III-1 Produits de départ

Les oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau II-1

Produits commercialisés	Pureté%	Fournisseur
PbO	99.9	Merck : Suprapur
ZrO ₂	99.9	Merck : Suprapur
TiO ₂	99.9	Merck : Suprapur
Sb ₂ O ₃	99.6	Rhone Poulenc
CaCO ₃	98	fluka

Tableau II-1 : nature et pureté des produits utilisés

L'oxyde de plomb PbO

Le monoxyde de plomb est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa température de fusion est de 888°C.

L'oxyde de zirconium ZrO₂

Zircone de couleur blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas^[11]. Sa température de fusion est de 2715°C.

Le dioxyde de titane TiO₂

C'est une poudre cristalline incolore à blanche, Dans la nature, le titane est présent sous la forme de rutile. Il s'agit d'un minéral tétragonal à groupe d'espace $P 4/mnm$ ayant pour paramètres de maille:

- $a = 4,5933 \text{ \AA}$;
- $c = 2,9592 \text{ \AA}$.

Sa température de fusion est de 1855°C.^[10]

Le carbonate de calcium (CaCO_3)

Est composé d'un Ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}), Sa température de fusion est de 825°C

L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

Est une poudre blanche qui présente un point de fusion à 656°C .

Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde de l'antimoine Sb_2O_3 existe en deux variétés cristallines : la sénarmontite, variété cubique et la valentinite, variété orthorhombique

III-2 Elaboration

A-Préparation de la céramique

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

Sur la figure I on peut voir les étapes de fabrication des céramiques

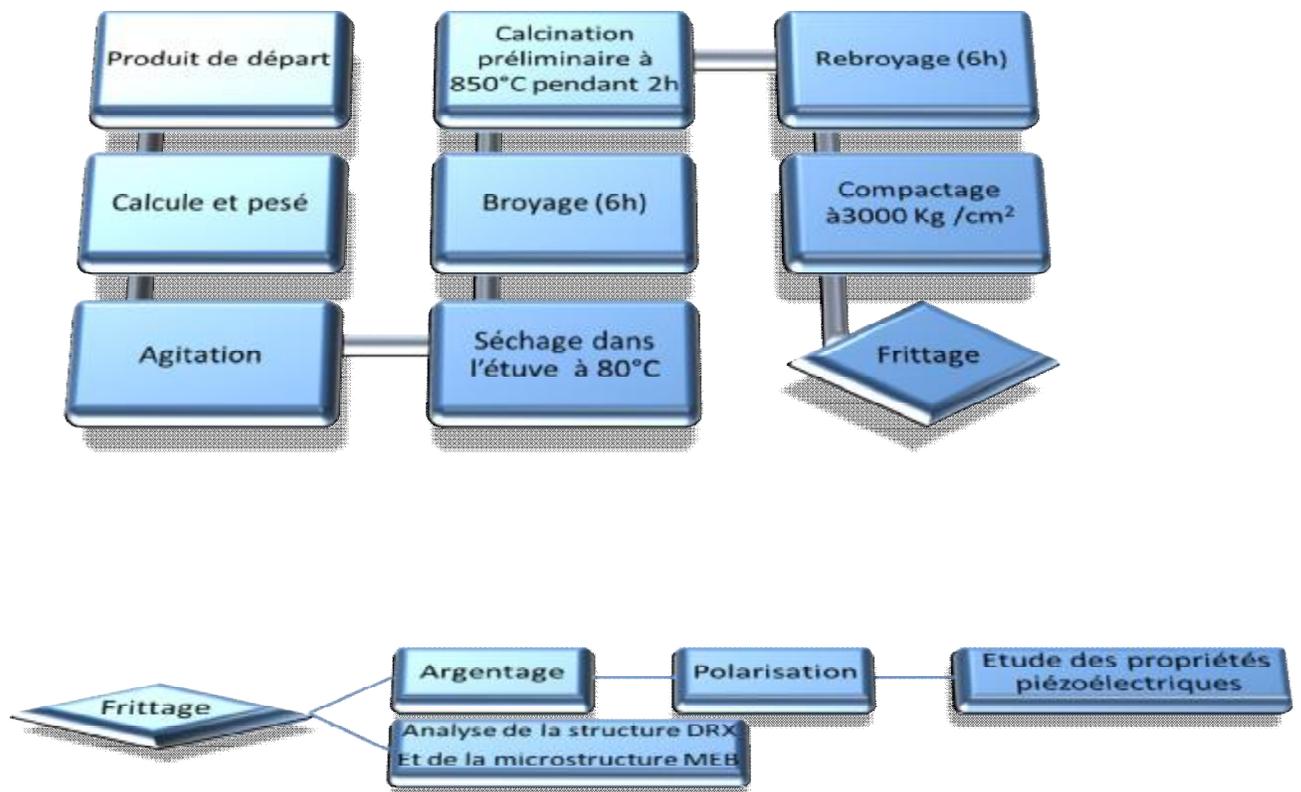


Figure II.1 : Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique

B-préparation des poudres

Cette technique se fait en trois étapes principales :

***Le Mélange**

Les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2).

Le mélange s'effectue en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique pendant deux heures, puis la pâte obtenue est séchée à $80^\circ C$ dans une étuve devenue poudre ensuite elle est broyée dans un mortier en verre pendant six heures.

Le broyage permet d'obtenir des particules fines ce qui favorise la réaction suivante par diffusion solide/solide plus rapide et le choix de l'acétone que celui-ci possède un point d'évaporation basse ce qui facilite le séchage aussi il ne réagit avec aucun produit du mélange.

*** Réaction à l'état solide**

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé à $850^\circ C$ pendant deux heures dans un four avec une pente de montée en température de $2^\circ C/min$. On observe d'abord la formation de $PbTiO_3$ vers $450^\circ C$ puis la formation du PZT vers $700^\circ C$, par réaction de ZrO_2 sur $PbTiO_3$.

*** Broyage**

Les gains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyés. Ce broyage peut s'avérer difficile pour les composés mécaniquement durs et engendrer des défauts par contamination. ^[14,15]

C-mise en forme

On ajoute à la poudre élaborée des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des grains.

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1g de poids à 3000 kg/cm^2 les échantillons prennent alors des formes cylindriques.

D-frittage des échantillons compactés

Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (Figure II.10)

Dans le frittage, on distingue trois étapes 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 qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement.

Ensuite il y a densification et élimination des porosités intergranulaires.

Enfin 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.

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage.

Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. [25]

Le frittage doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour éviter une fluctuation de la composition entraînant la modification des propriétés piézoélectriques et diélectriques. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une poudre d'oxyde mixte (PbZrO₃, PbTiO₃, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO₃ car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO₃ et du PZT (figure II 2).

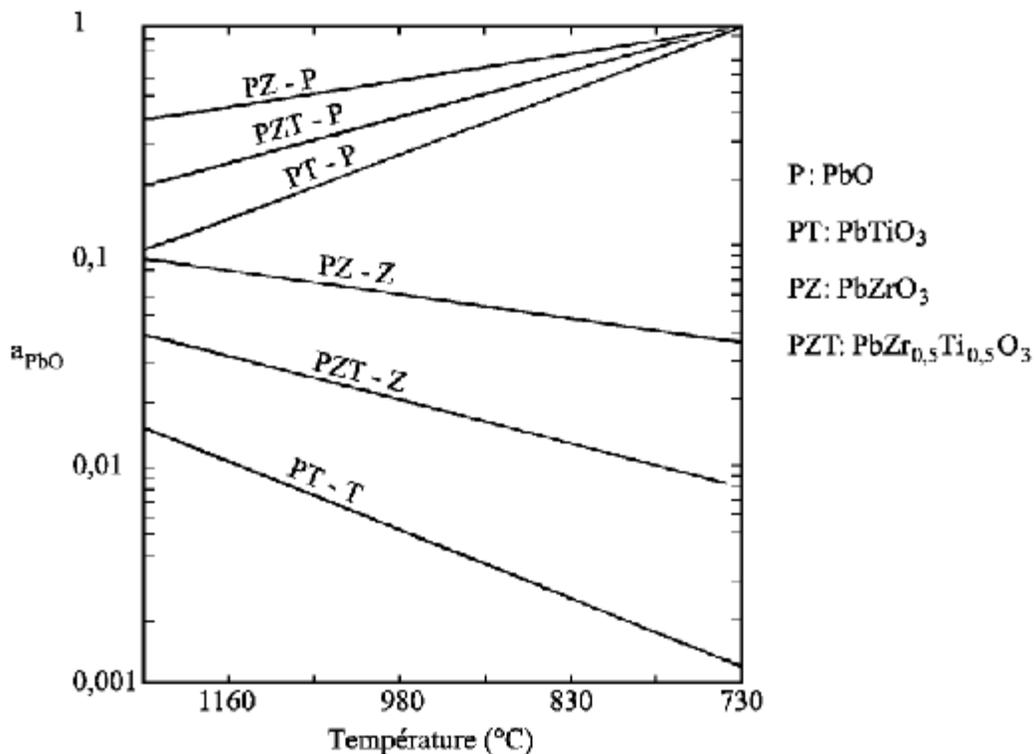


Figure II.2 : Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges

Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO_3 sont placés dans un creuset en alumine fermé.

La température de frittage choisie est de 850°C, 950°C, 1050°C, 1150°C, et 1180°C avec un palier de 02 heures qui dépend de la taille du brut à fritter et une vitesse de chauffage de 2°C/mn. Les céramiques PZT obtenues à cette température sont denses.

On observe une évolution de la couleur des échantillons. Tous les échantillons présentent une couleur jaune foncé.

IV- Caractérisation Morphologie des céramiques PZT

1- la densité

La densité des céramiques est déterminée à partir des mesures géométriques des échantillons et de la masse sa valeur théorique est 8 g/cm^3 .

Les propriétés physique d'une céramique sont liées à sa densité, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleurs.

La densité est calculée par la relation :

$$d = \frac{m}{\pi(\Phi/2)^2 E} \text{ (g/cm}^3\text{)} \dots\dots \text{II.1}$$

m : la masse de l'échantillon(g)

Φ : diamètre de l'échantillon (cm)

E : épaisseur de l'échantillon (cm)

2- la porosité

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

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

La porosité est calculée par la relation :

$$p = 1 - \frac{d}{d_t} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

d : densité expérimentale (g/cm^3)

d_t : densité théorique (g/cm^3)

3- Microscopie électronique à balayage

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la

forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité.



Figure II-3 Microscopie électronique à balayage

V- Caractérisation des céramiques par diffraction des rayons X

Les diagrammes de rayons X sont réalisés avec le diffractomètre du laboratoire sur la poudre obtenue par broyage au mortier de la céramique. Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline.

V-1 diffractomètre à poudre

La découverte des rayons X a été faite par W. C. RONTGEN en 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière, son principe de fonctionnement est celui de la diffraction des rayons X par les plans cristallins récupérés par un diffractomètre q - $2q$. Les rayons X sont issus d'un bloc de cuivre refroidi bombardé par des électrons. La raie du cuivre utilisée est dénommée K_{α} ($\lambda=1,54056\text{\AA}$). Si le matériau est cristallin alors il peut y avoir diffraction de ce rayon si les conditions de Bragg sont respectées, à savoir :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

θ : est l'angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon.

d_{hkl} : est la distance réticulaire des plans d'atome.

D'après cette formule nous voyons que sous incidence q le faisceau diffracté ne peut provenir que d'une famille de plans dont la distance réticulaire est d_{hkl} .

Alors que l'échantillon tourne sur lui même d'un angle q , un compteur tourne d'un angle $2q$ par rapport à la source de rayons X afin de capter les rayons diffractés (voir Figure II-4).

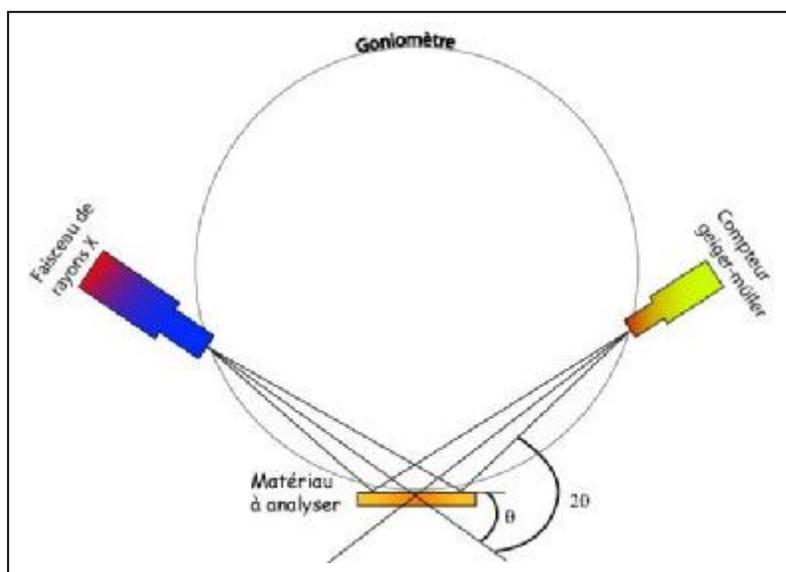


Figure II-4: Schéma de fonctionnement en mode θ - 2θ .

Une banque de donnée nommée “Fiches JCPDS-ICDD : Joint Committee on Powder Diffraction Standards” est accessible et donne les intensités des rayons diffractés en fonction de $2q$ de la plupart des composés organiques et inorganiques ^[22-23]. Le principe de la poudre a été pris pour ne pas privilégier une famille de plans hkl par rapport à une autre. En effet, l'intensité des rayons diffractés est proportionnelle aux nombres de plan qui diffractent. Dans un cristal, une orientation préférentielle est souvent observée, elle se traduit par une intensité plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS de la poudre (les intensités étant normalisées).

V-2 Spectrométrie Infrarouge

L'absorption des infrarouges (IR) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désignée dans la suite par FTIR (Fourier

Transform Infrared Spectroscopy). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du Bromure de Potassium avec une proportion de 1 à 3 unité en masse, les spectres obtenus dans la gamme $4000\text{ à }500\text{ cm}^{-1}$.

VI-caractérisations diélectriques et piézoélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut réaliser une étape importante qui est l'argentage.

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%), BiO_3 (1.5%) colophane(2.2%) en ajoutant l'eau bidistillée. après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant une demi heure pour la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

VI-1 les mesures diélectriques

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

A / mesure de la constante diélectrique ϵ_r

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

*Mesure indirect (pont de Schering)

*Mesure directe (LCR mètre)

A-1 mesure directe : LCR mètre

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

*Capacitifs.

*Inductifs.

*Résistifs.

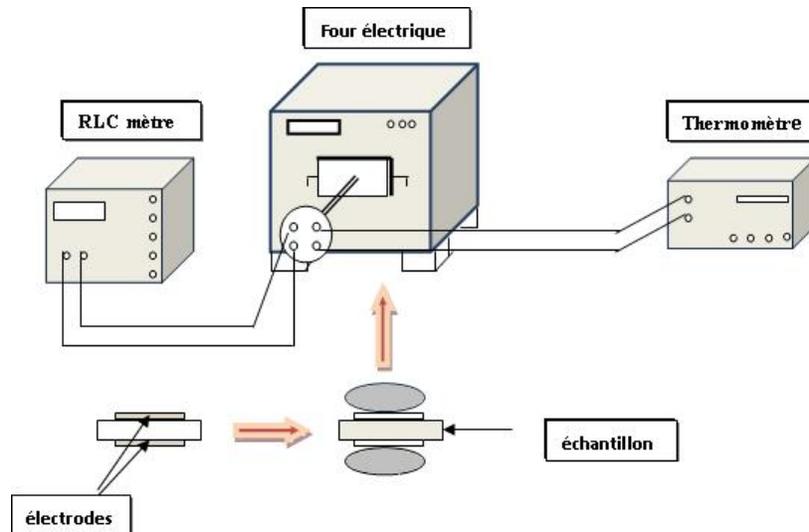


Figure II-5 schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de température

- LCR mètre digital (LCR séries. Good will instrument co, LTD).
- four programmable de vitesse de 2°C/min (Naberthem-D 2804-Lilienthal/Bremen)
- porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et deux connecteurs (figure II-5).

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

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

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

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots \text{II-4}$$

Ou :

C : capacité de l'échantillon(F).

C₀: capacité de vide(F).

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{e} \dots \dots \dots \text{II-5}$$

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

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

e : Epaisseur de la pastille (m).

Et cette relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \frac{\Phi^2}{e} \text{ (pF)} \dots \dots \dots \text{II-6}$$

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

B-mesure du facteur de dissipation (tg θ)

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. Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte tg θ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E ^[26-28] et donc à un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D).

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 du à la capacité (c_p) pure.

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

$$\text{Tg}\theta = R_s C_p \omega \dots \dots \dots \text{II-7}$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ω).

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

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II.5. En fait, en mesurant la résistance R_s et la capacité (C_p) de l'échantillon à d'un RCL mètre digital à 1 KHz.

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

C-mesure de la résistivité(ρ)

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage (850, 950, 1050, 1150 et 1180 C°) à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four).

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation ^[31] :

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

R: résistance du matériau (Ω).

Φ : diamètre de l'échantillon (cm).

S : surface de l'échantillon (cm²).

D- mesure de la rigidité électrique

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

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

VI-2- Les mesures piézoélectriques

A- La polarisation

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

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans bain d'huile de silicone porté à 120C°. le champ électrique externe appliqué sur les pastilles est de l'ordre 3KHz à 5KHz pendant 45 minutes, on doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires.

B-mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance antirésonance

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les différents facteurs piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire K_p , la constante

piézoélectrique de charge transversale d_{31} , le module de Young E et la constante de tension g_{31} sont déterminées par la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.6). [33-35]

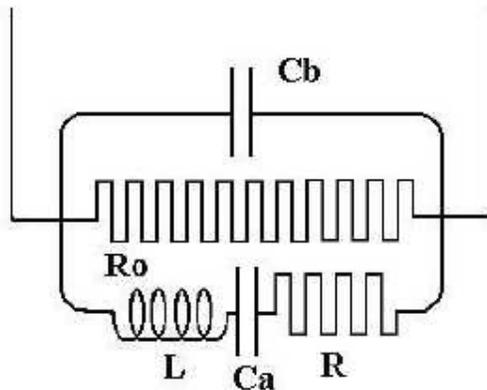


Figure .II.6: schéma équivalent d'un échantillon piézoélectrique

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

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

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

*Facteur de couplage électromécanique planaire K_p

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

*Module de young E

$$E = \frac{\pi \Phi f_r}{\eta} (1 - \alpha^E)^2 d \text{ (N/m}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{II.10}$$

***La constant piézoélectrique de charge d_{31}**

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

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

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{ (mv /N) à } 25 \text{ c}^\circ \dots \text{II.12}$$

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

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_P^B f_r^A}{K_P^A f_r^B} \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \dots \text{II.13}$$

ET

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

Avec :

A : température ambiante (C°).

B : température évaluée (C°).

Φ : diamètre de l'échantillon (m).

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

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

d : densité (Kg/m³).

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

ϵ_r : constante diélectrique relative.

f_r : fréquence de résonance (KHz).

f_a : fréquence d'antirésonance (KHz).

***le facteur de qualité mécanique Q_m**

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

$$Q_m = \frac{1}{4\pi R_1 C_1 (f_a - f_r)} \dots \text{I.15}$$

VII conclusion:

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

Références bibliographiques

- [1] **SEUNG-EEK, PARK ET al**, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions, in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate system, J.Am. Ceram.Soc, 80(2) 407-12 (1997).
- [2] **B. V.HIREMATH, A. I.KINGON, AND J. V. BIGGERS**, Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate –Lead Titanate solid solution: Role of Raw Materials, J. Am. Soc, Vol 66, No 11, (1983).
- [3] **S.VENKATARAMANI AND J. V.BIGGERS**. Reactivity of Zirconium in calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate composition prepared from mixed oxides. Ceramic Bulletin . Vol 59, No 4, (1980).
- [4] **A. I. KINGON, P. TERBLANCHE AND J. B. CLARK**, Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions. Ceramic international . Vol 8, No 3, (1982).
- [5] **K. KAZUYUKI, ET al**, Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc 71(10), P444-446, (1988).
- [6] **S. SUNAO**, Sintering of piezoelectric ceramics with CO_2 Laser, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31, P3037-3040, (1992).
- [7] **A. P. SINGH, ET al**, Low- Temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a Semi- Wet Method, Journal of materials Science, 28, P5050-5055, (1993).
- [8] **C. DUVAL**, Technique de l'ingénieur A, P 2190, (1982).
- [9] **P. A. COX**, the electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press. P 185, (1987).
- [10] **J. ANGENAULT**, Symétrie et structure cristallographie du solide. Paris, (2001).
- [11] **S. KALPAKJIAN, S. R. SCHMID**, Manufacturing processes for engineering materials fourth edition, (2003).
- [12] **R. B. HESLOP, K. JONES**, Inorganic chemistry Amsterdam – Oxford- New York, (1976).
- [13] **F. A. COTTON, G. WILKINSON**, Advanced inorganic chemistry, (1971).
- [14] **J. M. HAUSSOUNNE**, Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).

- [15] **J.M. HAUSSONNE**, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et Universitaire Romandes, (2002).
- [16] **G. CIZERON**, le frittage sous son aspect physico-chimique, l'industrie céramique, p 47-154. (1968).
- [17] **L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, AND F. PARMIGIANI**, Structural modeling based on the Oxygen sublattice features in the perovskite family, Material research Society, p 453-461, (1997).
- [18] **M. LEJEUNE, J-P. BOILOT**, Optimization of dielectric properties of Lead-Magnesium- Niobate ceramics, Am. Ceram. Soc,Bull, p 679-682,(1986).
- [19] **S-L. SWARTZ, T-R. SHROUT, W-A. SCHULZE. ET al**, Dielectric properties of Lead- Magnisium-Niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc, p 311-315, (1984).
- [20] **H-C. WANG, W-A. SCHULZE**, The role of Magnesium Oxide or Lead Oxide in determining the microstructure and properties of Lead- Magnesium- Niobate, J. Am. Ceram. Soc. P 825-832, (1990).
- [21] **Z. NECIRA**, Etude structural et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, Thèse de Magister, Université de Biskra (2005).
- [22] **L. BEN AMOR**, Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$, Thèse de Magister. Université de Biskra(2005).
- [23] **J.P.EBERHART**, Analyse structurale et chimique des matériaux ; Paris Dunod (1997).
- [24] **J-L.MARTIN, A.GEORGE**, Caractérisation expérimentale des matériaux, tome II, (1998).
- [25] **A.BOUTARFAIA**, Thèse de Magister. Université de Constantine (1992).
- [26] **S.HIROSE, S.AOYAGI,Y.TOMIKAW**, Dielectric loss in a piezoelectric ceramic transducer under high-power operation, Increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency, J.Appl.Phys.Vol 32, Part 1, No 5B, p 2418-2421, (1993).
- [27] **K.UCHINO, S. HIROSE**, Loss mechanisms in piezoelectrics: How to mesure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol 48, NO 1, (2001).
- [28] **D.GUYOMAR, D.AURELLE, L. EYRAUD**, Stimulation of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical. dielectric and piezoelectric losses, IEEE transactions ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol 1, P 327-365, (1996).
- [29] **R. BESSON**, Aide mémoire d'électronique pratique composant Radio. Télévision et vidéo; Sonorisation, Dunod. Paris (1998).

- [30] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, H. TAKAHASHI ET al.** A composition fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, Solide State commune, vol 24, No 11, p 769-772, (1977).
- [31] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNAVE.** Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal (1992).
- [32] **F. KULCSAR,** Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or strontium, J. Am. Ceram. Soc. Kulcsar, vol 42, No 1 (1958).
- [33] **W. P. MASON ET H. JAFFE,** Methodes for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E, p 921, (1954).
- [34] **H. OUCHI, M. NISHIDA, AND S. HAYAKAWA.** Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ceramics modified with certain additives. J. Am. Ceram.Soc, vol 4, No 11, P578, (1966).
- [35] **S. TAKAHASHI, S. HIROSE, K. UCHINO,** Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration Level change. J. Am. Ceram.Soc. 77(9), p 2429-2432, (1994).
- [36] **H. OUCHI, K. CARL AND K. H. HARDTL,** Electromechanical activity in $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Phys. Stat. Sol. (a) S. p87 (1971).
- [37] **H. OUCHI, K. NAGATA AND S. HAYAKAWA,** Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ Solid solution ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 48, p 630-635 (1965).
- [38] **B. JAFFE, R. S. ROTH AND S. MARZULLO,** Properties of piezoelectric ceramics in solid solution series Lead Titanate- Lead Zirconate- Lead Oxides: Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S); 55 (5), p 239-254, (1955).
- [39] **W. P. MASON et H. JAFFE,** Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E, p921, (1954)

Chapitre 3

Résultats et discussions

I- Introduction

L'étude et l'utilisation des céramiques de type PZT sont devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés diélectriques importantes. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B de la structure pérovskite. [1]

L'addition d'impuretés sous forme d'oxydes ou de composés à structure pérovskite, au système PZT influe sur certains paramètres piézoélectriques tels que la constante diélectrique, le facteur de couplage et le facteur de qualité mécanique qui caractérisent chaque espèce de matériaux [7]. Les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont maximales autour de la frontière morpho tropique de phase (FMP) séparant les deux phases ferroélectriques : quadratique (T) et rhomboédrique (R) [1].

Ce chapitre présente l'influence de certains paramètres comme le taux de dopage, la température et la fréquence. Nous présentons également les résultats relatifs à cette étude en se basant sur les résultats d'analyse des rayons X et les résultats des travaux antérieurs. [9-10]

II- Choix de Composition

Les céramiques que nous avons choisies pour cette étude ont une formule chimique : $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53},Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$. Les compositions étudiées sont résumées dans le tableau III. 1

$Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53},Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$					
$m_{ech}=15g$	m (g) PbO	m (g) CaCO₃	m (g) ZrO₂	m (g) TiO₂	m (g) Sb₂O₃
X=0	8.9706	0	1.9685	1.1319	2.9289
X=0.01	8.9101	0.0403	1.9750	1.1356	2.9385
X=0.02	8.8495	0.0809	1.9816	1.1394	2.9484
X=0.03	8.7884	0.1218	1.9892	1.1432	2.9517
X=0.04	8.7269	0.1630	1.9948	1.1470	2.9680
X=0.05	8.6650	0.2044	2.0015	1.1509	2.9780

Tableau III. 1 : Compositions choisies pour notre étude

III- Résultats et discussion

III-1 Etudes physiques des céramiques

*La Densité

Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

L'étude de la densité est indispensable afin d'optimiser la température de frittage

La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage. [2]

La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température $d=f(T)$.

La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faible perte diélectrique).

La figure III-1 représente les courbes de la densité de tous les échantillons en fonction de la température de frittage.

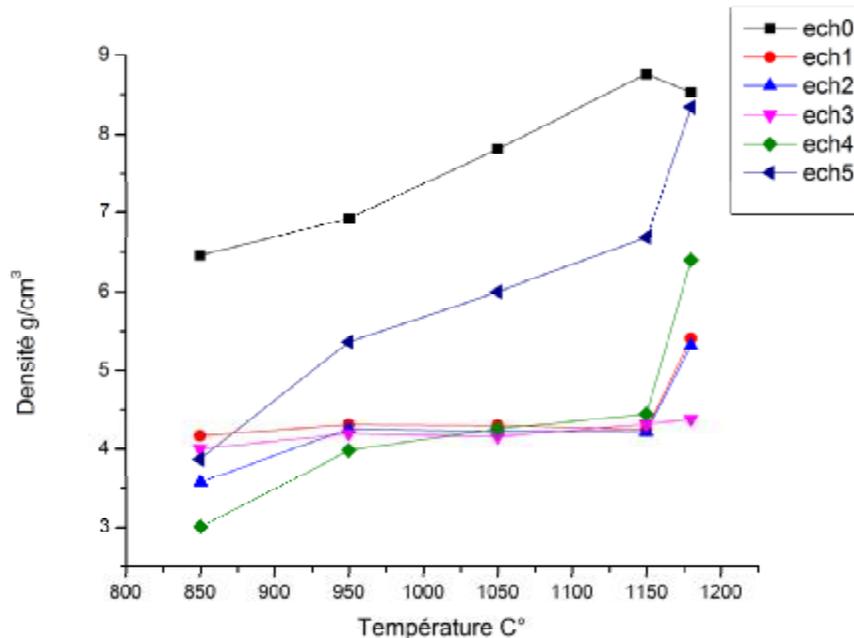


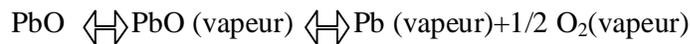
Figure III.1 Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

On observe que toutes les courbes ont la même allure : la densité est minimale pour une température de frittage $T= 850^{\circ}\text{C}$, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximal à une température de frittage $T=1180^{\circ}\text{C}$.

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores.

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que: la vitesse de frittage, l'addition des impuretés, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour minimiser la volatilisation PbO .

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation-recondensation de la réaction suivante est établie :



Evolution de la densité en fonction de la composition

La figure III.2 représente l'évolution de la densité, des différents échantillons frittés en fonction de la concentration de calcium

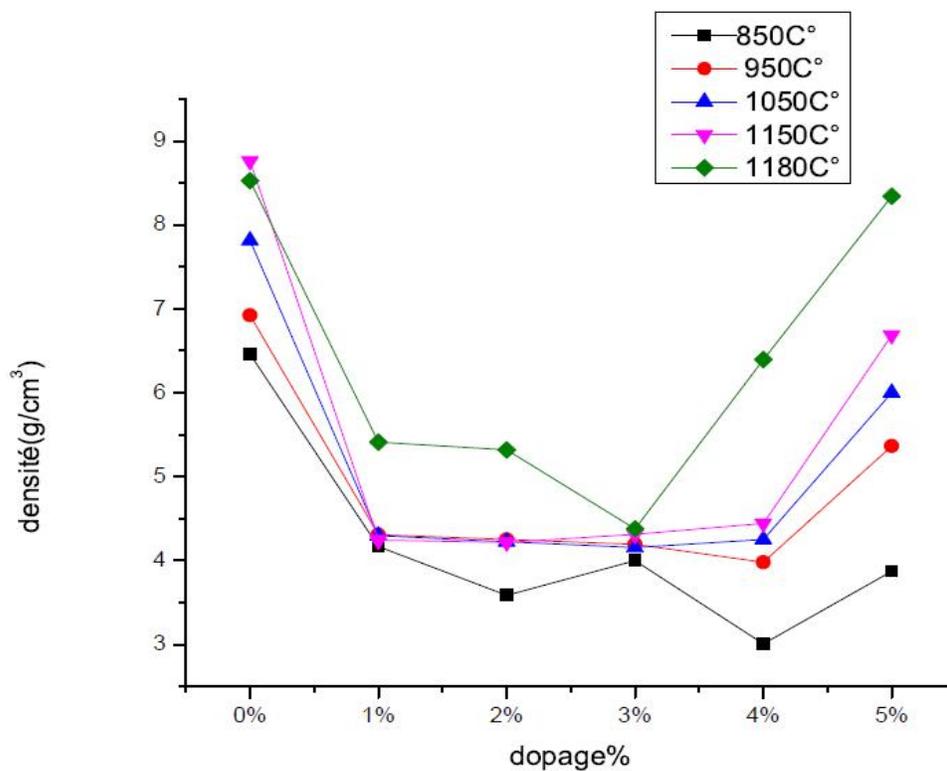


Figure III.2 Evolution de la densité en fonction de la composition

On observe que la densité décent de 0% à 1% puis elle se stabilise jusqu'à une concentration de 4% après elle augmente.

*La porosité

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

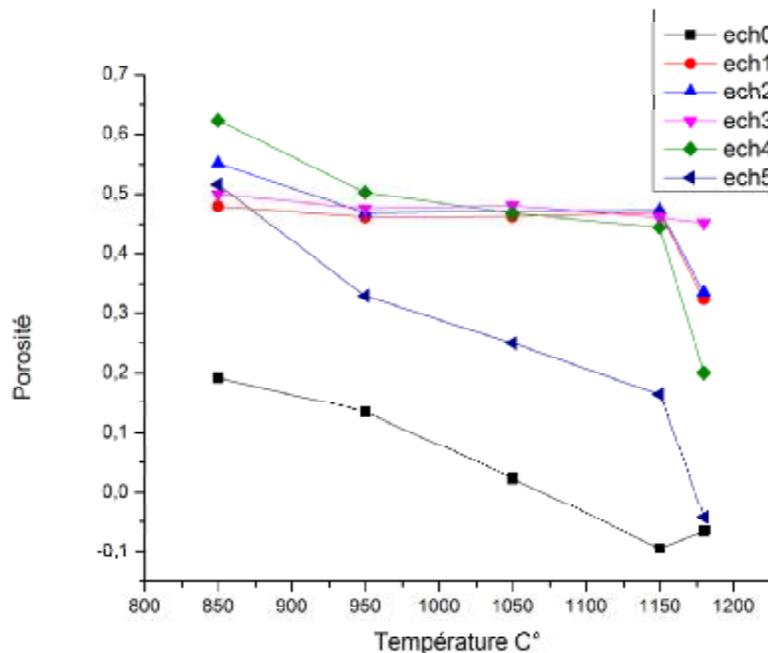


Figure III.3 évolution de la porosité en fonction de la température de frittage

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité.

La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180°C.

III-2 Etude structurale des $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$

III-2-1 Analyse par Micro Fluorescence X - μ XRF :

La composition minérale de chaque échantillon a été obtenue à l'aide d'un spectromètre des rayons X à dispersion d'énergie de marque HORIBA XGT 5000. Dans cet appareil, les échantillons ont été irradiés aux rayons X en utilisant une source de Rhodium (Rh). Les radiations fluorescentes détectées indiquent les éléments chimiques sont présents dans chaque échantillon ainsi que leurs concentrations.

Le spectre obtenu (Figure III.4), concernant notre échantillon dopé 4% de Ca^{2+} fritté à la température 850°C.

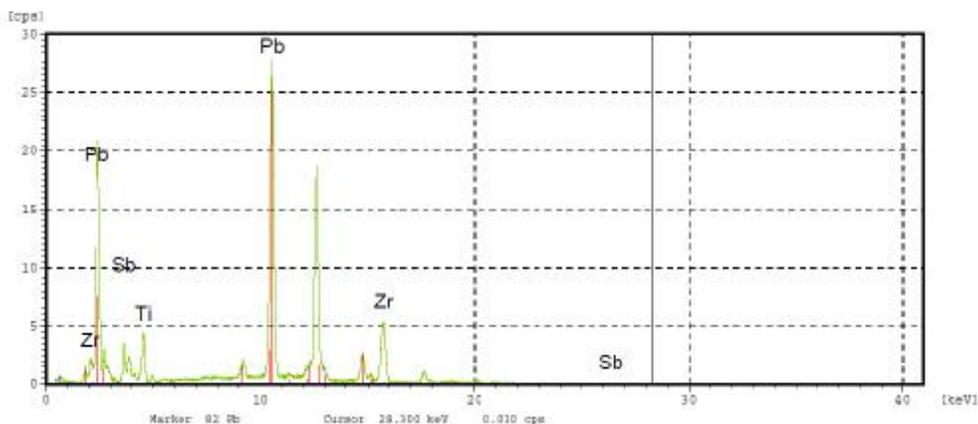


Figure III.4 spectre μ XRF de l'échantillon dopé 4% de Ca^{2+} fritté à 850°C.

Les résultats de l'analyse par Micro Fluorescence des Rayons X - μ XRF concernant les autres échantillons sont représentés par leurs spectres (consulter folio annexe-I) et résumés dans le tableau III.2 et le tableau III.3 :

Elément	line	Ech0%	Ech1%	Ech2%	Ech3%	Ech4%	Ech5%
Température		1180°C	1180°C	1180°C	1180°C	1180°C	1180°C
Ti	K	3.65	3.90	3.95	3.92	4.06	4.23
Zr	K	11.98	11.37	13.28	11.13	11.73	12.22
Sb	L	14.49	15.43	14.33	14.22	14.79	15.56
Pb	L	69.89	69.30	68.44	70.73	69.43	68.00
Total		100	100	100	100	100	100

Tableau III. 2 : l'analyse des pourcentages massifs à 1180°C pour différent dopage

Elément4%	line	Masse%	Masse%	Masse%	Masse%	Masse%
Température		850°C	950°C	1050°C	1150°C	1180°C
Ti	K	3.83	3.65	4.33	3.59	4.06
Zr	K	14.4	11.98	11.87	12.38	11.73
Sb	L	14.47	14.49	16.55	13.68	14.79
Pb	L	67.29	69.89	67.25	70.36	69.43
Total		100	100	100	100	100

Tableau III. 3 : l'analyse des pourcentages massifs pour l'Échantillon 4% à différentes températures.

Plusieurs compositions ont été étudiées ; l'analyse des pourcentages massifs montre : l'absence d'impureté dans la phase étudiée, l'homogénéité du matériau ainsi que la conformité de la composition analysée avec celle de départ.

III-2-2 Spectrométrie Infrarouge (FTIR)

Le spectre obtenu (Figure III.5), concernant notre échantillon pur frittée à la température de formation de PZT ($T=850^{\circ}\text{C}$) comparable à ceux répertoriés dans la littérature pour PZT-PbFNSb. ^[10] Ce résultat montre clairement l'absence de phases secondaires en concordance avec les résultats obtenus par DRX.

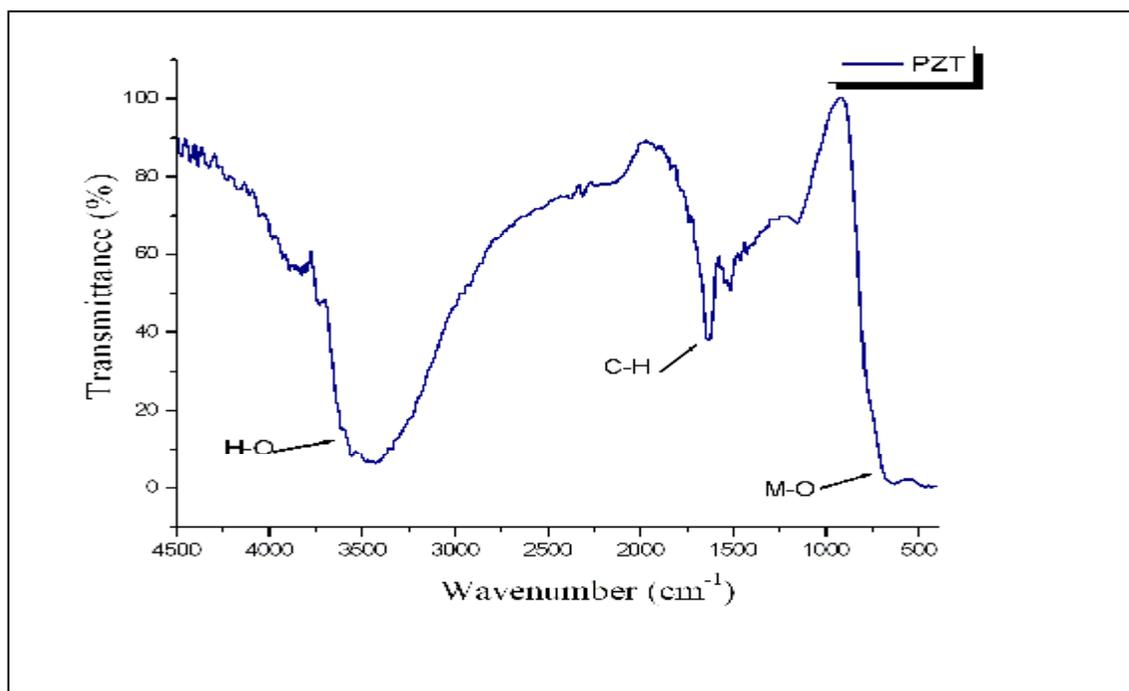


Figure III.5: Spectres d'absorption infrarouge frittée à 850°C .

On peut constater que :

- Ø La bande d'absorption à 3480 cm^{-1} correspond à des groupements hydroxyle (OH) liés au métal.

- Ø La présence de la bande d'absorption à 1634 cm^{-1} est attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentés à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère.
- Ø La dernière band d'absorption entre 715 et 417 cm^{-1} est caractéristique de la liaison métal-oxygène (M-O).

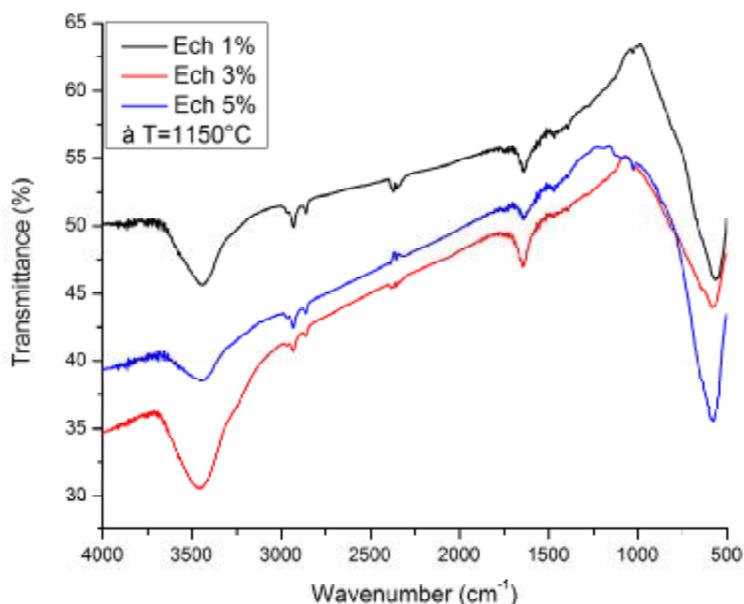


Figure III.6: Spectres d'absorption infrarouge mélange calciné à 1150°C ; (a) :1% ,
(b) :3% , (c) :5% .

Néanmoins, la comparaison entre les spectres FTIR relative aux échantillons de PZT dopés de 1%, 3% et 5% par Ca^{2+} frittée à la température de 1150°C . Montre ainsi, deux bandes : O-H (entre 3630 cm^{-1} et 3170 cm^{-1}) et Métal-Oxygène vers 592 cm^{-1} .

III.2.3 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X est utilisée pour comparer deux spectres de diffraction, l'un est caractéristique de la phase tétragonale, l'autre représentant la phase rhomboédrique. La zone de coexistence est la zone de composition où coexistent les deux phases ferroélectriques (tétragonale et rhomboédrale). En dehors de cette zone tous les échantillons PZT riches en PbTiO_3 sont de structure tétraédrique, leurs spectres caractéristiques sont présentés sur la figure 3a. les spectres de diffraction des échantillons riches en PbZrO_3 sont

identiques aux spectres de la (Figure 3b). Le spectre de la (Figure III.7.c) résulte de la superposition des deux spectres équivalents à ceux des (Figures III.7.a,b) .

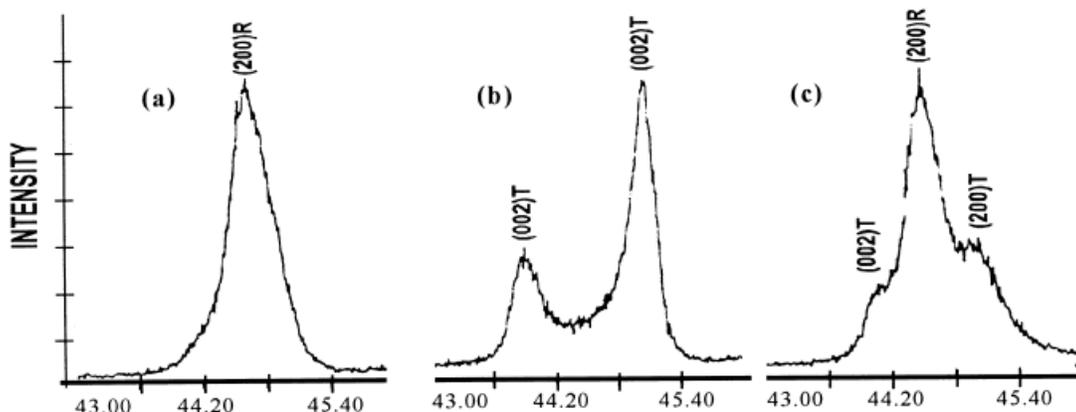


Figure III.7: Spectres de poudre de la PZT (a : phase T, b : phase R et c : phase T+R)

Il est noté 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.4 ci-dessous résume les régions en 2 les plus importants de coexistence des phases R et T.

2	(HKL) _T	(HKL) _R
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (10-1)
37-40	(111)	(111) et (11-1)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (2-1-1)et(21-1)

Tableau III.4:Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant

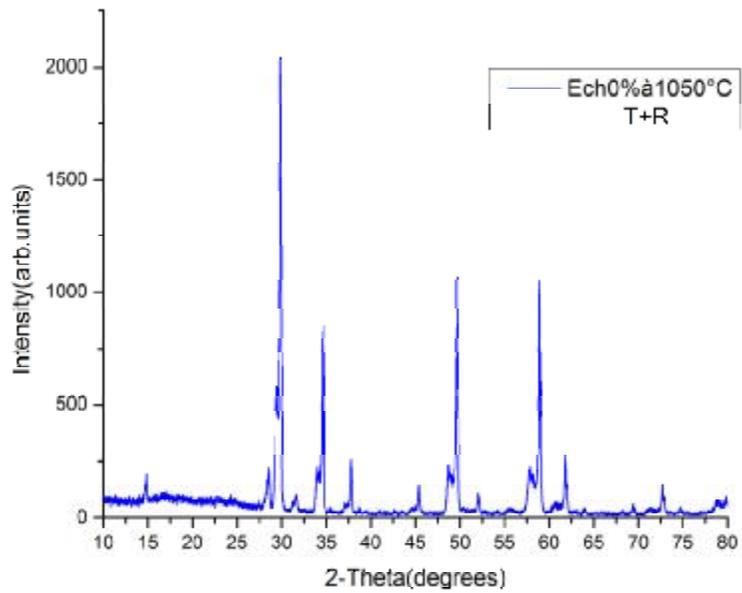
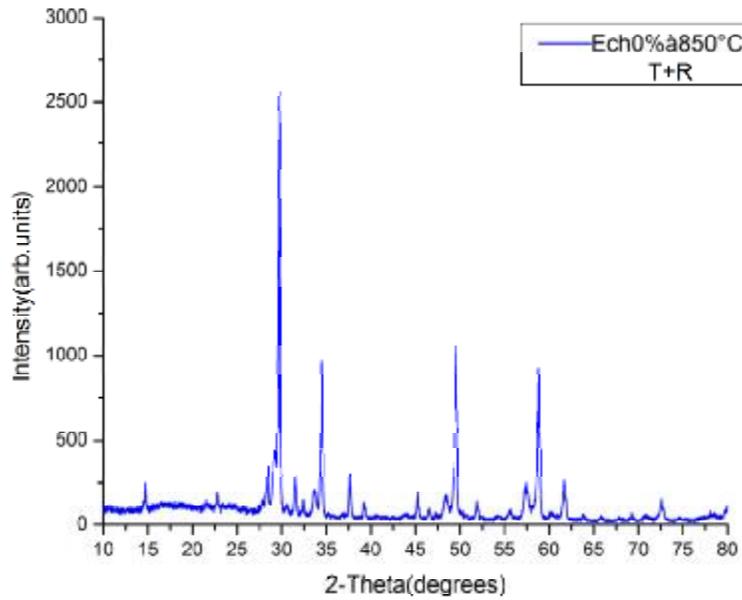
Les composés frittés $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53},Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques : Tétragonale, Rhombiédrique et Tétragonale-Rhomboédrique.

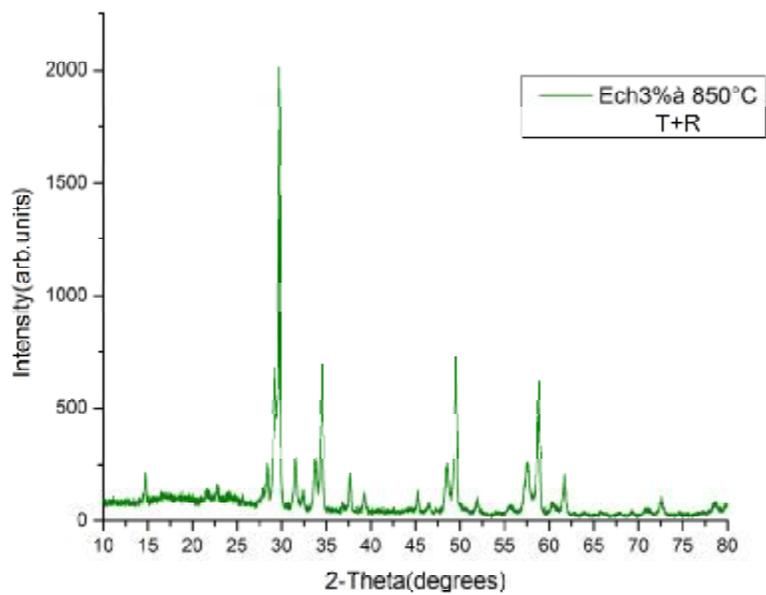
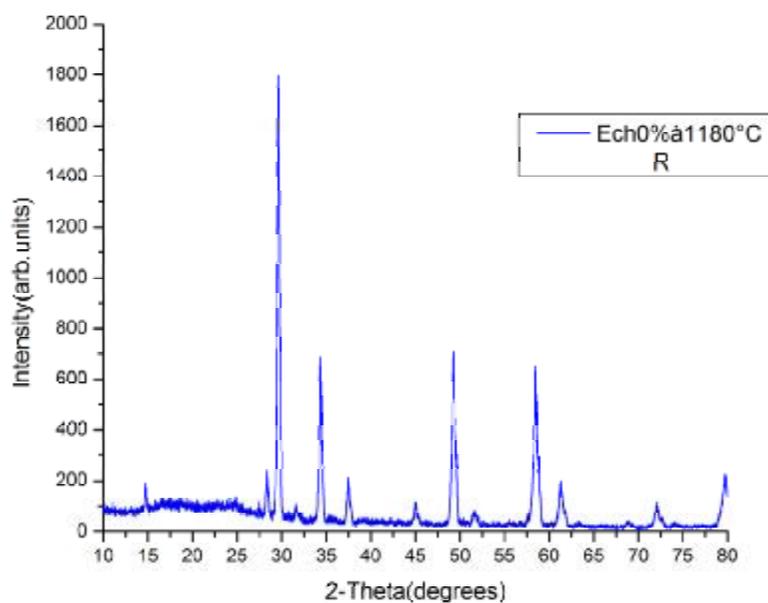
Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER-AXE type D8 utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} : 1.540600 \text{ \AA}$).

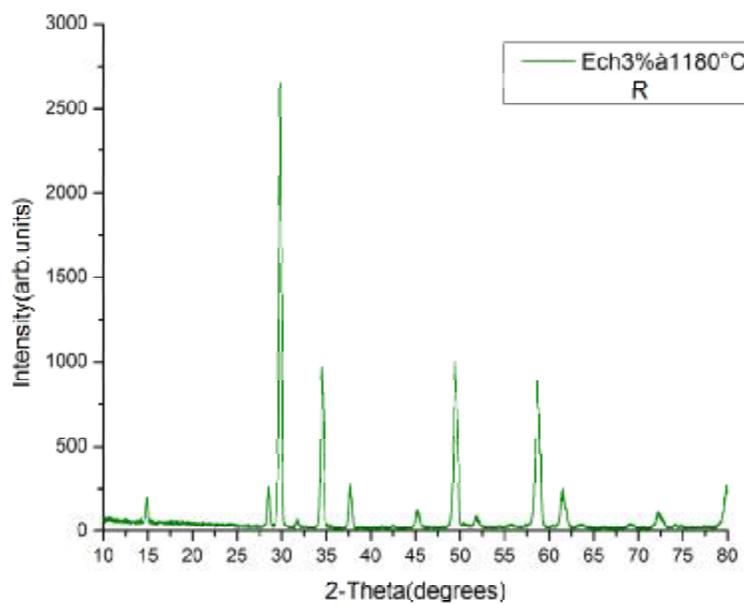
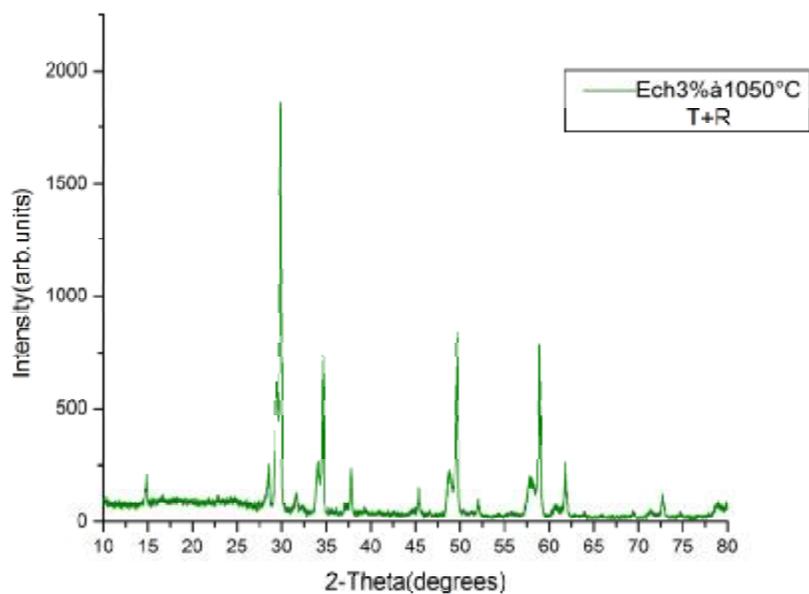
Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ Qui est suffisant pour l'identification des différentes phases.

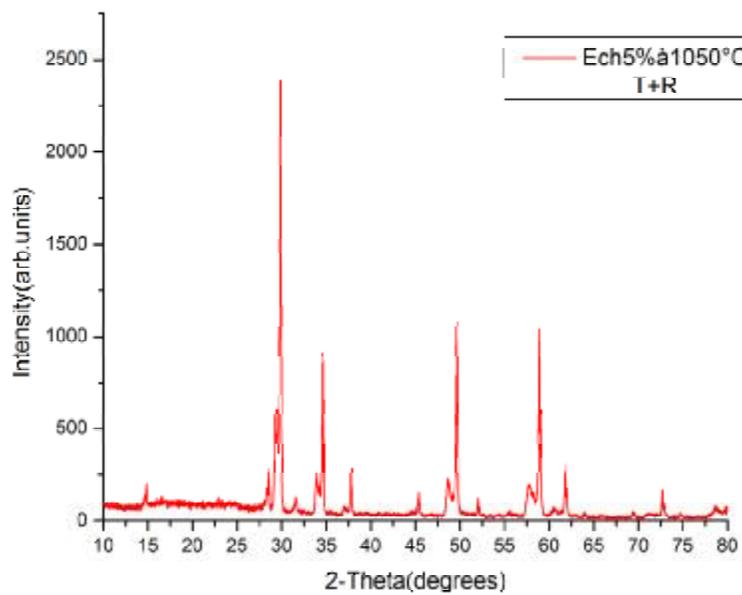
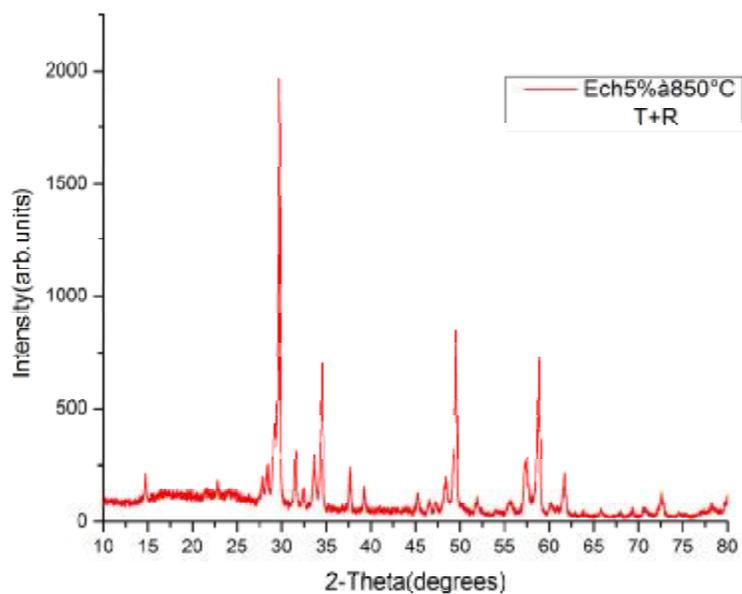
La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de PZT-CaSb est effectuée à l'ambiante.

Les résultats des rayons X concernant notre série de compositions frittées à 850°C, 1050°C et 1180°C dopés à 3%Ca²⁺ et à 5% Ca²⁺ sont illustrés sur la figure III.8 et par le tableau III.5.









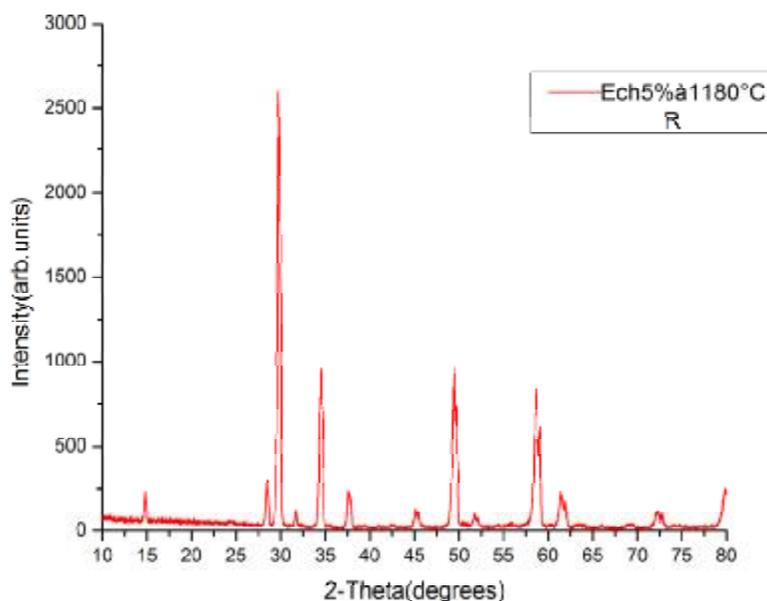


Figure III.8: Diffractogrammes de rayons X des céramiques de PZT-CaSb frittés à (850°C,1050°Cet 1180°C)

Échantillon	Température	Nature des phases
Ech 0%	850°C	T+R
Ech 3%	850°C	T+R
Ech 5%	850°C	T+R
Ech 0%	1050°C	T+R
Ech 3%	1050°C	T+R
Ech 5%	1050°C	T+R
Ech 0%	1180°C	R
Ech 3%	1180°C	R
Ech 5%	1180°C	R

Tableau III.5:Nature des phases cristallographiques

A partir de ces résultats, on constate qu’il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour les compositions Ca=0%, Ca=3%et Ca=5% à 850°C et 1050°C. Par contre les compositions correspondent à Ca=0%, Ca=3%et Ca=5% à 1180°C sans ambiguïtés que le matériau obtenu est de structure Rhomboédrique.

III.3- Etude des caractéristiques diélectriques

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un LCR mètre combiné à un four (0°C-1200°C) et à une fréquence de 1 KHz.

III.3.1. La permittivité diélectrique relative (ϵ_r)

▼ Evolution de (ϵ_r) en fonction de la température

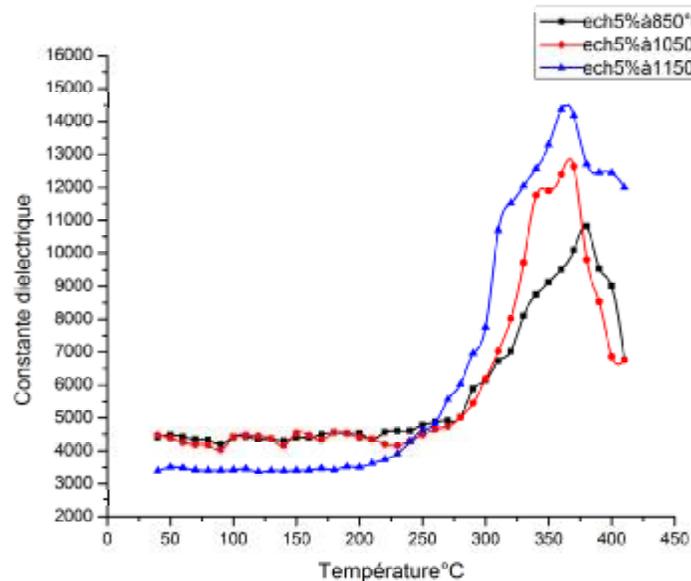


Figure III.9 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour l'échantillon 5%

Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ont pour principal objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferro-para électrique.

Les courbes ci-dessus montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit l'intervalle de température.

La constante diélectrique 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, les échantillons 5% frittés à 1150°C présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 14500.

La température de transition T_c correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique. 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+} , 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.

III.3.2- Facteur de dissipation (pertes diélectriques $tg\theta$)

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

▼ Evolution de $tg\theta$ en fonction de la température

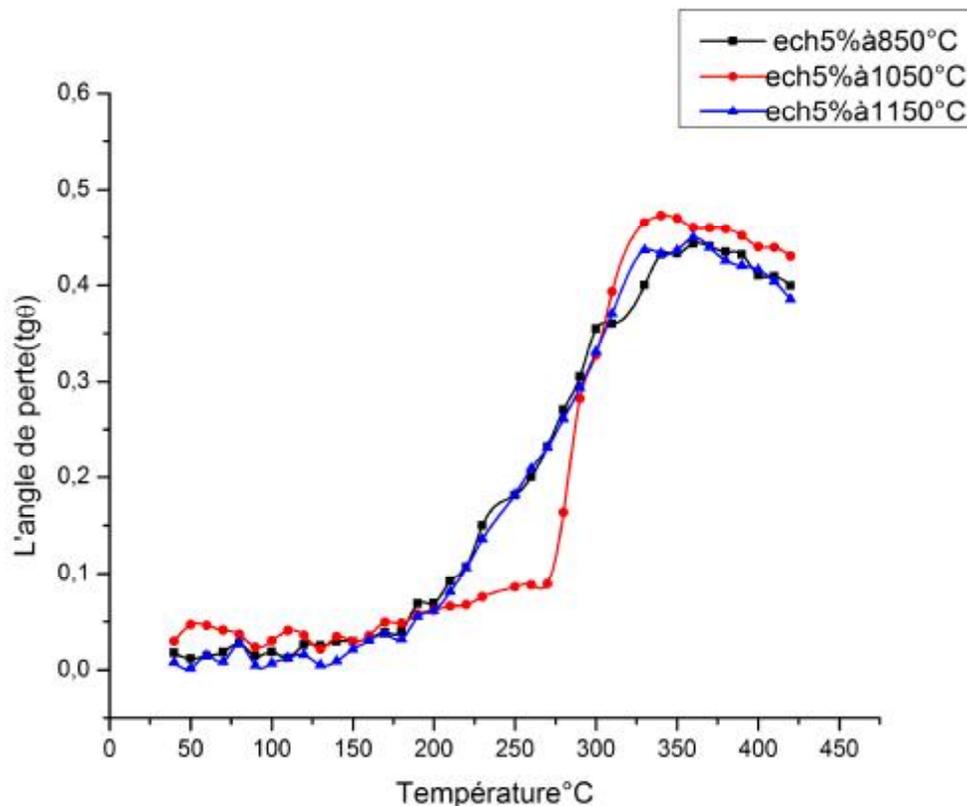


Figure III.10 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'échantillon 5% de Ca à 850°C ,1050°C et 1150°C

La figure III.8 donnant les variations de $\text{tg}\theta$ ont la même forme que celles de $\epsilon_r(T)$, l'angle des pertes croit 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. ^[4]

III.3- 3- La résistivité (ρ)

La mesure de la résistivité des échantillons dopés permet de mieux caractériser leurs qualités électriques.

▼ Evolution de résistivité et de conductibilité en fonction de la température

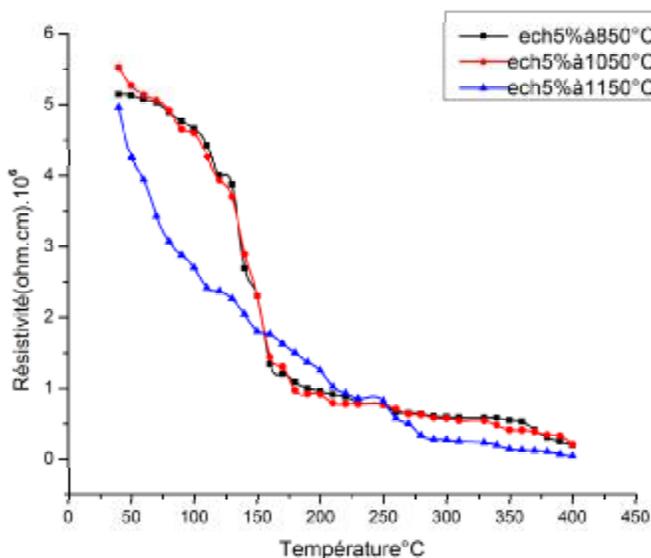


Figure III.11 : Variation de la résistivité en fonction de la température

Sur les courbes $\rho = f(T)$ (Figure III. 11), 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 entraine une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon 5% fritté à 1150°C (à 50 °C, $\rho = 4.97 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, à 280 °C, $\rho = 0.3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$).

La présence des dopants (CaCO_3 et Sb_2O_3) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériaux et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû à la non stoechiométrie 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.

IV- Conclusion

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

- La morphologie des céramiques
- La méthode DRX
- Les caractérisations physiques (propriétés diélectriques).

Pour localiser les compositions des céramiques PZT correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système ternaire de formule générale :

$\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ où $(0\% \leq x \leq 5\%)$.

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle pour ce genre d'étude : DRX. À partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) .

L'étude de différents coefficients diélectriques en fonction de la température, et la composition montre une dépendance. En fait, l'augmentation de la température implique l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques et par conséquent une diminution de : la résistivité.

Références bibliographiques

- [1] **S. S. CHANDRATREYA, R. M. FULTRATH AND J. A. PASK, J. Am. Ceram, soc. 64, p 422-425, (1981).**
- [2] **J. L. Martin, A. Gevrge. Caractérisation expérimentale des matériaux tome 2 (1998)**
- [3] **H. OUCHI, K. CARL AND K. H. HARDTL, Phys. Stat. Sol. (a) S. P 87 (1971).**
- [4] **D. DAMJANOVIC, Rep. Prog. Phys, vol 61, p 1267-1324, (1998).**
- [5] **A. NORWICK, B. BERRY, anelastic relaxations in crystalline solids, New york, academic press, p 1-3, (1972).**
- [6] **W. HEYWANG, Z. ANGEW, Phys. 19, p 473, (1965).**
- [7] **V.A. ISUPOV, Soviet phys. Solid stat 10, p 989, (1968).**
- [8] **A.Y. DANTSIGER, E. G. FESENKO, J. phys. Soc, Japan, 28, p325, (1970).**
- [9] **A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser & S. E. Bouaoud, J. Ceram. Inter. 22, p281-286, (1996).**
- [10] **C.BENHAMIDECHE, H.ALLAL, A.BOUTARFAIA,S. E.BOUAOUD. Acta Cryst. A65, (2009).288.**
- [11] **C. BENHAMIDECHE, A. BOUTARFAIA & S.E. BOUAOUD, Sil. Ind. 72 N^{TS} 5-6, p83, (2007).**

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans l'industrie de l'électronique comme en télécommunication (télévision, télégraphe, condensateurs, ...) les céramiques constituent les matériaux les plus employés à cause de leurs propriétés piézo-électriques remarquables et leurs couts très bas.

Dans cette étude on s'intéresse au système ternaire : $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ dans la zone proche de la frontière morpho tropique de phase. Ces céramiques ont été préparées selon les méthodes classiques de synthèse thermique des mélanges des oxydes. Nous avons synthétisé des nouveaux matériaux piézoélectrique.

Nous commençons par rappeler les notions fondamentales utiles à l'étude des céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectriques de type PZT.

Ensuite, dans le deuxième chapitre, on présente le procédé de fabrication des céramiques PZT-CaSb par voie solide et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique de notre nouveau matériau céramique $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$.

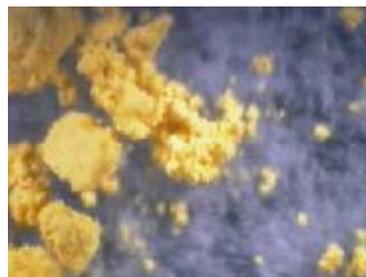
La synthèse de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ constitue l'objectif du troisième chapitre. On a élaboré et on a caractérisé des nouveaux matériaux piézoélectriques par leurs propriétés physiques telles que la densité et la porosité, ainsi que l'étude de différents coefficients diélectriques et mécaniques en fonction de la température et la composition. En fait, l'augmentation de la température implique l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques et par conséquent une diminution de la résistivité.

Par la suite, on a déterminé la frontière morphotropique de phase tetragonale+rhomboédrique dans céramiques piézoélectrique de type PZT en présence de Sb_2O_3 et CaCO_3 en utilisant la méthode d'analyse des spectres des RX.

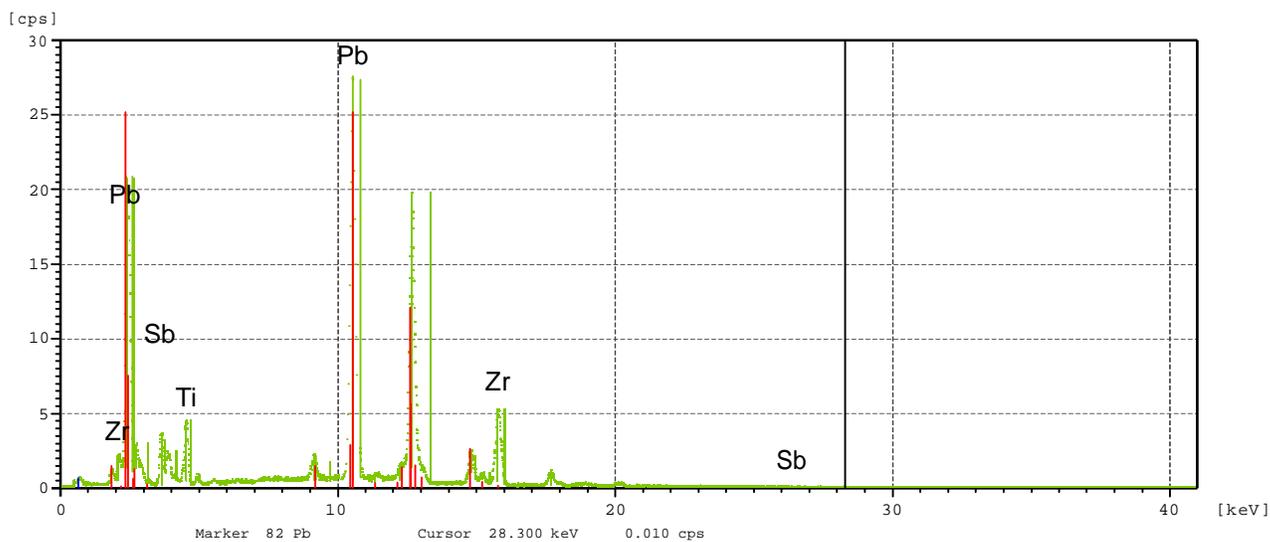
D'après les valeurs de différentes propriétés on a déduit que tous les échantillons sont des produits ferroélectriques et piézoélectriques à la température $T \leq 1050^\circ\text{C}$.

ANNEXE 1

Échantillon dopé 4% de Ca²⁺ fritté à 850°C



—: ECHANT01.SPX échantillon 01 poudre jaune



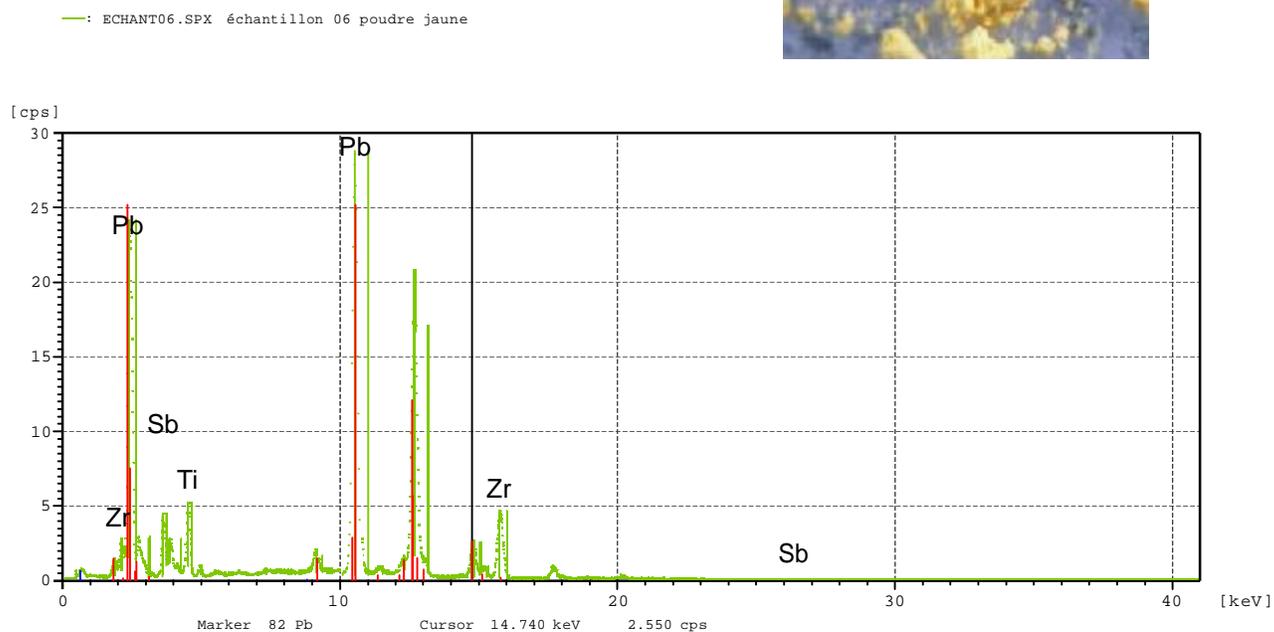
Aug-21-11 12:27

ECHANT01.SPX
échantillon 01 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.83	0.10	11.73	127.31
40	Zr K	14.40	0.27	23.17	243.48
51	Sb L	14.47	0.51	17.44	88.79
82	Pb L	67.29	0.48	47.66	1141.74

Échantillon dopé 4% de Ca²⁺ fritté à 950°C

Aug-21-11 13:23

ECHANT05.SPX
échantillon 05 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
Current : 0.500 mA
X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

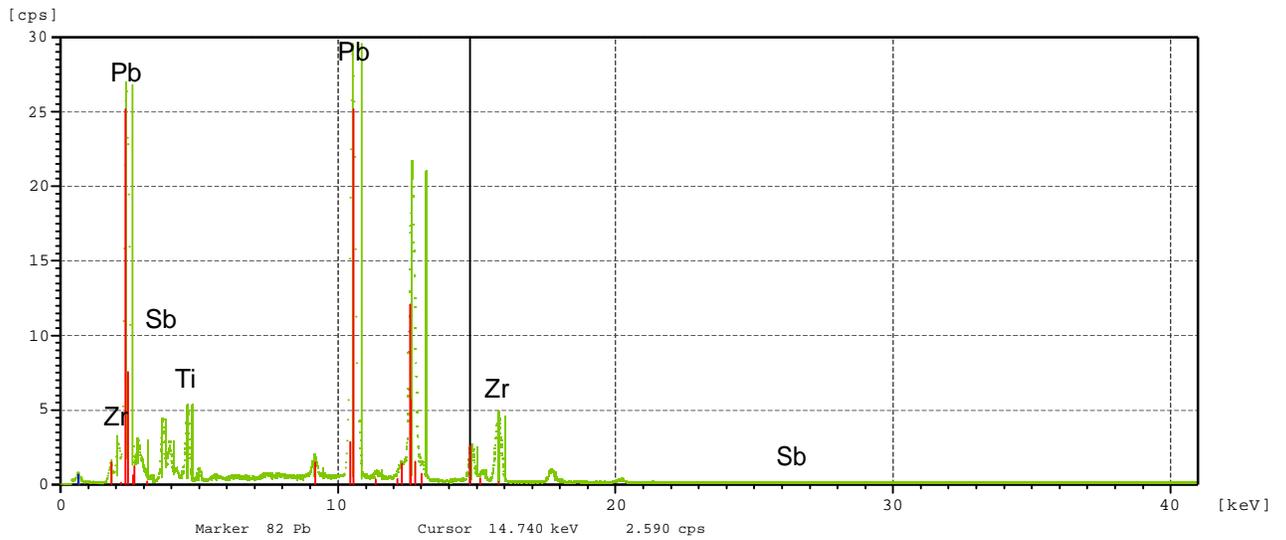
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.65	0.12	11.47	84.17
40	Zr K	11.98	0.30	19.78	138.92
51	Sb L	14.49	0.51	17.93	61.94
82	Pb L	69.89	0.51	50.82	815.66

Échantillon dopé 4% de Ca²⁺ fritté à 1050°C



—: ECHANT10.SPX échantillon 10 poudre jaune



Aug-21-11 13:43

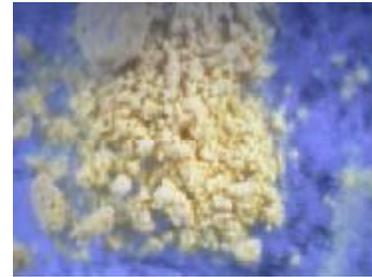
ECHANT10.SPX
échantillon 10 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
Current : 0.500 mA
X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

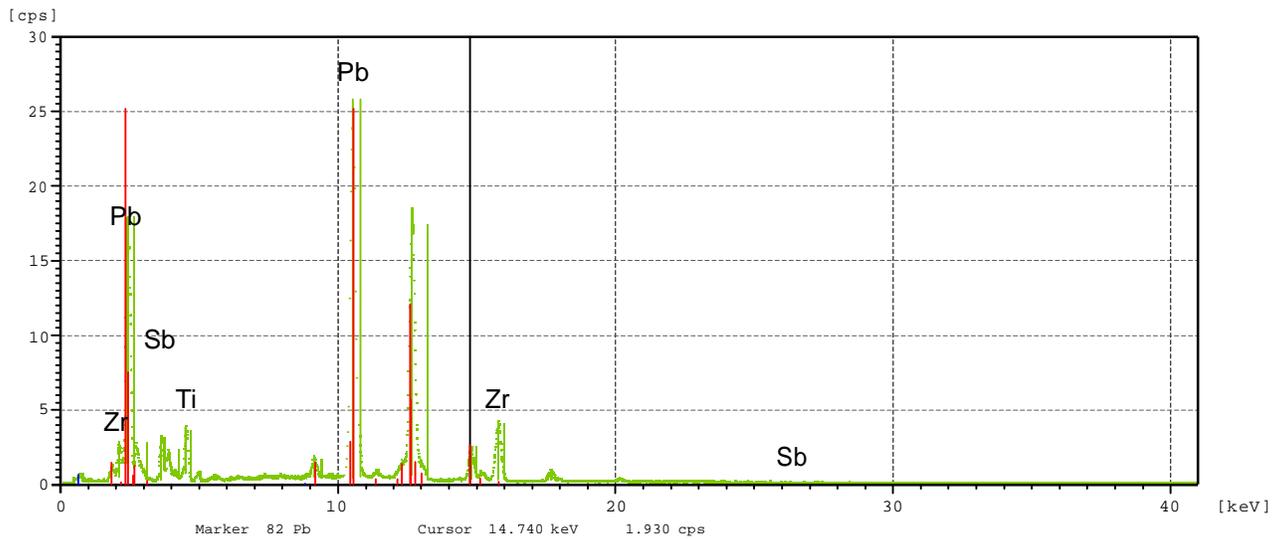
Quant. Corr. : Standard-less

Elem. Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22 Ti K	4.33	0.10	13.27	158.50
40 Zr K	11.87	0.23	19.12	223.55
51 Sb L	16.55	0.46	19.95	114.06
82 Pb L	67.25	0.44	47.66	1253.46

Échantillon dopé 4% de Ca²⁺ fritté à 1150°C



—: ECHANT08.SPX échantillon 08 poudre jaune



Aug-21-11 13:36

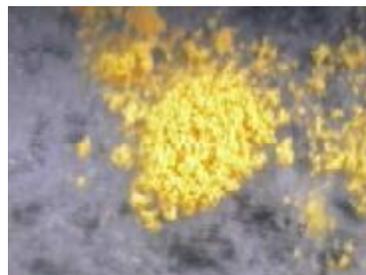
ECHANT08.SPX
échantillon 08 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

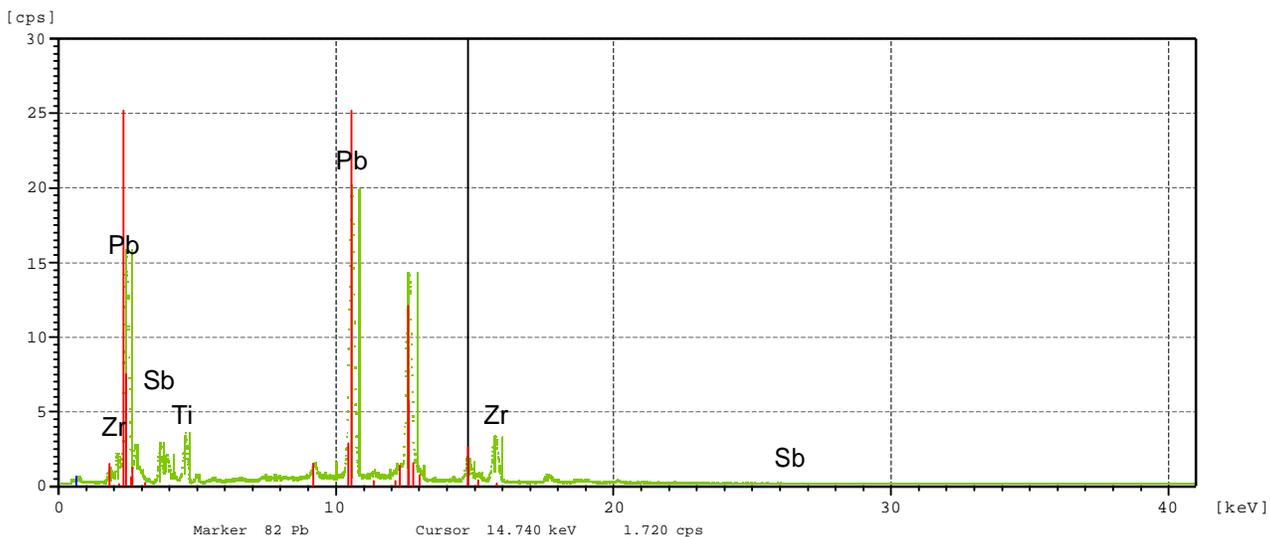
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.59	0.10	11.32	109.82
40	Zr K	12.38	0.26	20.48	188.89
51	Sb L	13.68	0.50	16.95	76.94
82	Pb L	70.36	0.49	51.25	1085.88

échantillon dopé 4% de Ca²⁺ fritté à 1180°C



—: ECHANT07.SPX échantillon 07 poudre jaune



Aug-21-11 13:33

ECHANT07.SPX
échantillon 07 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

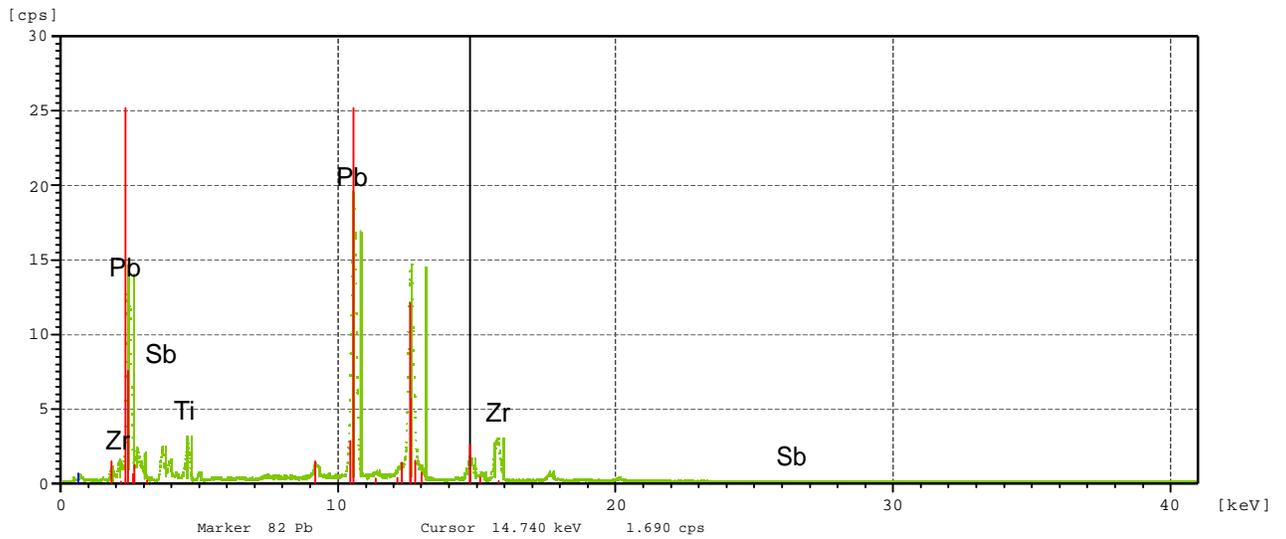
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	4.06	0.12	12.64	96.42
40	Zr K	11.73	0.30	19.20	140.58
51	Sb L	14.79	0.59	18.13	65.34
82	Pb L	69.43	0.57	50.03	834.18

Échantillon dopé 0% de Ca²⁺ fritté à 1180°C



—: ECHANT05.SPX échantillon 05 poudre jaune



Aug-21-11 13:23

ECHANT05.SPX
échantillon 05 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

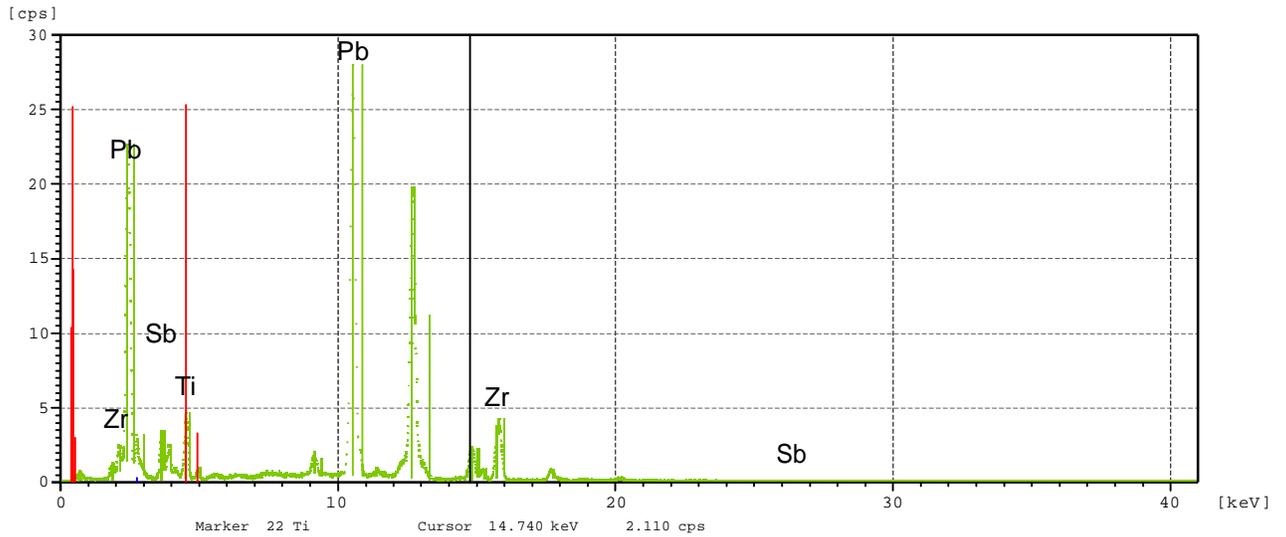
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.65	0.12	11.47	84.17
40	Zr K	11.98	0.30	19.78	138.92
51	Sb L	14.49	0.51	17.93	61.94
82	Pb L	69.89	0.51	50.82	815.66

Échantillon dopé 1% de Ca²⁺ fritté à 1180°C



—: ECHANT02.SPX échantillon 02 poudre jaune



Aug-21-11 13:07

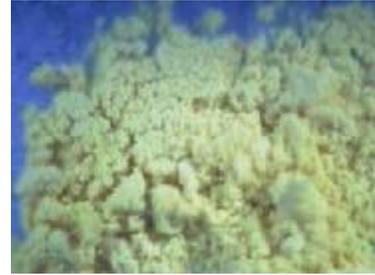
ECHANT02.SPX
échantillon 02 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

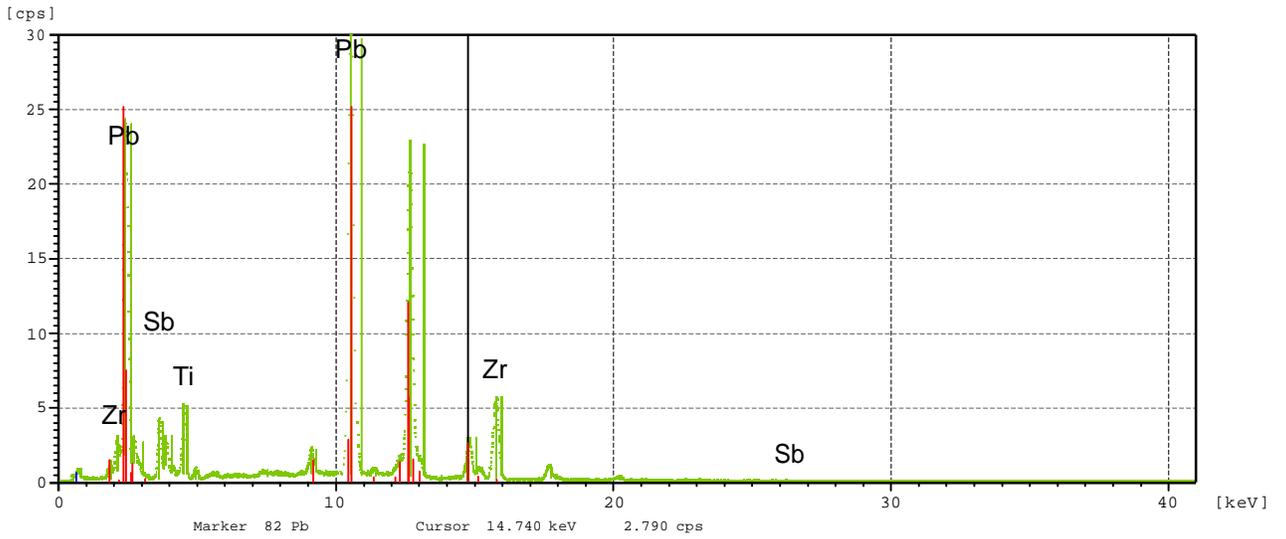
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.90	0.10	12.20	127.11
40	Zr K	11.37	0.24	18.68	187.75
51	Sb L	15.43	0.43	18.99	93.97
82	Pb L	69.30	0.43	50.13	1143.99

Échantillon dopé 2% de Ca²⁺ fritté à 1180°C



—: ECHANT03.SPX échantillon 03 poudre jaune



Aug-21-11 13:18

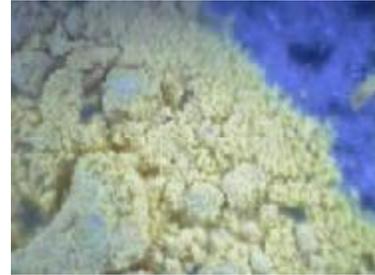
ECHANT03.SPX
échantillon 03 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

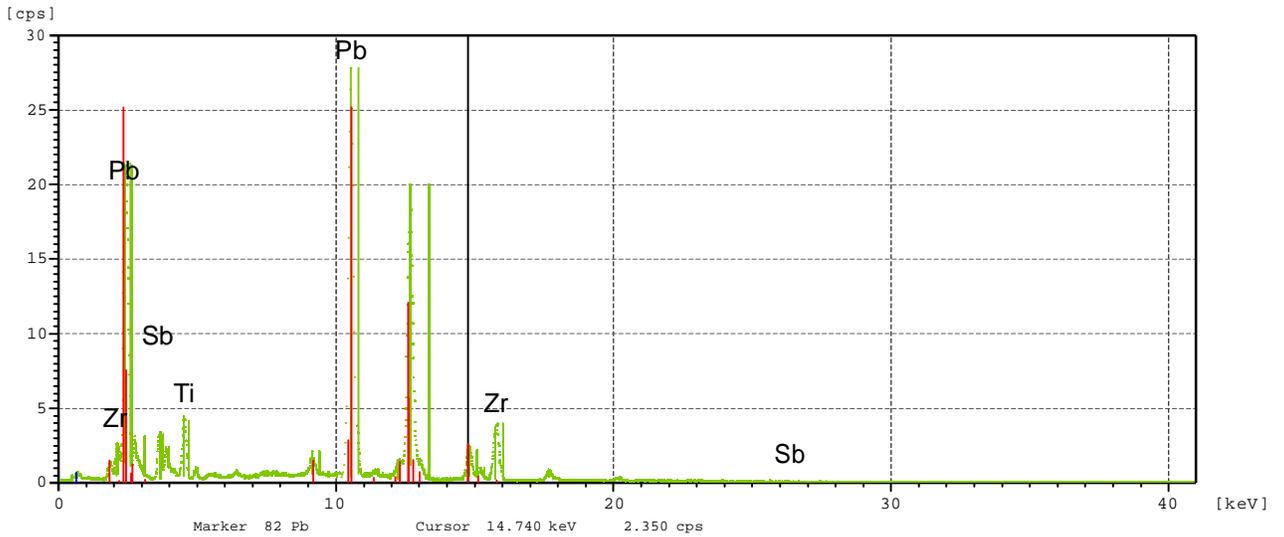
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.95	0.09	12.21	157.21
40	Zr K	13.28	0.24	21.53	266.75
51	Sb L	14.33	0.42	17.40	105.27
82	Pb L	68.44	0.41	48.86	1381.76

Échantillon dopé 3% de Ca²⁺ fritté à 1180°C



—: ECHANT09.SPX échantillon 09 poudre jaune



Aug-21-11 13:40

ECHANT09.SPX
échantillon 09 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
Current : 0.500 mA
X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

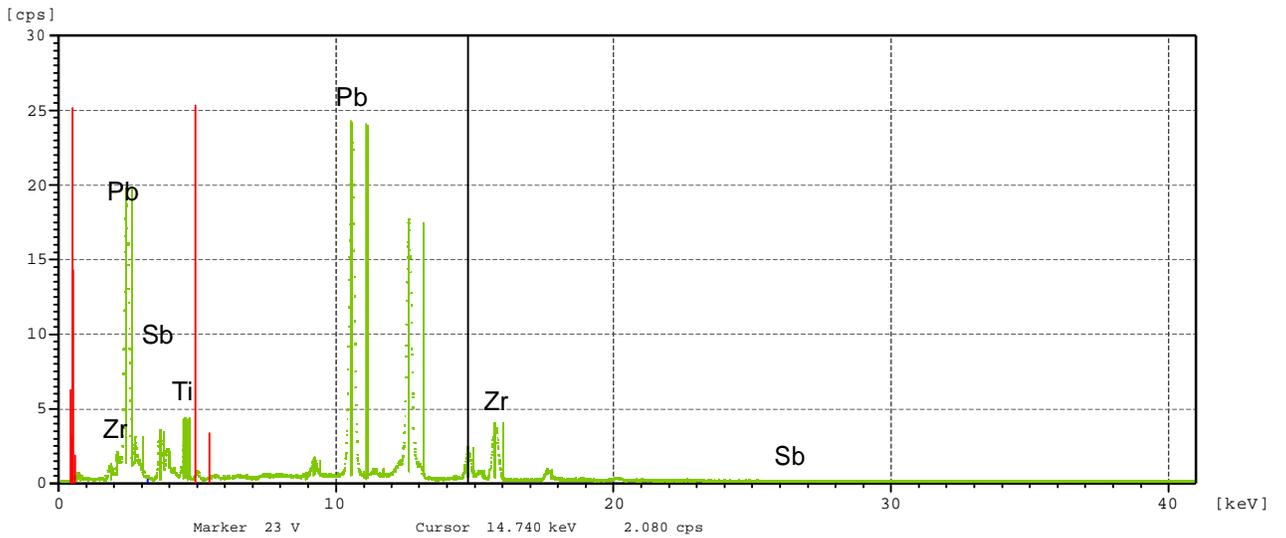
Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	3.92	0.11	12.36	124.57
40	Zr K	11.13	0.25	18.43	176.77
51	Sb L	14.22	0.49	17.64	83.71
82	Pb L	70.73	0.48	51.57	1131.27

Échantillon dopé 5% de Ca²⁺ fritté à 1180°C



—: ECHANT04.SPX échantillon 04 poudre jaune



Aug-21-11 13:20

ECHANT04.SPX
échantillon 04 poudre jaune

Live time : 100 s Processing Time : P3
 XGT Dia. : 100 µm X-ray tube vol. : 30 kV
 Current : 0.500 mA
 X-ray Filter : Nonexistence Cell : Nonexistence

Quant. Corr. : Standard-less

Elem.	Line	Mass [%]	2sigma [%]	Atomic [%]	Intensity [cps/mA]
22	Ti K	4.23	0.11	13.02	123.10
40	Zr K	12.22	0.27	19.75	181.22
51	Sb L	15.56	0.53	18.84	84.61
82	Pb L	68.00	0.51	48.40	1005.17

Résumé

Ce travail a pour objectif l'identification et la caractérisation de solution solide PZT pure et dopés près la frontière morpho tropique de phase de structure pérovskite. Cette étude se rapporte sur les séquences de réactions de formation de la solution solide PZT ainsi que les propriétés physico-chimiques pour évaluer son efficacité piézoélectrique en présence des dopants Ca et Sb.

En préambule à cette étude nous avons rappelé quelques notions de base relative à la piézoélectricité et la ferroélectricité de ces matériaux. Une partie sur les céramiques piézoélectriques de Zircono-Titane de Plomb notée (PZT) de structure pérovskite en particulier, ainsi, qu'un aperçu sur le dernier développement en ce qui concerne les caractérisations du comportement diélectriques, piézo-électriques et mécaniques de ces matériaux. Nous poursuivons une étude fondamentale du mélange PbO_2 , TiO_2 et ZrO_2 cherchant à déterminer d'abord leurs températures de formation et à caractériser leur phase.

La synthèse de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$, constitue l'objectif du troisième chapitre, nous avons mené une étude systématique du système ternaire : $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ cherchant à déterminer d'abord la cinétique de formation de la solution solide PZT, la température de formation et caractériser les phases existantes à l'aide de la méthode de diffraction des rayons X et déterminer la frontière morpho tropique de phase (FMP) avec $x= 0, 1, 2, 3, 4$ et 5% de Ca^{+2} .

Par la suite, nous a permis d'élaborer et de caractériser des nouveaux matériaux piézoélectriques par leurs propriétés physiques tels que la densité, porosité ainsi l'étude de différents coefficients diélectriques en fonction de la température et la composition. En fait, l'augmentation de la température implique l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques et par conséquent une diminution de la résistivité.

L'effet des oxydes dopants sur la densité, la porosité et sur les de solution solide PZT-CaSb a été étudié. Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimensions des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

Mots Clés: PZT/ Structure pérovskite / Propriétés diélectriques/ Diffraction des rayons X sur poudre /Frontière morphotrope de phase (F.M.P) /densité/ Porosité

ABSTRACT

The purpose of this work is to identify and characterize doped PZT solid solution near the morphotropic phase boundary (FMB) of the perovskite structure. This study is focused on the sequence of formation reactions of PZT solid solutions and their physicochemical properties by evaluation of their piezoelectric efficiency in the presence of the dopants such as Ca and Sb.

To introduce our investigation, we started with a remainder of some basic concepts related to piezoelectricity and ferroelectricity phenomena. Piezoelectric ceramics of Lead Titanate Zirconate (called PZT) with a perovskite structure, in particular, have been discussed with a brief survey on recent advances in the field of characterization of dielectric, piezoelectric and mechanical behavior of ceramics.

The next part of our work was devoted to the formation and characterization of the mixture of PbO_2 , TiO_2 and ZrO_2 .

The third chapter is concerned with the synthesis of the solid solution $\text{Ca}_x \text{Pb}_{1-x}[(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75} \text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$. We obtained different compounds of this solid solution as novel piezoelectric materials with interesting physical properties, such as density, porosity. We investigated the dependence of dielectric coefficients, piezoelectric and mechanical properties in function of temperature, frequency and composition. The increase of temperature implied an increase in dielectric constant and dielectric loss and consequently a decrease in electric resistivity, planar coupling coefficient, piezoelectric voltage factor, mechanical quality factor, and Young's modulus.

To finalize our study, we systematically investigated the solid solution $\text{Pb}_{1-x} \text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75} \text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary with $z = 0, 1, 2, 3, 4, 5\%$ in order to evaluate its piezoelectric efficiency.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تحديد و وصف المحلول الصلب PZT نقي و منشط قرب من الحدود المورفوتروبية للطور دو بنية البيروفسكيت. تتمحور هذه الدراسة حول سلاسل التفاعلات لتكوين المحلول الصلب PZT والخصائص الفيزيائية و الكيميائية لتقييم فعاليته الكهروضغطية في وجود المنشطات CaCO_3 et Sb_2O_3 .

تمهيدا لهذه الدراسة ذكرنا ببعض المفاهيم الأساسية حول الكهرباء الصغطية و الفيروكهرباء لهذه المواد. جزء حول السيراميك الكهروضغطي الزيركونوتيتانات الرصاص يرمز له (PZT) دو بنية البيروفسكيت على وجه الخصوص، و لمحة خصائص السلوك العازل، الكهروضغطي و الميكانيكي لهذه المواد. نتابع بدراسة أساسية للخليط PbO_2 ، TiO_2 و ZrO_2 للبحث عن تحديد أولا درجات الحرارة التي تسمح بتكوينهم و تحديد الأطوار الخاصة بهم.

التوظيف حل الصلبة $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ لل، هو الهدف من الفصل الثالث، مكننتنا من تطوير و توصيف المواد كهروضغطية رواية ممتلكاتهم المادية، مثل الكثافة، المسامية، ودراسة معاملات مختلفة عازلة، وظيفة كهروضغطية و الميكانيكية من التردد ودرجة الحرارة و التكوين. في الواقع، و زيادة درجة الحرارة زيادة الخسائر عازلة ثابتة و عازلة، وبالتالي انخفاضاً عن المقاومة، عامل كهروضغطية اقتران مستو معامل، والجهد، عامل النوعية و الميكانيكية معامل يونج..

ثم أجرينا دراسة منهجية حول النظام الرباعي $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ قريبة من الحد المورفوتروبي للطور (FMP) مع $z = 0, 2, 3, 4$ و 5 % من أجل تحديد مختلف التحاليل الفيزيائية و الكيميائية لتقييم فعاليته الكهروضغطية .

قمنا بدراسة الأكسيدات المنشطة على الكثافة، المسامية و على المحلول الصلب $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$.

نلاحظ أن شكل منحى المسامية هو عكس منحى الكثافة. زيادة الكثافة تؤدي إلى انخفاض في عدد و أبعاد المسامات، اذن حجم فتحة الشبكة يصغر و نتيجة لذلك تصبح البنية أكثر تماسكا.

يزداد كل من الثابت العازل، عامل الجودة الميكانيكية و عامل التجميع الكهروميكانيكي مع وجود المنشطات. هذا راجع إلى non stoichiométrie للمادة بعد التنشيط الذي يولد ظهور مواقع خاوية (بالرصاص أو الأكسجين). تزيد هذه المواقع الخاوية في عدد الشحنات في المواد.

الكلمات المفتاحية: PZT / بنية البيروفسكيت/ IR/ RX // الكثافة/ المسامية/ الخصائص العازلة/ الخصائص الكهروضغطية/ الخصائص الميكانيكية