

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Présentée par :

**BENSEGHIR Sabrina**

Thème :

**Elaboration, caractérisation et études des propriétés électriques  
de céramiques dans le système :**

**$Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/x} Sb_{2/3})_{0.08}] O_3$**

Soutenue publiquement le: 26/ 06/ 2022

Devant le jury composé de :

Mme. CHAOUCH Noura	Maitre de conférences	U.K.M Ouargla	Présidente
Mr. KAHOU L Fares	Professeur	U.M.B M'Sila	Rapporteur
Mr. HENNI Abdallah	Maitre de conférences	U.K.M Ouargla	Examinateur
Mme. BENABDESSELAM Soulef	Maitre de conférences	U.K.M Ouargla	Examinatrice
Mr. CHEBLI Derradji	Professeur	U.F.A Sétif	Examinateur
Mr. BOUGUETTOUCHA Abdallah	Professeur	U.F.A Sétif	Examinateur

**À mes deux familles je dédie ce travail.**

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité des Systèmes de l'Université de Ouargla, sous la direction scientifique du Professeur **ZERROUKI Djamal** à qui je témoigne ma sincère et profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **KAHOUL Fares**, Professeur à l'université de M'Sila , pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard, son écoute , ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie vivement les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail.

Je n'oublie pas non plus les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à mes parents, à ma famille et à mon mari qui m'ont soutenue pendant cette période.

## Abstract

Ceramics in PYBZT-PMS system with formula  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  (where  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  and  $0.00625$ ) were prepared by the conventional solid state sintering at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h in air. The evolution of microstructure and corresponding electrical properties of PYBZT-PMS samples were systematically studied.

Phase transition from rhombohedral to tetragonal structure was identified by Raman spectra and XRD results, and the coexistence of two phases (morphotropic phase boundary MPB) was observed near the composition range from  $x=0.0025$  to  $0.005$ . X-ray diffraction analysis revealed that a pure perovskite structure could be maintained for studied compositions. Scanning electron micrographs of the samples show uniform distribution of grain and grain boundaries. The optimum electrical properties of PYBZT-PMS such as dielectric constant  $\epsilon_r=1119.397$ , dielectric loss  $\tan\delta=0.01535$ , Curie temperature  $T_c=390\text{ }^\circ\text{C}$ , bulk density  $\rho=7.82\text{ g/cm}^3$ , electrical conductivity  $\sigma=0.709\text{ (Mohm.m)}^{-1}$ , mechanical quality factor  $Q_m=525.232$ , electromechanical coupling factor  $K_p=0.639$ , piezoelectric charge constant  $d_{31}=68.698\times 10^{-12}\text{ C/N}$ , piezoelectric voltage constant  $g_{31}=11.349\times 10^{-3}\text{ m.V/N}$  and Young modulus  $Y=11.058\times 10^{10}\text{ N/m}^2$  were obtained at  $x=0.00375$ .

**Keywords:** Ceramics; MPB; dielectric constant  $\epsilon_r$ ; electromechanical coupling factor  $K_p$ ; mechanical quality factor  $Q_m$ ; dielectric loss  $\tan\delta$ ; MPB; Additives; DRX; SEM; RAMAN.

## Résumé

Le système des céramiques PYBZT-PMS de formule  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  (où  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ ) a été préparé par le frittage conventionnel à l'état solide à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h dans l'air. L'évolution de la microstructure et des propriétés électriques des échantillons PYBZT-PMS a été systématiquement étudiée. La transition de phase de la structure rhomboédrique à la structure tétragonale a été identifiée par les spectres Raman et les résultats XRD et la coexistence de deux phases (frontière morphotropique de phase FMP) a été observée dans l'étendue de composition de  $x=0,0025$  à  $0,005$ . L'analyse par diffraction des rayons X a révélée qu'une structure pérovskite pure pouvait être maintenue pour les compositions étudiées. Les micrographies électroniques à balayage MEB des échantillons montrent une distribution uniforme des grains et des joints de grains. Les propriétés électriques optimales du PYBZT-PMS telles que la constante diélectrique  $\epsilon_r=1119.397$ , la perte diélectrique  $\tan\delta=0.01535$ , la température de Curie  $T_c=390\text{ }^\circ\text{C}$ , la densité apparente  $\rho=7.82\text{ g/cm}^3$ , la conductivité électrique  $\sigma=0.709\text{ (Mohm.m)}^{-1}$ , facteur de qualité mécanique  $Q_m=525.232$ , facteur de couplage électromécanique  $K_p=0,639$ , constante de charge piézoélectrique  $d_{31}=68.698\times 10^{-12}\text{ C/N}$ , constante de tension piézoélectrique  $g_{31}=11.349\times 10^{-3}\text{ mV/N}$  et module de Young  $Y=11.058\times 10^{10}\text{ N/m}^2$  ont été obtenus à la composition où  $x=0.00375$ .

**Mots clés:** Céramiques; MPB; la constante diélectrique  $\epsilon_r$ ; facteur de couplage électromécanique  $K_p$ ; facteur de qualité mécanique  $Q_m$ ; la perte diélectrique  $\tan\delta$ ; Aditives; DRX; SEM; RAMAN.

## الملخص

تم تحضير نظام جديد من السيراميك PYBZT-PMS ذو الصيغة  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  (حيث  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005, 0.00625$ ) بواسطة تلييد الحالة الصلبة التقليدي عند 1200 درجة مئوية لمدة ساعتين في الهواء. تمت دراسة تطور البنية المجهرية والخصائص الكهربائية المقابلة لعينات PYBZT-PMS بشكل منهجي. تم تحديد انتقال الطور من هيكل معيني السطوح إلى هيكل رباعي الزوايا بواسطة أطيف رامان ونتائج حيود الأشعة السينية، ولوحظ تعايش بين مرحلتين (حدود الطور الشكلي MPB) بالقرب من نطاق التكوين من  $x=0.0025$  إلى  $0.005$ . كشف تحليل حيود الأشعة السينية أنه يمكن الحفاظ على بنية بيروفسكيتية نقية للتركيبات المدروسة. تُظهر الصور المجهرية الإلكترونية المسوحة للعينات توزيعًا موحدًا لحدود الحبوب والحبوب. تم الحصول على الخصائص الكهربائية المثلى لـ PYBZT-PMS مثل ثابت العزل الكهربائي  $\epsilon_r=1119.397$ ، معامل الضياع الكهربائي  $\tan\delta=0.01535$ ، درجة حرارة كوري  $T_c=390\text{ }^\circ\text{C}$ ، الكثافة الظاهرية  $\rho=7.82\text{ g/cm}^3$ ، التوصيل الكهربائي  $\sigma=0.709\text{ (Mohm.m)}^{-1}$ ، عامل الجودة الميكانيكية  $Q_m=525.232$ ، عامل الاقتران الكهروميكانيكي  $K_p=0,639$ ، ثابت الشحنة البيزوالكترية  $d_{31}=68.698 \times 10^{-12}\text{ C/N}$ ، ثابت الجهد البيزوالكترية  $g_{31}=11.349 \times 10^{-3}\text{ mV/N}$ ، ومعامل يونغ  $Y=11.058 \times 10^{10}\text{ N/m}^2$  للتركيبة التي توافق قيمة  $x=0.00375$ .

**الكلمات المفتاحية:** السيراميك؛ حدود الطور الشكلي MPB؛ ثابت العزل الكهربائي  $\epsilon_r$ ؛ عامل الاقتران الكهروميكانيكي  $K_p$ ؛ عامل الجودة الميكانيكية  $Q_m$ ؛ معامل الضياع الكهربائي  $\tan\delta$ ؛ إضافات؛ DRX؛ SEM؛ RAMAN.

# Sommaire

## *Liste des figures*

## *Liste des tableaux*

<b>Introduction générale</b>	1
Références bibliographiques	4

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

1-la piézoélectricité	8
1-1- Symétrie et piézoélectricité	9
1-2- La pyroélectricité	10
1-3- La ferroélectricité	10
1-4- Cycle d'hystérésis	12
1-4-1- Différents types de polarisation	13
a-Polarisation par charges d'espace ( $P_c$ )	14
b- Polarisation par dipôles ( $P_d$ )	14
c- Polarisation atomique ou ionique ( $P_a$ )	15
d- Polarisation électronique ( $P_e$ )	15
1-5-Coefficients piézoélectriques	15
1-5-1- La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$	16
1-5-2- La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$	16
1-5-3 Coefficient de couplage électromécanique $K$	17
1-5-4- Coefficient de surtension mécanique $Q_m$	17
2- Applications des matériaux piézoélectriques	18
3- Vieillissement	18
4- La diélectricité	19
4-1- Propriétés diélectriques	19
a-Rigidité diélectrique	19
b-La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique	20
c-La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )	20
d- L'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ )	21
5- L'élasticité	21
6- Température de Curie	21
7- Transition de phase	22

8- Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)	23
8-1-Description de la structure pérovskite PZT	24
8-2- Condition de stabilité de la structure pérovskite	25
a- Facteur de Tolérance ta-Facteur de Goldschmidt	25
b-Électronégativité	26
8-3- Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb (Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub>	26
9- Classification des dopants	28
9-1- Dopants isovalents	29
9-2- Dopants accepteurs	29
9-3- Dopants donneurs	29
Références bibliographiques	30

## **Chapitre II : Techniques de synthèse et Méthodes de caractérisation**

1- Introduction	34
2- La méthode céramique	34
3- Procédure expérimentale	35
3-1-Produits de départ	35
3-2- Elaboration	36
3-2-1- Préparation de la céramique	36
3-2-1-1 Préparation des poudres	37
3-2-1-2- Mise en forme	38
3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés	39
4- Caractérisation morphologique des céramiques	42
4-1- La densité (d)	42
4-2- La porosité (p)	43
4-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
5- Caractérisation structurale	44
5-1- La spectroscopie Raman	44
5-2- La diffraction des Rayons X	46
5-2-1- Diffractomètre à poudre	46
6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques	47
6-1- Les mesures diélectriques	47
6-1-1- Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )	48
6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre	48
6-1-2- Mesure du facteur de dissipation ( $\text{tg}\delta$ )	49
6-1-3- Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité	51

6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	52
6-2- Les mesures piézoélectriques	52
6-2-1- la polarisation	52
6-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance – antirésonance	53
7- Conclusion	57
Références bibliographiques	58

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

1- Introduction	63
2- Compositions choisies pour l'étude	63
3- Etude morphologique et microstructurale des céramiques PYBZT-PMS	64
3-1-La densité	64
3-2- La porosité	66
3-3- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	67
4- Caractérisation structurale des céramiques PYBZT-PMS	69
4-1- Analyse par diffraction de rayons X	69
4-2- Paramètres de maille des céramiques PYBZT-PMS	72
4-3- La spectroscopie Raman des céramiques PYBZT-PMS	74
5- Propriétés diélectriques des céramiques PYBZT-PMS	76
5-1- Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )	77
5-1-1- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température	77
5-1-2- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la teneur en x	78
5-1-3- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	79
5-1-4- Evolution de la température de Curie en fonction de la teneur x	80
5-2- Les pertes diélectriques ( $\text{tg}\delta$ )	81
5-2-1- Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température	81
5-2-2- Evolution des pertes diélectriques en fonction de la teneur en x	82
5-2-3- Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence	83
5-3- Conductivité ( $\sigma$ ) et résistivité ( $\rho$ ) électrique	84
5-3-1- Evolution de la conductivité en fonction de la température	84
5-3-2- Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en x	85
5-3-3- Evolution de la résistivité en fonction de la température et de la teneur en x	86
6- Propriétés piézoélectriques des céramiques PYBZT-PMS	88
6-1- Facteur de couplage électromécanique planaire (KP)	88
6-1-1- Evolution de KP en fonction de la température	88

6-1-2-Evolution de KP en fonction de la teneur en x	89
6-2-Facteur de qualité mécanique (Qm)	89
6-2-1-Evolution de Qm en fonction de la température	89
6-2-2-Evolution de Qm en fonction de la teneur en x	91
6-3-Module d'Young (Y)	92
6-3-1-Evolution du module d'Young en fonction de la température	92
6-3-2-Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en x	93
6-4-Coefficient piézoélectrique de charge ( $d_{31}$ )	94
6-4-1- Evolution de $d_{31}$ en fonction de la teneur en x	94
6-5-Coefficient piézoélectrique de tension ( $g_{31}$ )	95
6-5-1-Evolution de $g_{31}$ en fonction de la teneur en x	95
7- Conclusion	96
Références bibliographiques	98

<b>Conclusion générale</b>	<b>104</b>
----------------------------	------------

# Liste des figures

Fig I.1 : Représentation de l'effet direct et inverse	8
Fig I.2 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	9
Fig I.3 : Organigramme des classes cristallines	10
Fig I.4: Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire	11
Fig I.5 : Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe	11
Fig I.6 : Représentation schématique des orientations possibles des vecteurs de polarisation de la phase (a) quadratique, (b) rhomboédrique et (c) orthorhombique	12
Fig I.7 : Évolution de la polarisation du matériau et cycle d'hystérésis correspondant	13
Fig I.8 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque	17
Fig I.9: Transition de phase de type displacif dans BaTiO <sub>3</sub> de structure pérovskite	22
Fig I.10: Maille pérovskite cubique du PZT	24
Fig I.11: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite ABO <sub>3</sub>	24
Fig I. 12 : Une des représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique	26
Fig I. 13 : Diagramme de phase du Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub>	27
Fig I. 14 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti	28
Fig I.15: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	28
Fig II. 1 : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT	37
Fig II.2 : Schéma du pressage axial	39
Fig II. 3 : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges.	41
Fig II. 4 : Dispositif de frittage	42
Fig II.5: Schéma de principe du fonctionnement de MEB	44
Fig II. 6.: Principe de fonctionnement du spectromètre Raman. F symbolise les fentes et R les réseaux holographiques.	45
Fig II. 7 : Principe du diffractomètre à poudre	47
Fig II.8 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.	48
Fig II.9 : Angle de perte diélectrique	50
Fig II.10 : Schéma équivalent d'un condensateur	50

Fig II.11 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.	52
Fig II.12 : Schéma représentant le processus de polarisation	53
Fig II.13 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance	54
Fig II.14 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique	54
Fig III.1: Evolution de la densité (a) et de la densité relative (b) en fonction de x et de la température de frittage des céramiques PYBZT-PMS	65
Fig III.2 : Evolution de la porosité en fonction de x et de la température de frittage des céramiques PYBZT-PMS.	66
Fig III.3 : Les micrographies des céramiques PYBZT-PMS (a) 0, (b) 0.00125, (c) 0.0025, (d) 0,00375, (e) 0,005, (f) 0,00625.	68
Fig III. 4 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).	69
Fig III.5 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).	70
Fig III.6: Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1150 °C.	71
Fig III.7: Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C	72
Fig III.8 : Évolution des paramètres de maille (aT, cT et aR) et du rapport de distorsion (cT/aT) en fonction x des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C	73
Fig III.9 : Les spectres Raman des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C et analysés à température ambiante	75
Fig III.10 : Variations thermiques de la permittivité diélectriques $\epsilon_r$ à 1kHz pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C (x=0, 0.00125, 0.0025, 0,00375, 0,005, 0,00625)	78
Fig III.11 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la teneur en x des céramiques PYBZT-PMS	79
Fig III.12 : Evolution de la constante diélectrique des échantillons en céramique PYBZT-PMS en fonction de la fréquence mesurée à température ambiante	80
Fig III.13 : Variation de la température de Curie ( $T_c$ ) en fonction de la teneur en x pour l'ensemble des échantillons en céramique PYBZT-PMS frittés à 1200 °C.	81
Fig III.14 : Variations thermiques du facteur de dissipation $\text{tg}\delta$ à 1kHz pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C (x=0, 0.00125, 0.0025, 0,00375, 0,005, 0,00625)	82
Fig III.15 : Variation de $\text{tg}\delta$ des céramiques PYBZT-PMS en fonction de x mesuré à 1 kHz et à température ambiante	83
Fig III.16 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques des céramiques PYBZT-PMS	84

en fonction de la fréquence mesurée à température ambiante	
Fig III.17 : Dépendance de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de la température des céramiques PYBZT-PMS mesurée à 1 kHz	85
Fig III.18 : Variation de la conductivité électrique des céramiques PYBZT-PMS en fonction de la teneur en x à température ambiante	86
Fig III.19 : Evolution de la résistivité ( $\rho$ ) avec : (a) la température, (b) la teneur en x mesurée à 1 kHz pour les compositions en céramique PYBZT-PMS	87
Fig III.20 : Dépendance à la température du facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$ de la céramique PYBZT-PMS avec différentes teneurs en x	88
Fig III.21 : Evolution de $K_p$ en fonction de la teneur en x de la céramique PYBZT-PMS	89
Fig III.22: Variation du facteur de qualité mécanique $Q_m$ en fonction de la température pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C	90
Fig III.23: Evolution de $Q_m$ des céramiques $Pb_{1-x}Y_x/2Bi_x/2[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$ avec différentes teneurs en x mesuré à température ambiante	92
Fig III.24 : Evolution du module d'Young Y en fonction de la température pour tous les échantillons en céramique PYBZT-PMS frittés à 1200 °C	93
Fig III.25 : Variation de Y en fonction de la teneur en x des céramiques PYBZT-PMS	94
Fig III.26 : Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ mesuré à la température ambiante des différentes compositions en céramique	95
Fig III.27 : Variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ pour les céramiques PYBZT-PMS, en fonction de différentes compositions de Y et Bi	96

## *Liste des tableaux*

Tableau I.1 : Les différents types de polarisation	14
Tableau I.2. Applications des matériaux piézoélectriques	18
Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses	35
Tableau III.1 : Formule chimique et désignation des compositions choisis	64
Tableau III.2 : Récapitulatif des valeurs de la densité expérimentale, densité relative et de la porosité des différents échantillons frittés à 1200 °C	67
Tableau III.3 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.	70

# Introduction générale

Les matériaux piézoélectriques de structure pérovskite  $ABO_3$ , peuvent être définis comme étant des matériaux capables de transformer une énergie électrique en énergie mécanique (et vice versa). Ces matériaux pérovskite  $ABO_3$  présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple et de la possibilité de modifier leurs propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques ou par formation de solutions solides avec d'autres compositions. De plus, ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [1–3]. Ces propriétés font que ces matériaux sont très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, etc.

Les  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) sont actuellement les matériaux piézoélectriques les plus performants. Ils sont incorporés dans beaucoup d'équipements électriques et électroniques tels que les transducteurs ultrasonores pour l'imagerie médicale ou des contrôles non destructifs (CND), le sonar et les capteurs de pression en raison de leurs larges gammes de propriétés piézoélectriques. Ces matériaux sont aussi bien utilisés dans les voitures, où des injecteurs piézoélectriques permettent de réguler la consommation, dans les téléphones portables où les écrans tactiles et les filtres hyperfréquences font appels aux matériaux piézo et ferroélectriques en passant par les systèmes de stockage numériques, faisant appel à des mémoires ferroélectriques non volatiles (FERAM, EEPROM).

Le système  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  et ses solutions solides modifiées sont connus pour présenter d'excellentes propriétés diélectriques et piézoélectriques à la frontière morphotropique de phase (FMP) à laquelle coexistent les phases tétragonale et rhomboédrique [4–21]. Au voisinage de la région FMP, les six états de domaine de la structure tétragonale (domaines de  $90^\circ$  et  $180^\circ$ ) coexistent avec les huit états de domaine du rhomboèdre (domaines de  $71^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $180^\circ$ ). Il en résulte 14 directions disponibles possibles de polarisation spontanée. Les séries en céramique PZT près du FMP présentent des propriétés diélectriques et piézoélectriques exceptionnelles, un excellent coefficient de couplage électromécanique ( $K_p$ ) et de facteur de qualité mécanique ( $Q_m$ ), des stabilités de température et de temps, ce

qui a établi le PZT comme une grande fonction électronique dans la science des matériaux moderne de composites électroniques [22].

Les propriétés physiques des céramiques PZT peuvent être modifiées par dopage du site A (Pb) et du site B (Zr/Ti). En introduisant divers dopants ou en ajoutant d'autres composants au PZT, les propriétés piézoélectriques et diélectriques peuvent être adaptées dans une large mesure [23–27]. L'un des moyens d'améliorer les propriétés physiques du PZT consiste à ajouter des dopants donneurs/accepteurs qui contrôlent le comportement « dur » et « doux » [28–30]. La principale différence entre le comportement « dur » et « doux » du PZT provient du comportement de polarisation et de dépolarisation, de la mobilité des domaines et de la nature des dopants. Le PZT-dur est obtenu en dopant des dopants accepteurs tels que  $K^+$ ,  $Na^+$  (pour le site A) et  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  (pour le site B), ce qui réduit la mobilité des domaines [4]. Dans le cas du PZT-doux, des dopants donneurs tels que  $La^{3+}$ ,  $W^{6+}$  (pour le site A) et  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  (pour le site B) sont ajoutés, ce qui augmente la mobilité des domaines et facilite la polarisation [31].

Il est bien connu que les propriétés piézoélectriques des électro-céramiques dépendent de nombreux facteurs, tels que la composition de la céramique, les techniques et procédés de traitement et d'élaboration, la taille des grains [32, 33], les conditions de polarisation [34–36], etc. L'effet de la microstructure sur les propriétés électriques de l'électro-céramique est également rapporté par de nombreux chercheurs [37, 38] des études montrent qu'au voisinage du FMP, différents matériaux céramiques ont des propriétés piézoélectriques exceptionnelles, qui peuvent être attribuées aux caractéristiques structurelles uniques de la coexistence de phases tétragonale et rhomboédrique avec les directions de polarisation spontanée disponibles les plus élevées [39].

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les effets de l'addition de Y et Bi sur la structure de phase, la morphologie, les propriétés piézoélectriques et diélectriques des céramiques  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  (nommé PYBZT-PMS, où  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ ) proche de la FMP, préparées par la méthode conventionnelle de frittage à l'état solide. La microstructure et les propriétés diélectriques et piézoélectriques dépendantes de la température et de la fréquence de ces matériaux en céramique ont été étudiées en détail.

Cette thèse s'articule en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous évoquons les données de la littérature concernant la diélectricité, la ferroélectricité et la piézoélectricité suivies d'une revue bibliographique sur les matériaux en plomb de structure pérovskite notamment les PZT.

Le deuxième chapitre revient sur le procédé de synthèse et il est consacré à la présentation des différentes techniques d'analyse indispensables à la caractérisation physico-chimique des matériaux élaborés.

Le troisième chapitre est focalisé sur les effets de la teneur en x, de la température et de la fréquence sur les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques et piézoélectriques dans la matrice PYBZT-PMS.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## Références bibliographiques

- [1] **C. M. Verber et al.**, *Formation of integrated optics components by multiphoton photorefractive processes*, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 272 (1977).
- [2] **M. Saidi**, *Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition  $[(Na_{0.535}K_{0.480})_{0.966}Li_{0.058}](Nb_{0.90}Ta_{0.10})O_3$* , Thèse doctorat, Université de Tizi-Ouzou (2017).
- [3] **F. Z. Fadil**, *Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines*, Thèse doctorat, Université de Fès Maroc (2012).
- [4] **A. J. Moulson et al.**, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nded. (Wiley, New York, 2003).
- [5] **P. Kour et al.**, *Electrical properties of calcium modified PZT (52/48) ceramics*, *Solid. State. Commun.*, 190, 33 (2014).
- [6] **R. Guo et al.**, *Origin of the high piezoelectric response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , *Phys. Rev. Lett.*, 84 (23), 5423 (2000).
- [7] **M. R. Soares et al.**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (3), 321 (2000).
- [8] **A. S. Bhalla et al.**, *Some comments on the morphotropic phase boundary and property diagrams in ferroelectric relaxor systems*, *Mater. Lett.*, 54 (4), 264 (2002).
- [9] **A. Boutarfaia**, *Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solutions: X-ray diffraction studies*, *Ceram. Int.*, 26 (6), 583 (2000).
- [10] **J. Joseph et al.**, *Structural investigations on  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  solid solutions using the X-ray Rietveld method*, *J. Mater., Sci.* 35 (6), 1571 (2000).
- [11] **M. Ahart et al.**, *Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics*, *Nature.*, 451 (7178), 545 (2008).
- [12] **A. G. Khachaturyan**, *Ferroelectric solid solutions with morphotropic boundary: rotational in stability of polarization, metastable coexistence of phases and nanodomain adaptive states*, *Philos. Mag.*, 90 (1–4), 37 (2010).
- [13] **S. P. Singh et al.**, *A study of phase coexistence and temperature dependent monoclinic to tetragonal phase transition in the multiferroic  $(1-x)Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3-xPbTiO_3$  ( $x=0.08$ )*, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (12), 122902 (2010).

- [14] **B. Noheda et al.**, *A monoclinic ferroelectric phase in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  solid solution*, *Appl. Phys. Lett.*, 74 (14), 2059 (1999).
- [15] **B. Noheda et al.**, *Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions*, *Phase. Transit.*, 79 (1–2), 5 (2006).
- [16] **B. Noheda et al.**, *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$* , *Phys. Rev. B.*, 61 (13), 8687 (2000).
- [17] **B. Noheda et al.**, *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , *Phys. Rev. B.*, 63 (1), 014103 (2000).
- [18] **V. Tiwari et al.**, *The effect of  $Li_2CO_3$  addition on the structural, dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics*, *Ceram. Int.*, 41 (2), 2774 (2015).
- [19] **Ragini et al.**, *Room temperature structure of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  around the morphotropic phase boundary region: a Rietveld study*, *J. Appl. Phys.*, 92 (6), 3266 (2002).
- [20] **B. V. Hiremath et al.**, *Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solutions: role of raw materials*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (11), 790 (1983).
- [21] **A. Kumar et al.**, *Dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties of lanthanum-modified PZTFN ceramics*, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 21 (10), 1019 (2014).
- [22] **F. Kahoul et al.**, *Dielectric, phase structure, microstructure, and dielectric properties of  $(1-x)Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3-xBa(W_{2/3}Mn_{1/3})O_3$  ceramics*, *Ferroelectrics.*, 572 (1), 229 (2021).
- [23] **A. Kumar et al.**, *Poling electric field dependent domain switching and piezoelectric properties of mechanically activated  $(Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.60}Ti_{0.40})O_3$  ceramics*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 26 (6), 3757 (2015).
- [24] **L. Yang et al.**, *Mechanism of grain growth and excellent polarization, dielectric relaxation of  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  modified PZT nano-films prepared by sol–gel technique*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 29 (21), 18011 (2018).
- [25] **S. Takahashi**, *Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics*, *Ferroelectrics.*, 41 (1), 143 (1982).
- [26] **Y. D. Hou et al.**, *Effect of  $MnO_2$  addition on the structure and electrical properties of  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}O_3$  ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (5), 847 (2004).
- [27] **Y. D. Hou et al.**, *Structure and electrical properties of PMZN-PZT quaternary ceramics for piezoelectric transformers*, *Sens. Actuator, A.*, 116 (3), 455 (2004).

- [28] **M. P. Zheng et al.**, *Effect of valence state and incorporation site of cobalt dopants on the microstructure and electrical properties of 0.2PZN–0.8PZT ceramics*, *Acta. Mater.*, 61 (5), 1489 (2013).
- [29] **M. I. Morozov and D. Damjanovic**, *Charge migration in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics and its relation to ageing, hardening and softening*, *J. Appl. Phys.*, 107 (3), 034106 (2010).
- [30] **N. Horchidan et al.**, *A comparative study of hard/soft PZT-based ceramic composites*, *Ceram. Int.*, 42 (7), 9125 (2016).
- [31] **V. S. Kathavate et al.**, *Role of domain configurations on the mechanistic modeling of indentation size effects (ISE) in nanohardness of hard and soft PZT piezoceramics*, *Int. J. Adv. Eng. Sci. Appl. Math.*, 13 (1), 63 (2021).
- [32] **V. D. Kugel and L. E. Cross**, *Behavior of soft piezoelectric ceramics under high sinusoidal electric fields*, *J. Appl. Phys.*, 84 (5), 2815 (1998).
- [33] **G. Viola et al.**, *Effect of grain size on domain structures, dielectric and thermal depoling of Nd-substituted bismuth titanate ceramics*, *Appl. Phys. Lett.*, 103 (18), 182903 (2013).
- [34] **T. M. Kamel et al.**, *Grain size effect on the poling of soft Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (4), 851 (2008).
- [35] **L. Zhang et al.**, *The effect of poling condition on the piezoelectric properties of 0.3PNN- 0.7PZT ceramics in the vicinity of MPB*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 23 (3), 688 (2012).
- [36] **A. Kumar et al.**, *Optimization of poling parameters of mechanically processed PLZT 8/60/40 ceramics based on dielectric and piezoelectric studies*, *Eur. Phys. J. B.*, 88 (11), 287 (2015).
- [37] **M. J. Hoffmann et al.**, *Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics*, *Acta. Mater.*, 49 (7), 1301 (2001).
- [38] **H. Liu et al.**, *Structure evolution and electrical properties of Y<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Zr<sub>0.07</sub>Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (7), 2076 (2014).
- [39] **A. Kumar et al.**, *Micro-structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of mechanically processed (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.60</sub>Ti<sub>0.40</sub>)O<sub>3</sub> ceramics*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 29 (16), 13483 (2018).

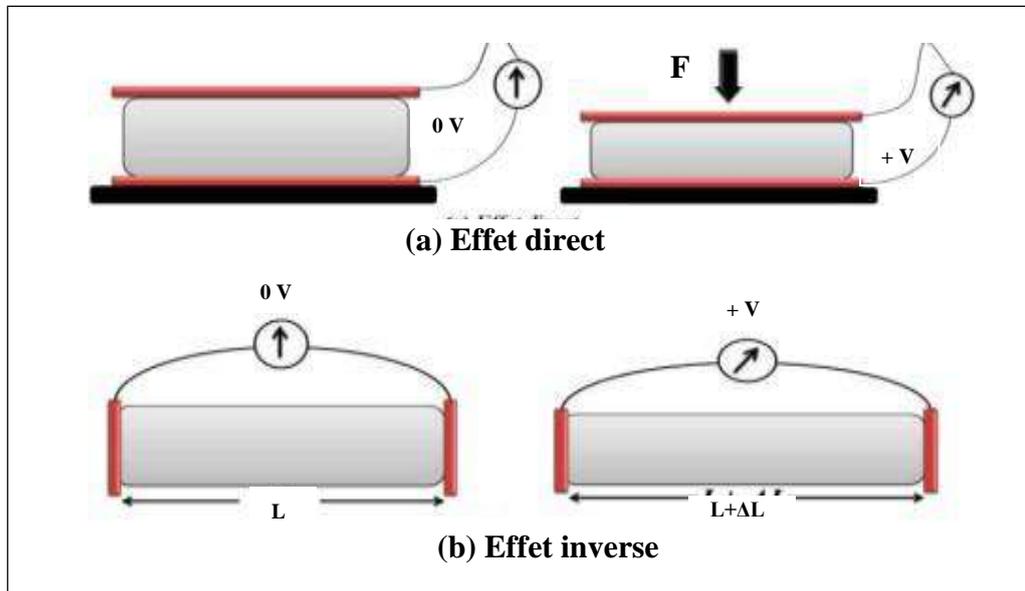
# **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

Le but de ce chapitre est de faire un état de l'art sur les principes fondamentaux de la piézoélectricité, la diélectricité, la ferroélectricité et les matériaux à structure pérovskite en particulier les PZT ainsi que leurs principales applications.

## 1-La piézoélectricité

La piézoélectricité est la capacité de certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) de pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique (et vice-versa). On distingue deux effets de la piézoélectricité : l'effet direct et l'effet inverse (Fig I.1).

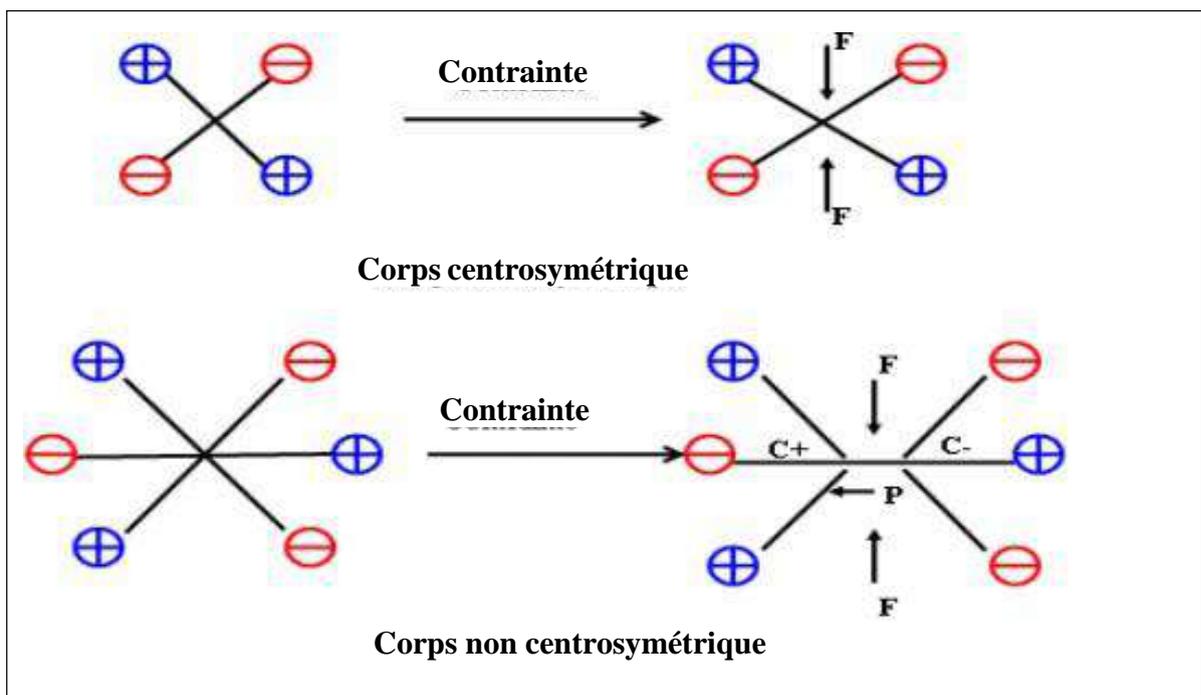
L'effet direct est le phénomène d'apparition de charges électriques lorsque l'on soumet un matériau à une contrainte mécanique. Tandis que, l'effet inverse correspond à l'apparition d'une déformation mécanique du matériau lorsque l'on applique un champ électrique. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880 [1]. Lippmann a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [2].



**Fig I.1:** Représentation de l'effet direct et inverse.

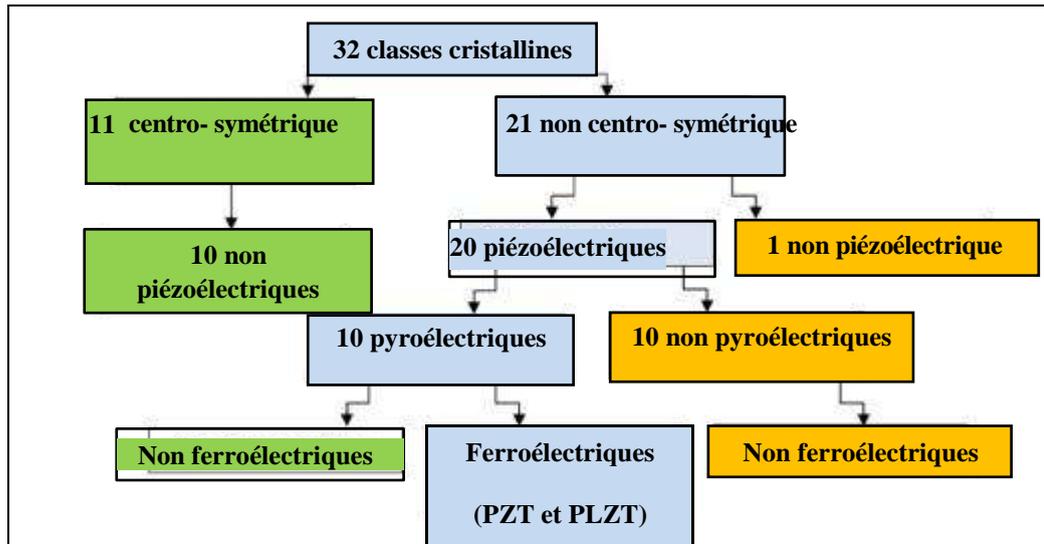
## 1-1-Symétrie et Piézoélectricité

A l'échelle de la maille cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille, résultante de la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives. L'origine de l'effet piézoélectrique est liée à la structure et à la symétrie cristalline des matériaux. En effet, pour qu'un cristal soit piézoélectrique, il doit être non Centrosymétrique ; c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas dans la maille (Fig I.2).



**Fig I.2:** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

Sur les 32 classes cristallines (Fig I.3), 21 sont dépourvues de centre de symétrie, parmi celles-ci 20 sont piézoélectriques. Dans ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en absence d'un champ extérieur et possèdent une polarisation naturelle selon au moins une direction; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Enfin, les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Ils ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus (chaque direction étant équiprobable).



**Fig I.3:** Organigramme des classes cristallines [3].

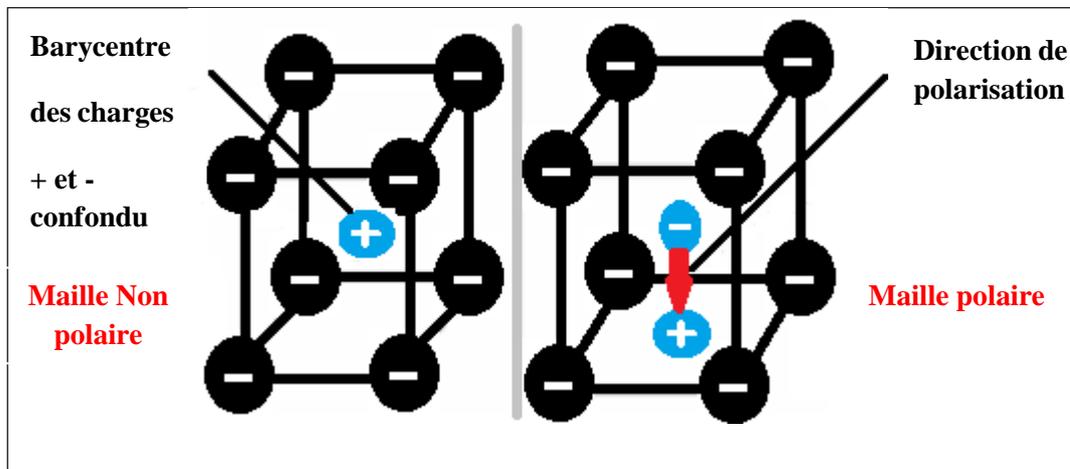
## 1-2- La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actives, qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température. Les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [4].

## 1-3- La ferroélectricité

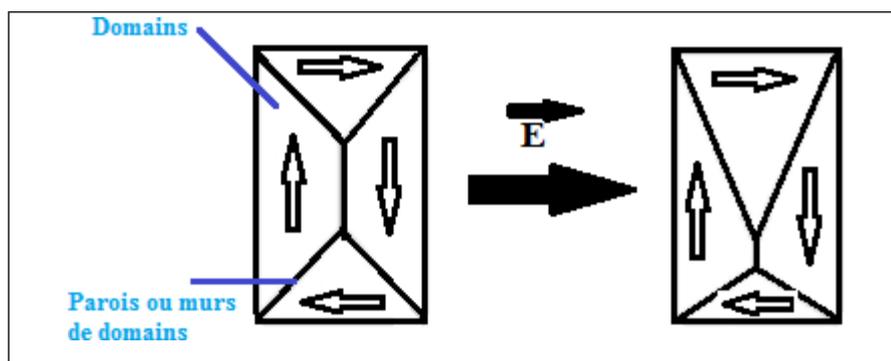
Une substance ferroélectrique est définie comme une substance pyroélectrique dans un intervalle de température donnée, c'est-à-dire qu'elle possède une polarisation spontanée et permanente en absence du champ électrique extérieur appliqué. De plus, la polarisation d'une telle substance peut être inversée sous l'action d'un champ électrique de sens opposé. L'inversion de polarisation sous champ peut être mise en évidence par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué, ce qui engendre un cycle d'hystérésis caractéristique des ferroélectriques [5]. L'existence de la polarisation dans ces matériaux est

liée à leur structure non centrosymétrique, c'est-à-dire à leur anisotropie et au fait que le barycentre de leurs charges électriques positives et négatives n'est pas confondu. La figure (Fig I.4) schématise une maille « non polaire » et une maille « polaire ».



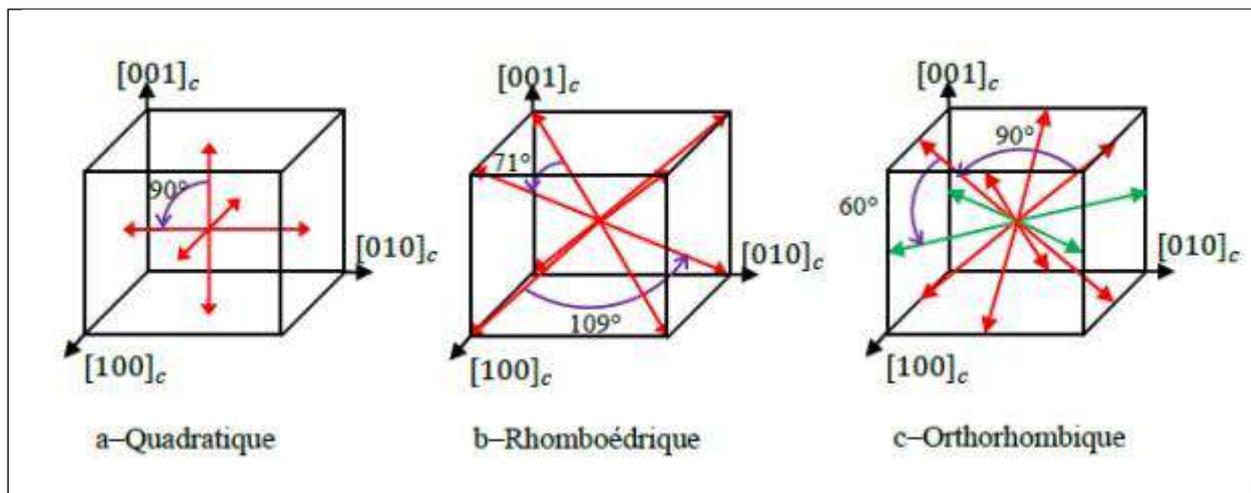
**Fig I.4:** Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire.

À l'échelle macroscopique, un matériau ferroélectrique est divisé en régions appelées « domaines » à l'intérieur desquels les dipôles électriques sont orientés de façon uniforme et homogène dans le même sens. A l'intérieur d'un grain ou d'un cristal, ces domaines sont séparés entre eux par des régions électriquement perturbées appelées « murs » ou « parois » de domaines [6]. Sous l'action d'un champ électrique externe, l'architecture des domaines évolue. La figure (Fig I.5), montre une représentation simplifiée de l'évolution de la forme et de la taille des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe.



**Fig I.5:** Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe.

La plupart des monocristaux tels que KNN et PZT ont des configurations de domaine en états polydomaines en absence de champ électrique extérieur. La configuration de domaine obtenue après application d'un champ électrique dépend beaucoup plus de l'orientation de celui-ci par rapport aux directions polaires. La figure (Fig I.6), montre les différentes orientations possibles des domaines cristallographiques pour la phase quadratique, rhomboédrique et orthorhombique respectivement. Le nombre de ces orientations de domaine permises augmente quand la symétrie de la structure baisse. Ainsi, la phase quadratique présente des domaines à  $90^\circ$  et  $180^\circ$ , la phase rhomboédrique à  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$  et la phase orthorhombique à  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  et  $180^\circ$ . Il existe 6, 8 et 12 directions possibles pour l'axe polaire pour ces différentes structures respectivement. Des études ont montré que le basculement des domaines à  $180^\circ$  se fait facilement et sans déformation structurale tandis que celui de  $71^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $109^\circ$  n'est que partiel et induit des déformations mécaniques au sein de la structure [7].

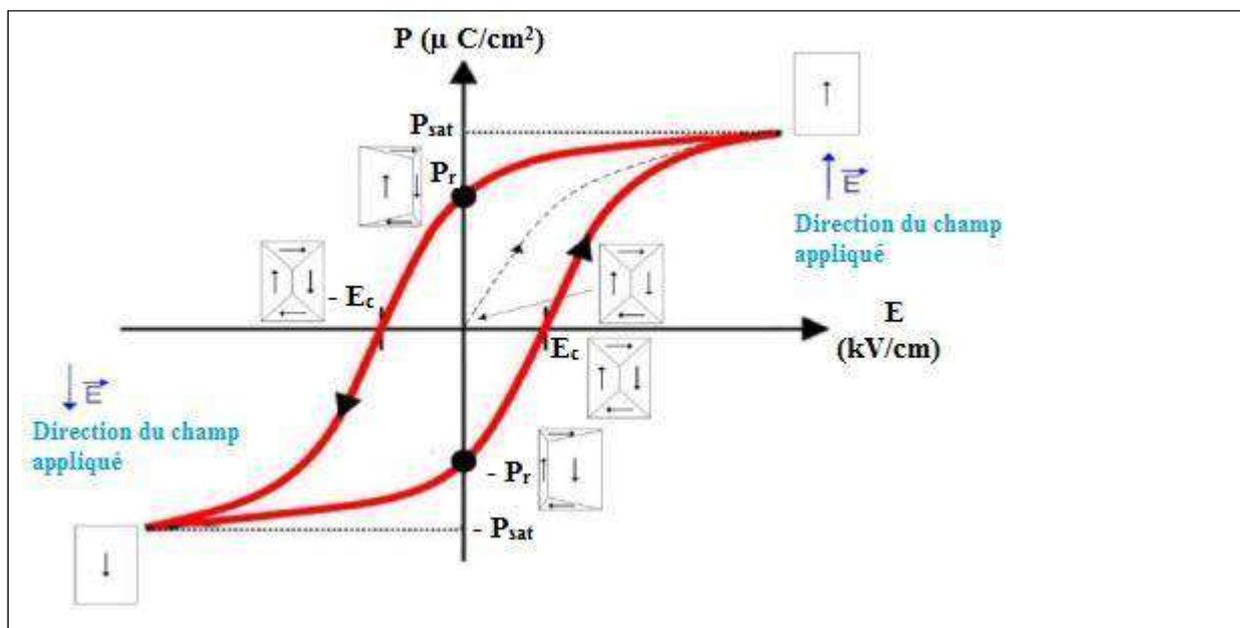


**Fig I.6:** Représentation schématique des orientations possibles des vecteurs de polarisation de la phase (a) quadratique, (b) rhomboédrique et (c) orthorhombique.

#### 1-4- Cycle d'hystérésis

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté par la figure (Fig I.7). Ce cycle représente la variation de la polarisation  $P$  en fonction du champ  $E$ . Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué; plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés

dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croit jusqu'à la saturation ( $P_s$ ). La polarisation  $P_s$  définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe OP, est la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue. Mais lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente ( $P_r$ ). La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $E$ , appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ coercitif ( $E_c$ ). Comme précédemment, Une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ  $E$  une fois de plus [8].



**Fig I.7:** Evolution de la polarisation du matériau et cycle d'hystérésis correspondant.

#### 1-4-1-Différents types de polarisation

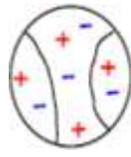
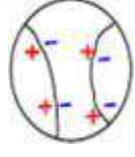
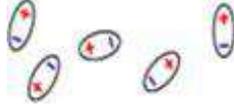
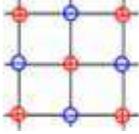
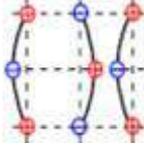
La notion de polarisation diélectrique a été introduite par Michaël Faraday en 1837 [9]. On distingue plusieurs types de polarisation (Tab I. 2) : électronique, atomique, dipolaire, et charges d'espace (polarisation inter faciale du type Maxwell - Wagner) ; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément, être spontanées ou induites. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_c + \mathbf{P}_d + \mathbf{P}_a + \mathbf{P}_e \quad \text{I. 1}$$

Où  $P_c$ ,  $P_d$ ,  $P_a$  et  $P_e$  représentent respectivement, la polarisation par charges d'espace, de dipôles, atomique (ou ionique) et électronique.

Dans le tableau ci-dessous, on donne les différentes contributions provoquant la polarisation dans un diélectrique.

**Tab I.1:** Les différents types de polarisation.

Type de polarisation	$E=0$	$E \neq 0$
<b>Interfaciale</b>	 Charges réparties de façon aléatoire	
<b>Dipolaire</b>	 Dipôle	
<b>Ionique</b>	 ● Ion + ● Ion -	
<b>Electronique</b>	 Noyau Orbitale S	

### a-La polarisation par charges d'espace $P_c$ (ou inter faciale)

Provient de la migration sous l'action d'un champ électrique, des charges résiduelles se trouvant dans les domaines macroscopiques du diélectrique. Ces charges sont dues aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin. Elles ont tendance à se concentrer aux interfaces des grains du matériau et au niveau des défauts.

### b-La polarisation dipolaire $P_d$

Qui n'existe que dans les milieux polaires, est liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents. Une molécule formée par plusieurs atomes de types différents possède parfois un moment dipolaire permanent spontané (existant même en

absence du champ) orienté de façon aléatoire. Cependant, en présence d'un champ, tous les moments des molécules du diélectrique tendent à s'aligner dans la direction et le sens du champ, ce qui donne lieu à une polarisation résultante, dite polarisation d'orientation.

### **c-La polarisation atomique (ou ionique) $P_a$**

Résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. Les ions étant relativement lourds, par rapport aux électrons, ce type de polarisation s'établit aux environ de  $10^{-13}$ s, donc plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion et de son environnement. La polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, crée des dipôles induits et disparaît avec la suppression du champ appliqué. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge, et présente dans la plupart des matériaux céramiques.

### **d-La polarisation électronique $P_e$**

Elle rend compte du déplacement des charges présentes dans chaque atome (électrons et noyaux) sous l'action d'un champ électrique. La polarisation électronique traduit en fait l'aptitude à la déformation du nuage électronique. Le centre de gravité des atomes ne coïncide plus avec celui qui existait sans la présence du champ.

## **1-5- 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.

### 1-5-1- La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$

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

❖ Effet direct (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{charge produite par une force d'unité}}{\text{déformation produite par un potentiel donné}} \quad (\text{C/N}) \quad \text{I.2}$$

❖ Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation produite par un effort donné}}{\text{charge produite par une force d'unité}} \quad (\text{m/V}) \quad \text{I.3}$$

### 1-5-2- La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$

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

❖ Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{gradient de potentiel causé par un effort donné}}{\text{charge produite par une force d'unité}} \quad (\text{V.m/N}) \quad \text{I.4}$$

❖ Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{contrainte produite par une densité de charge donnée}}{\text{charge produite par une force d'unité}} \quad (\text{m}^2/\text{C}) \quad \text{I.5}$$

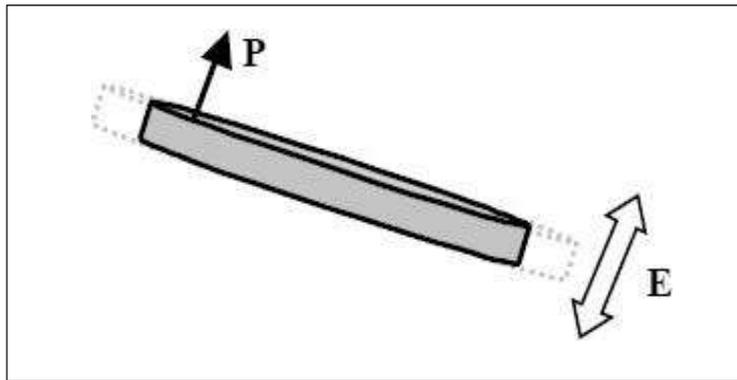
Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [10].

### 1-5-3- Coefficient de couplage électromécanique K

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique K. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [11] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie électrique}} \quad \text{I.6}$$

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration. Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence. Dans notre cas le mode de vibration est radial (Fig I.8) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont :  $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ .



**Fig I.8:** Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.

### 1-5-4- Coefficient de surtension mécanique $Q_m$

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

$$Q_m = \frac{\text{énergie emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad \text{I.7}$$

## 2- Applications 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 effets. Comme le montre le tableau I.2.

**Tableau I.2:** Applications des matériaux piézoélectriques.

<b>Applications basée sur l'effet piézoélectrique direct</b>	<b>Applications basée sur l'effet piézoélectrique inverse</b>	<b>Applications basée sur les deux effets</b>
<p><u>Générateurs d'impulsion haute tension</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Allumage des explosifs</li> <li>➤ Allumage des gaz</li> <li>➤ Briquets</li> </ul>	<p><u>Traducteurs ultrasonores de puissant</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Perçages et soudage</li> <li>➤ Ultrasonore</li> <li>➤ Projecteur Sonore</li> </ul>	<p><u>Traducteurs ultrasonores de faible puissance</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Contrôle destructif non</li> <li>➤ Diagnostique médical</li> <li>➤ Lignes à retard</li> </ul>
<p><u>Capteurs</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Microphones, hydrophones</li> <li>➤ Télécommandes, Accéléromètres</li> <li>➤ Jauges et dureté de contraintes</li> </ul>	<p><u>Dispositifs de positionnement</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique</li> <li>➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs</li> </ul>	<p><u>Filtres électromécanique</u></p> <p><u>Capteurs sonar</u></p>

## 3- Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers 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, ce qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

## **4- La diélectricité**

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [12].

### **4-1- propriétés diélectriques**

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [13-15] :

- ❖ rigidité diélectrique.
- ❖ résistivité.
- ❖ permittivité diélectrique et facteur de pertes.

#### **a-Rigidité diélectrique**

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive, ses propriétés d'isolation si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [16]. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue. La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

## **b-La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique**

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température...etc. La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [17].

## **c-La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )**

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique. En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [18]. La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon(S/d) \quad \text{I.8}$$

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

$$C_0 = \epsilon_0(S/d) \quad \text{I.9}$$

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

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad \text{I.10}$$

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique 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 :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''.$$

Où

$\epsilon_r'$  : la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique).

$\epsilon_r''$  : la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu.

#### **d- L'angle de perte (tgδ)**

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

### **5- L'élasticité**

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

$$Y = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \text{ (N/m)} \quad \text{I.11}$$

Le module de Young dépend de l'intensité des liaisons atomiques.

### **6- Température de Curie**

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie ( $T_C$ ), c'est la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [19, 20]. La température et la constante diélectrique dans plusieurs

matériaux ferroélectriques au-dessus de point de Curie sont gouvernées par la loi de Curie – Weiss :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad \text{I.12}$$

Où

$\epsilon$  : la permittivité diélectrique du matériau.

$\epsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide

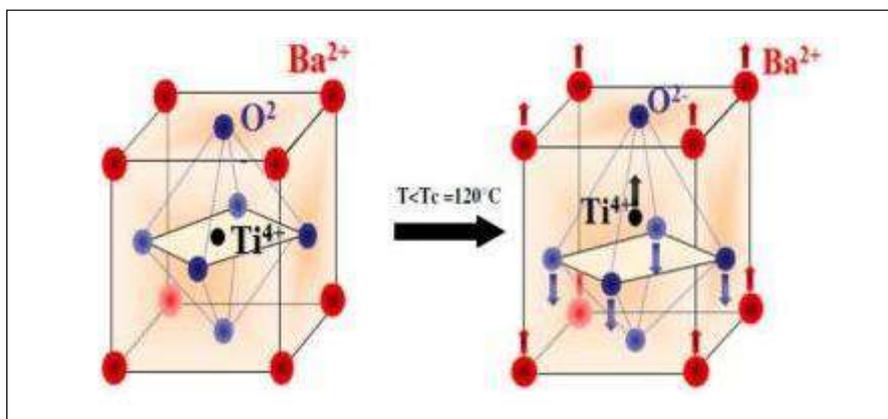
$C$  : la constante de Curie.

$T_0$  : est la température de Curie – Weiss.

La température de Curie – Weiss est souvent différente du point de Curie  $T_C$  (température pour laquelle  $\epsilon$  est maximale). Pour les transitions de premier ordre,  $T_0 < T_C$  alors que pour des transitions de second ordre :  $T_0 = T_C$  [21].

## 7- Transition de phase

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie  $T_C$ , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut-être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (Fig I.9).



**Fig I.9:** Transition de phase de type displacif dans BaTiO<sub>3</sub> de structure pérovskite.

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

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques [22] :

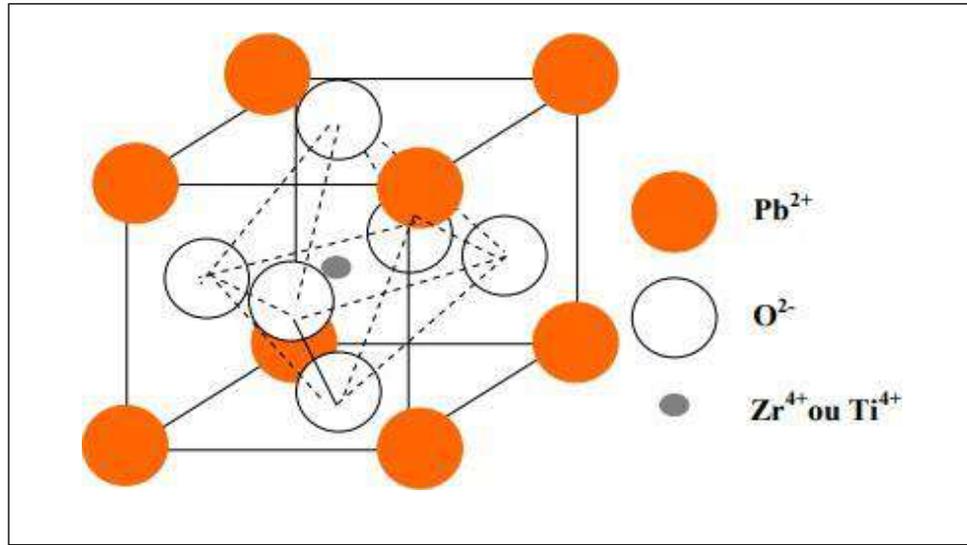
- Mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température).
- Mesures diélectriques (maximum de  $\epsilon_r$  en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de  $P_s$  au point de Curie).
- Diffraction des rayons X (discontinuité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

## **8- Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)**

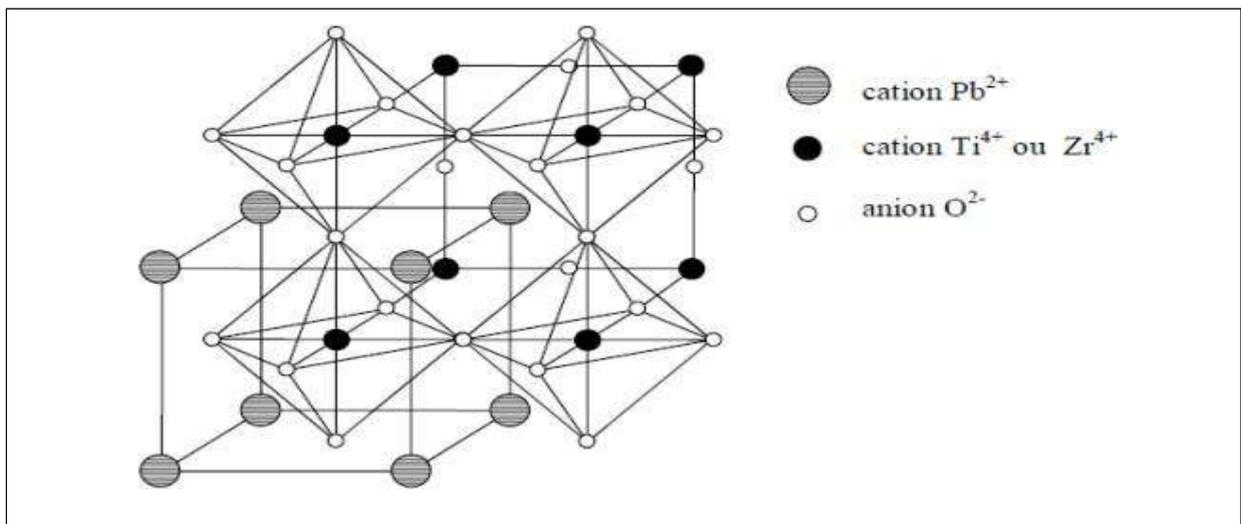
Les premiers matériaux piézoélectriques à base de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Ils sont utilisés en tant que capteurs, sonars et transducteurs en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques. Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  (ferroélectrique) et de  $PbZrO_3$  (antiferroélectrique) [23-25], le mélange est miscible en toutes proportions et possède des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques supérieures à celles des composés initiaux [26]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $PbZrO_3$  52 % /  $PbTiO_3$  48 %, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [27].

## 8-1- Description de la structure pérovskite PZT

La structure pérovskite  $ABO_3$  se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions  $O^{2-}$  sont en forme cubique face centré (Fig I.10). Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets, le cation A occupe la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaèdres (Fig I.11) [28-31].



**Fig I.10:** Maille pérovskite cubique du PZT.



**Fig I.11:** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite  $ABO_3$ .

## 8-2- Conditions de Stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs : facteur de tolérance et l'ionicté de la liaison anion-cation.

### a- Facteur de Tolérance -Facteur de Goldschmidt

La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable, ainsi que l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci- dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure (Fig I.12), le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du coté est  $r_B+r_O$  et celle de l'hypoténuse  $r_A+r_O$  (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

$$t = \frac{(r_B+r_O)}{\sqrt{2} (r_B+r_A)} \quad \mathbf{I.13}$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

D'après Poix [32], la structure n'est stable que pour  $0.8 \leq t \leq 1.08$ . Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

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

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

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

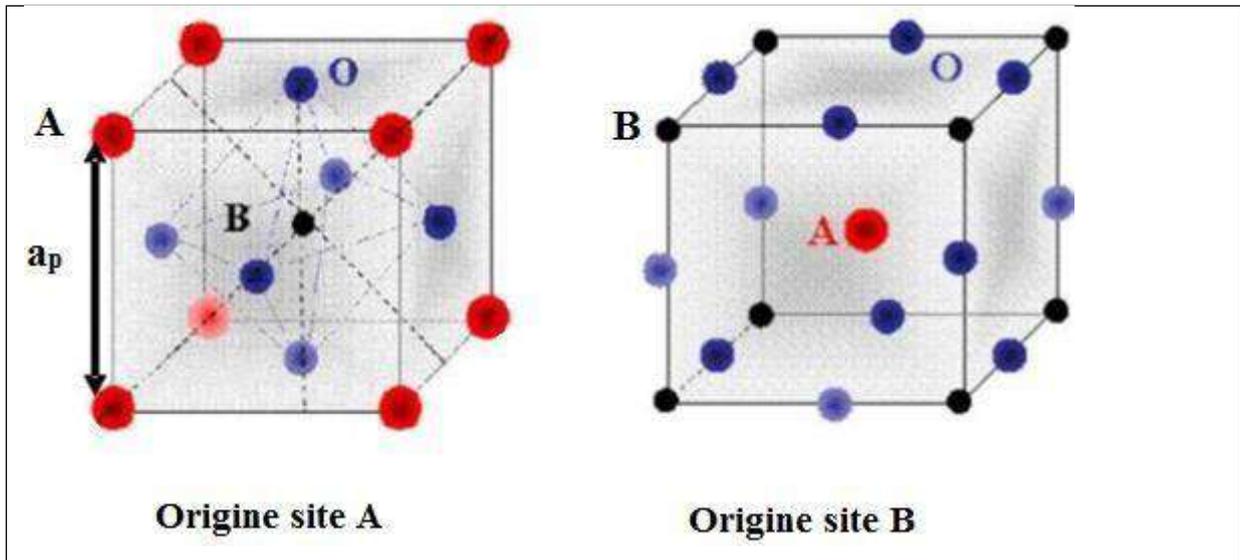


Fig I.12: Une des représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique.

### b-Électronégativité

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

$$D_E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2 \quad \text{I.14}$$

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

### 8-3- Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

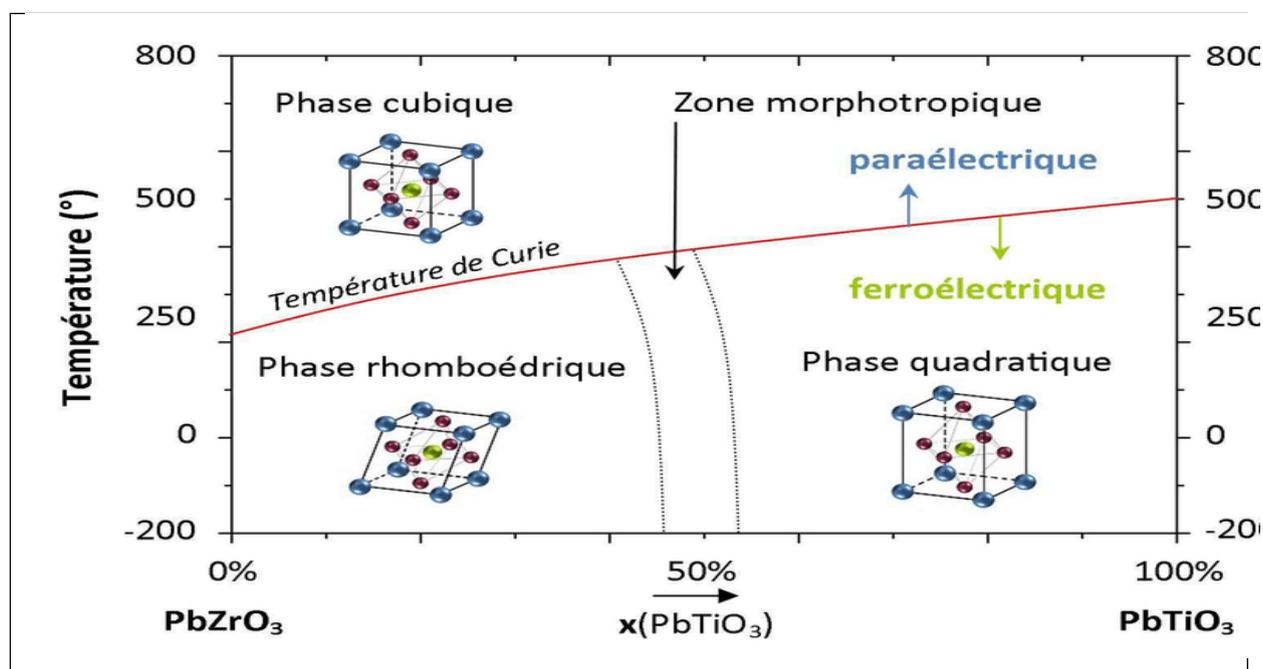
Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessous de cette température  $T_c$ , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de Zirconium noté "x" dans la formule générique :  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ .

Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

Pour  $x > 0,55$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

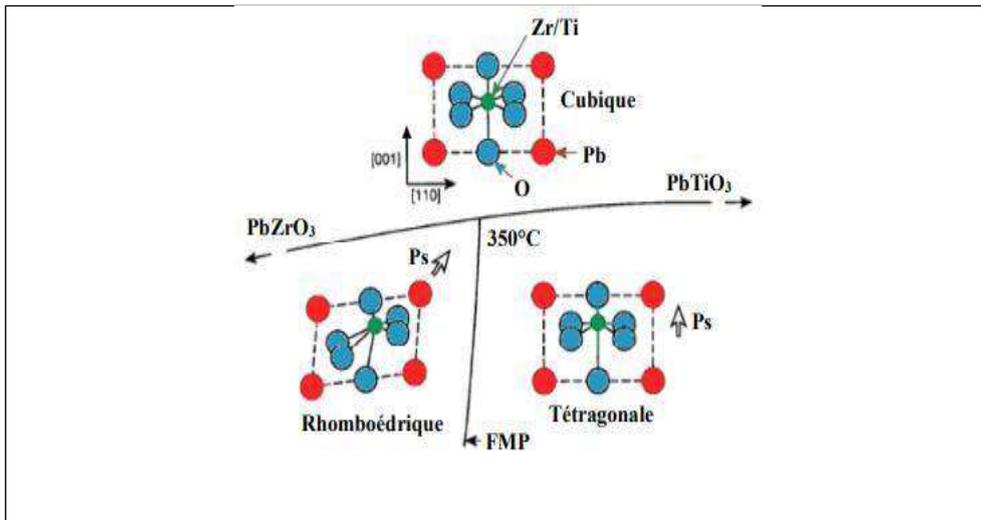
Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure (Fig I-13) donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans du zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique est la zone morphotropique.



**Fig I.13:** Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

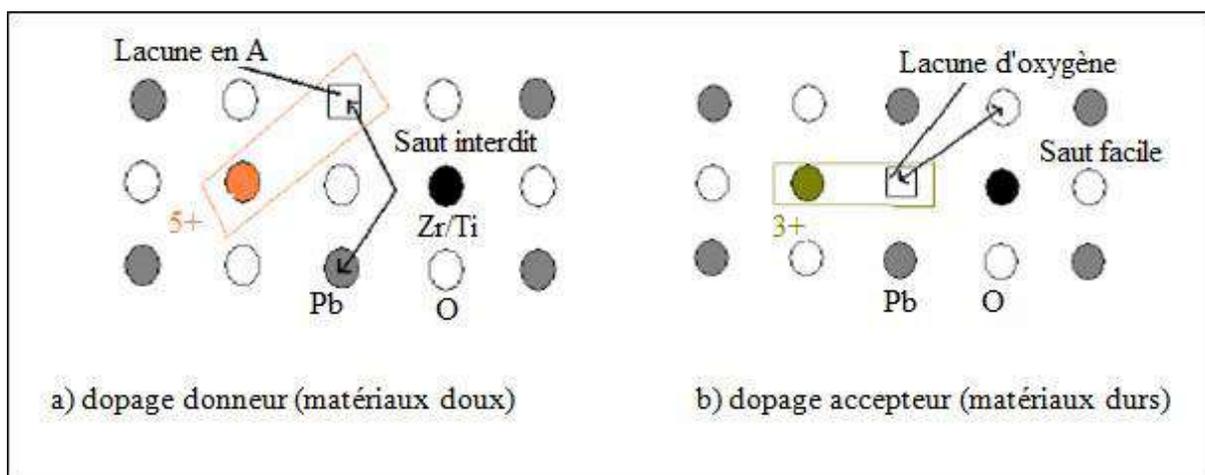
Dans les PZT, les distorsions de la maille cubique en dessous de la température de Curie donnent principalement naissance à deux phases ferroélectriques dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti. En fait, ces distorsions provoquent le déplacement des positions d'équilibre des ions de réseau, ce qui conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives et donc la formation d'un dipôle permanent. Suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même comme l'indique la figure (Fig I.14) [33].



**Fig I. 14:** Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti [33].

## 9- Classification des dopants

Les matériaux ferroélectriques sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple. Afin d'optimiser leur intégration dans les dispositifs, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer aux sites A ou B de la structure pérovskite  $ABO_3$  et parfois par des anions en remplaçant l'oxygène (Fig I.15). Les dopants sont généralement classés en trois catégories [34,35].



**Fig I.15:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

## 9-1- Dopants isovalents

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion A (en référence,  $\text{Pb}^{2+}$ ) sont  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ . La substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  par ces éléments permet d'augmenter le caractère ionique de la maille pérovskite, d'abaisser la quadracité c/a, d'améliorer les propriétés diélectriques et de diminuer la température de curie  $T_c$  [36].

## 9-2- Dopants accepteurs

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  en site A et  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Sc}^{3+}$  en site B de la structure pérovskite. En effet, ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage [37].

## 9-3- Dopants donneurs

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  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et d'autres très rares en site A, ainsi que  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , et  $\text{W}^{6+}$  en site B. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage, 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 [38].

## Références bibliographiques

- [1] **P. Curie et al.**, *Développement par compression de l'électricité polaire dans les Cristaux hémihédres à faces inclinées*, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, Tome 91 (1880) 294.*
- [2] **G. Lippman**, *Principe de la conservation de l'électricité*, *Annales de chimie et de Physique*, 24 (1881)145.
- [3] **M.E. Lines et al.**, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, *New York: Oxford ClassicTexts in the physical Sciences, XV (1977) 663.*
- [4] **J.P. Glusker et al.**, *Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists, U.S.A (1994), 171.*
- [5] **F. Micheron**, *Ferroélectricité, Techniques de l'ingénieur 1985, article E1870.*
- [6] **L. Eyraud et al.**, *Causes of instability and aging of piezoelectric power ceramics*, *J. Amer. Ceram. Soci*, 73 (1990) 1854.
- [7] **D. Berlincourt et al.**, *Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys*, 30 (1959)1804.
- [8] **M. T. Escote et al.**, *improvement of the ferroelectric properties of  $ABO_3$  ( $A = Pb, Ca, Ba$ ;  $B = Ti, Zr$ ) films*, *J. Europ. Ceram. Soc*, 25 (2005) 2341.
- [9] **J. P. Pérez et al.**, *Electromagnétisme, Edition Dunod (2002).*
- [10] **B. Guiffard**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (1999).*
- [11] **B. Nogarede**, *Moteurs piézoélectriques D 3765, Techniques de l'ingénieur, traité convertisseurs et machines électriques, (1996).*
- [12] **T. Richter et al.**, *Single crystal growth in PMNPT and PMN-PZT*, *J. Mater. Sci*, 44 (2009) 1757.
- [13] **R. Guo et al.**, *Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics*, *J. Europ. Ceram. Soc*, 31 (2011) 605.
- [14] **K. P. Pramoda et al.**, *On some properties of PZT–NZF composite films manufactured by hybrid synthesis route*, *Ceram. Interna*, 37 (2011) 431.

- [15] **G. Aliprandi**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Edition Septima, Paris, (1979).
- [16] **J. M. Haussonne**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).
- [17] **R. Bouaziz**, *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système :  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$* , Mémoire magister, université Frères Mentouri Constantine, (2002).
- [18] **K. M. Ralls et al.**, *Introduction to materials science and engineering*, Wiley, New York, (1976).
- [19] **J. Yin et al.**, *Domain configurations in domain engineered  $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.045\text{PbTiO}_3$  single crystals*, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 7438.
- [20] **B. Noheda et al.**, *A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution*, *appl. Phys. Lett.*, 74 (1999) 2059.
- [21] **M. Shuaib et al.**, *Influence of atmosphere icannealing on the conductivity of Mn-doped PZT cerami cs*, *Key. Engine. Mater.*, 442 (2010) 415.
- [22] **A. Benayad**, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [23] **J. H. Koh et al.**, *Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in  $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  multilayer ceramic actuators*, *Ceram. Interna*, 30 (2004) 1863.
- [24] **B. Jaffe et al.**, *Piezoelectric properties of lead zirconate titanate solid solution ceramics*, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) 809.
- [25] **K. H. Hardtl**, *Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics*, *ceram. internat*, 2 (1982) 121.
- [26] **K. Carl et al.**, *Electrical after effects in  $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  ceramics*, *ferroelectrics*, 17 (1978) 473.
- [27] **H. Thomann et al.**, *Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters*, 40 (1982) 189.

- [28] **G. H. Haertling**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, *J. Amr. Soc.*, 82 (1999) 797.
- [29] **F. S. Galasso**, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, First edition, Pergamon Press, Oxford (1969).
- [30] **P. Hyu-Bum et al.**, *Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with Lanthanide ions*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 94.
- [31] **R. H. Michell**, *Perovskite modern and ancient*, Almaz Press, (2002).
- [32] **P. Poix et al.**, *Mater. Rese. Bull.*, 7 (1972) 443.
- [33] **S. Bandit et al.**, *High-temperature ionic and electronic conduction in zirconate and hafnate compounds*, *Soli. State. Ion*, 69 (1994) 93.
- [34] **R. C. Kell et al.**, *High permittivity temperature stable ceramic dielectrics with low microwave*, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 352.
- [35] **C. Palmonari et al.**, *Special ceramics*, *Ceramica. (Florence)*, 39 (1986).
- [36] **J. M. Haussonne**, *Céramiques pour composants électroniques*, *Techniques de l'ingénieur* (1996) E1820.
- [37] **C. Huber**, *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences*, thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [38] **R. Bouregba et al.**, *Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO seeding*, *Mater. Resea. bull.*, 35 (2000) 1381.

## **Chapitre II**

### **Techniques de synthèse et Méthodes de caractérisation**

## 1- Introduction

Ce chapitre décrit tout d'abord les techniques de synthèse et de mise en forme utilisées lors de l'élaboration des céramiques de structure pérovskite de type :

$\text{Pb}_{1-x} \text{Y}_{x/2} \text{Bi}_{x/2} [(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})_{0.92} - (\text{Mn}_{1/x} \text{Sb}_{2/3})_{0.08}] \text{O}_3$ . Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

## 2- La méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et aux laboratoires [1].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent du cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [1-7] :

- ❖ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- ❖ La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- ❖ L'hétérogénéité de la composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuations de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuations de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs.

Souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

### 3- Procédure expérimentale

#### 3-1-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:

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

Produits commercialisés	Pureté (%)	Fournisseur
PbO	99.9	Ishihara
ZrO <sub>2</sub>	99.9	Ishihara
TiO <sub>2</sub>	99.9	Ishihara
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	Alfa Aesor
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	Alfa Aesor
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.8	Alfa Aesor
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	Alfa Aesor

#### ❖ Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge (Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{Å}$ ,  $c = 5.0192\text{Å}$ ) et qui présente un point de fusion à  $880^{\circ}\text{C}$ . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à  $587^{\circ}\text{C}$  [8, 9].

#### ❖ Dioxyde de Titane TiO<sub>2</sub>

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de  $2000^{\circ}\text{C}$ . Le rutile TiO<sub>2</sub> est de structure quadratique et de paramètre  $a = 4.59\text{Å}$  et  $c = 2.96\text{Å}$  [10].

#### ❖ Oxyde de Zirconium $ZrO_2$

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [8]. 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]. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{\AA}$ ,  $b = 5.20\text{\AA}$  et  $c = 5.21\text{\AA}$ ,  $\beta = 80.45^\circ$ . Sa température de fusion est de  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### ❖ Oxyde d'yttrium $Y_2O_3$

L'oxyde d'yttrium, aussi appelé yttria, est une céramique réfractaire (point de fusion de  $2410^\circ\text{C}$ ) se présentant comme un solide blanc, stable à l'air libre comme en présence de métaux réactifs en fusion tels que le titane ou l'uranium, et cristallisé dans le système cubique avec le paramètre cristallin  $a = 1,012\text{ nm}$ . Son indice de réfraction vaut 1,935.

#### ❖ Oxyde de bismuth $Bi_2O_3$

L'oxyde de bismuth est un composé inorganique du bismuth et de l'oxygène, il est souvent un point de départ pour la chimie du bismuth. On le trouve naturellement sous forme de minerai de bismite (monoclinique), mais il est généralement obtenu comme sous-produit de la fonte du cuivre et de minerai de plomb.

#### ❖ Oxyde de manganèse $Mn_2O_3$

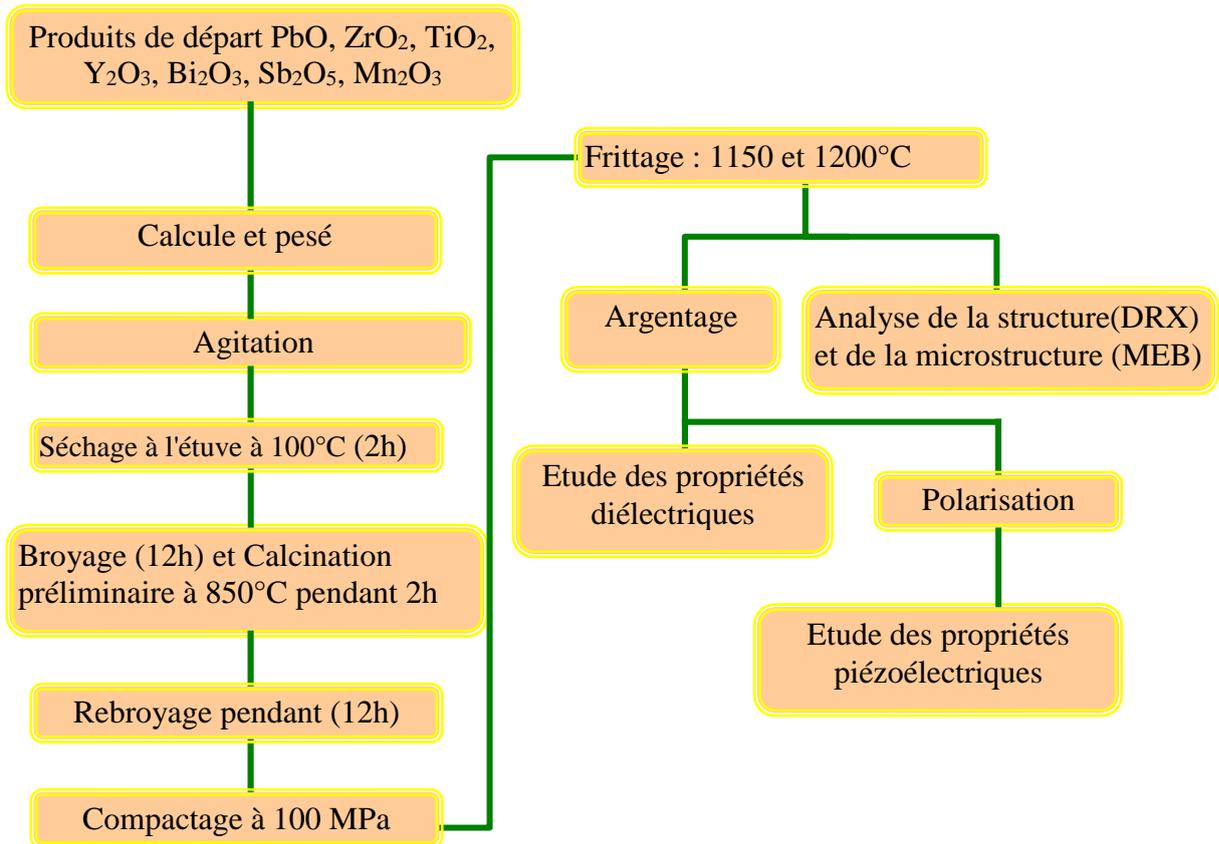
L'oxyde de manganèse est un composé chimique du manganèse et de l'oxygène. On en connaît plusieurs, qui diffèrent par le degré d'oxydation du manganèse. Le chauffage de  $MnO_2$  dans l'air en dessous de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  produit la forme  $\alpha$  de  $Mn_2O_3$ . La forme  $\gamma$  de  $Mn_2O_3$  peut être produite par oxydation dans l'air puis déshydratation de l'hydroxyde de manganèse.

### 3-2- Elaboration

#### 3-2-1- 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, dépourvus de casseurs et présentant des faces bien lisses.

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur la Figure II. 1:



**Fig II. 1 :** Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT.

### 3-2-1-1 Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'Oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en trois étapes principales :

#### ❖ Le mélange

Le mélange des Oxydes, appelé aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 100 °C dans une étuve pendant deux heures, puis broyée dans un mortier en verre pendant douze heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et parce

qu'il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 0.5 g de masse, de diamètre fixe (5mm) et 1mm d'épaisseur .

Les précurseurs de départ sont des poudres d'oxydes tels que l'oxyde de Plomb (PbO), l'oxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de Zirconium (ZrO<sub>2</sub>), l'oxyde d'Yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de Bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde d'Antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et l'oxyde de Manganèse (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### ❖ **Traitement thermique**

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte, nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.

Le premier traitement thermique est réalisé vers 850 °C pendant deux heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec une pente de montée en température de 5 °C/min.

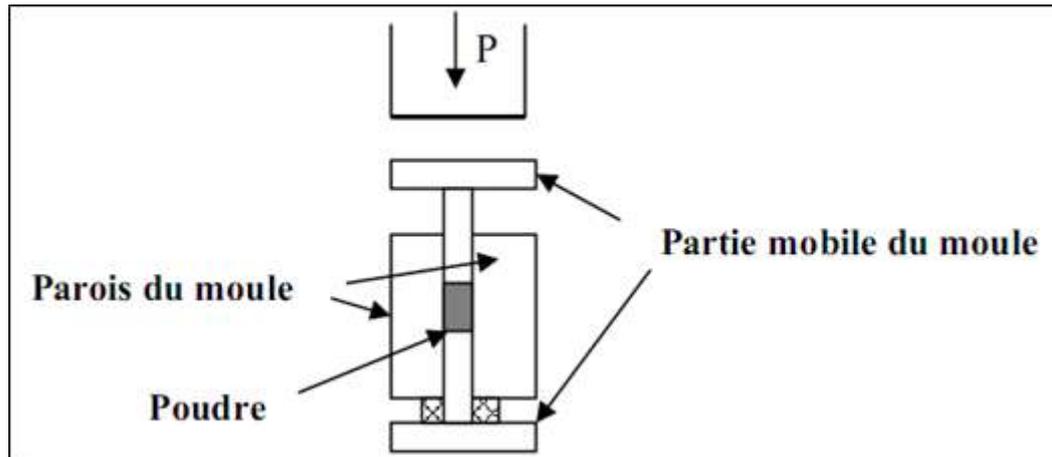
#### ❖ **Second broyage**

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [14, 15]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

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

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe une méthode de mise en forme : le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.

Le pressage uniaxial (Fig II.2) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.



**Fig II.2 :** Schéma du pressage axial.

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur 100 MPa est la pression souvent retenue de la poudre du poids de 1g. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître. Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités par l'application d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute à la poudre pressée des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage, pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains) et parfois pour faciliter le glissement des grains entre eux. Les échantillons prennent alors des formes d'une géométrie cylindrique: pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [16].

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

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment

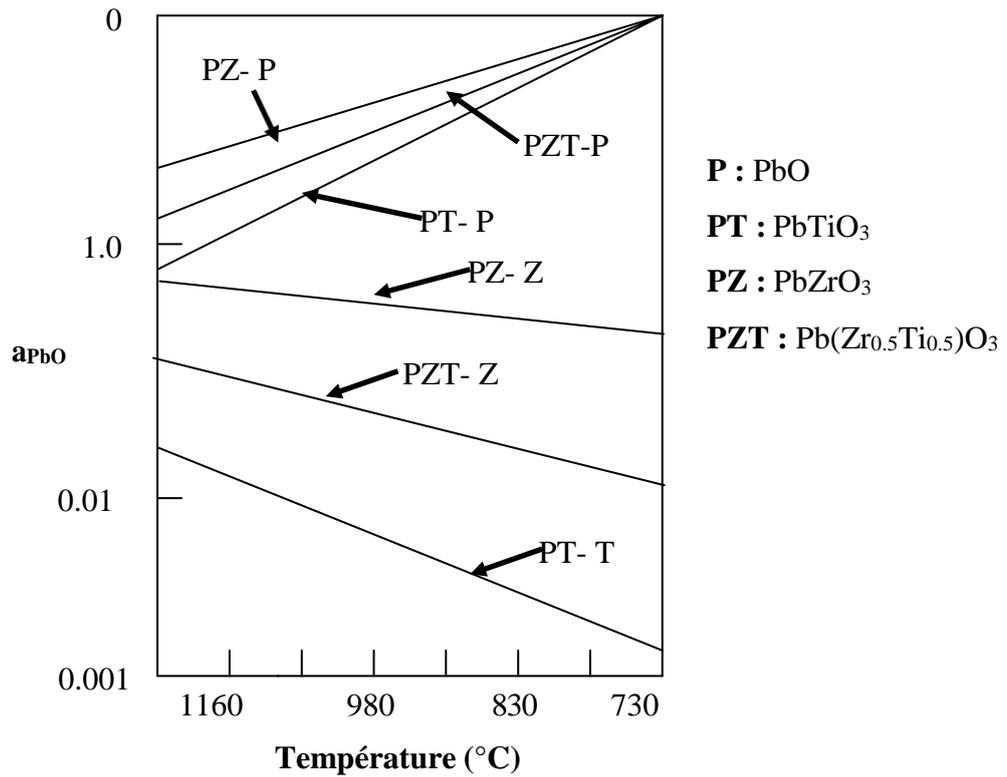
un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [16].

Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [17]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [18]. La température de frittage choisie est de : 1150 °C, 1200 °C, avec une vitesse de chauffage 5 °C/min, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectriques du produit final [19-21].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique.

L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO<sub>3</sub> car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO<sub>3</sub> et du PZT (fig II. 3).



**Fig II. 3** : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO<sub>3</sub> est introduite à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On isole la tranche de PbZrO<sub>3</sub> de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO<sub>3</sub>. La poudre en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui entoure les échantillons à fritter, a un rôle de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. La figure (Fig II. 4) donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO.

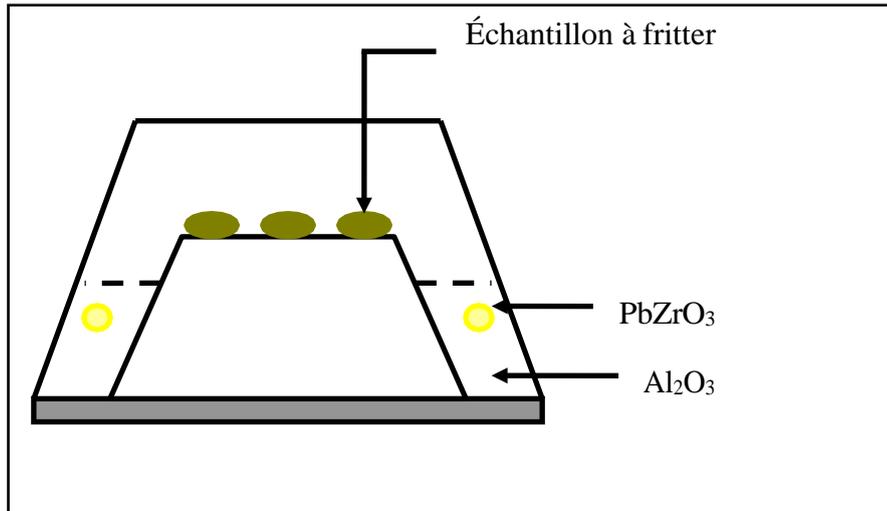


Fig II. 4 : Dispositif de frittage.

## 4- Caractérisation morphologique des céramiques

### 4-1- La densité (d)

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

La densité est calculée par la relation :

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

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

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

e : Epaisseur de l'échantillon (cm)

#### 4-2- La porosité (p)

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

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

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

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

#### 4-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à 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. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JMS 6400 à l'université de Rennes 1 (France).

La figure (Fig.II. 5) est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [22].

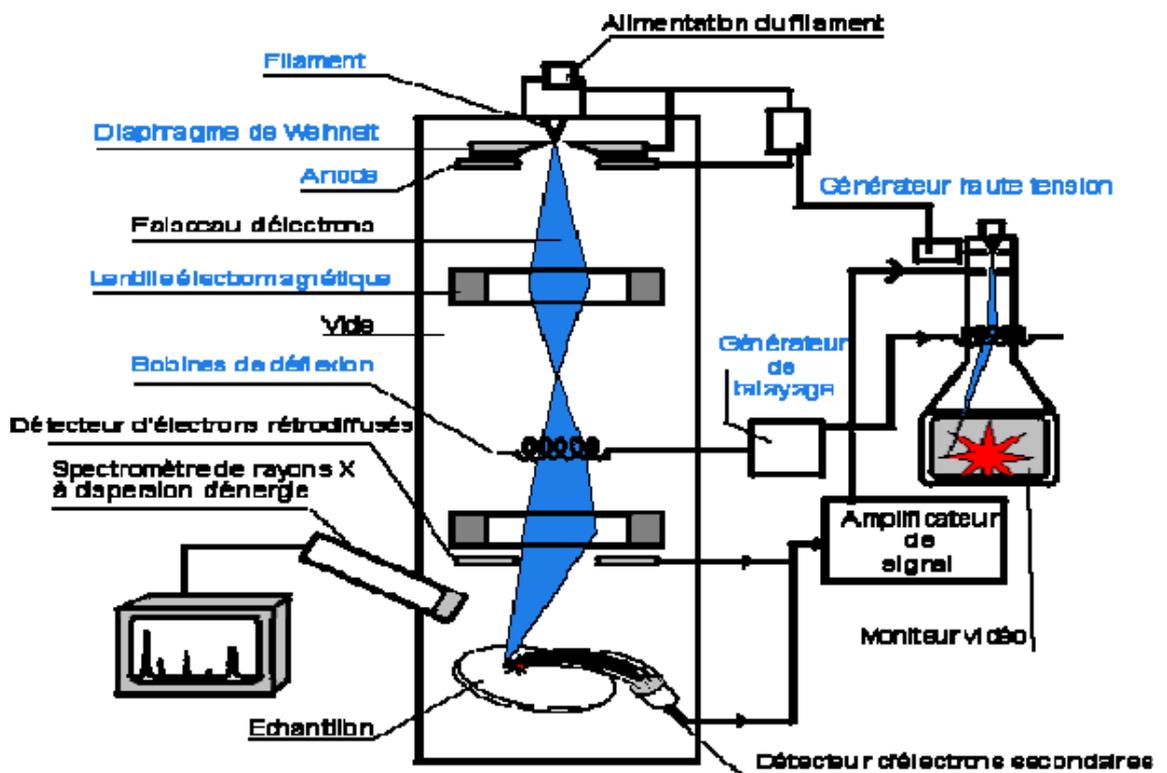


Fig II.5: Schéma de principe du fonctionnement de MEB.

## 5- Caractérisation structurale

### 5-1- La spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique (une seule couleur et pas un mélange) sur l'échantillon à étudier et à analyser. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont absorbés et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

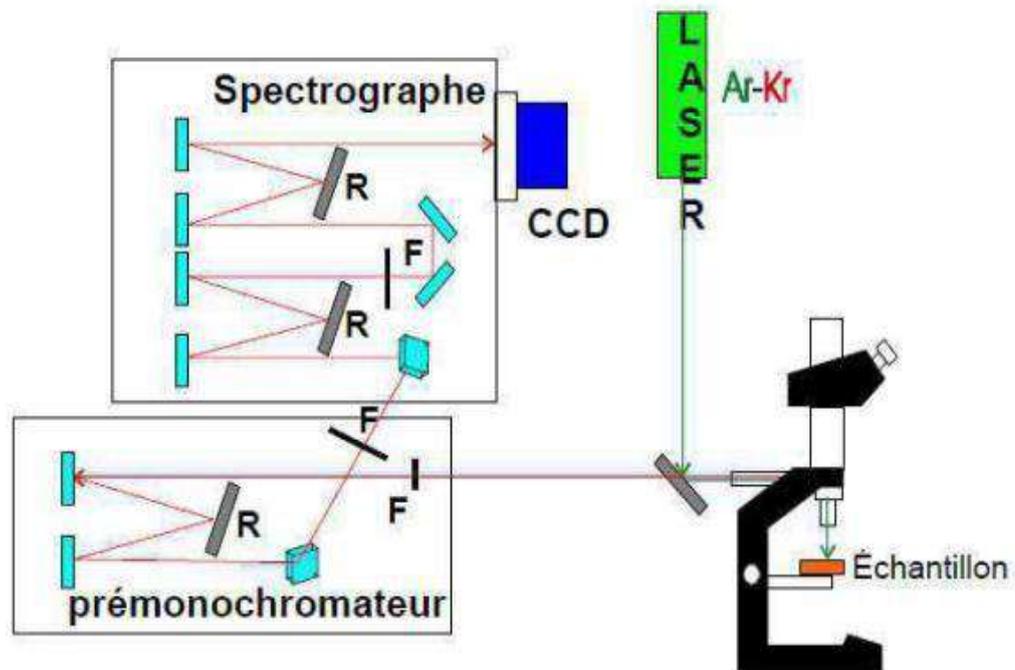
Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur ou un capteur optoélectronique de type CCD. Dans un spectromètre Raman classique, la lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière incidente sur l'échantillon. Dans les spectromètres micro-Raman

actuels et dans la technique de Raman rétrodiffusé, la lumière diffusée est détectée dans la direction parallèle opposée à la lumière incidente à travers le même objectif.

La spectroscopie Raman a d'importantes applications analytiques industrielles [23], par exemple:

- la détermination de la structure chimique.
- la détermination du pourcentage de cristallinité pour les polymères.
- l'étude des forces inter et intra moléculaires (liaisons hydrogènes).
- l'étude de l'orientation des molécules (polarisation) etc...

Cette technique donne, dans certains cas, des informations à la fois qualitative et quantitative. Dans notre cas, elle a été utilisée pour déterminer la structure interne (locale) et ainsi voir l'effet du dopage sur cette structure locale. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour caractériser le désordre présent dans un matériau céramique. Dans notre cas d'études nous avons utilisé la retro-diffusion ( $\mu$ -Raman). Le dispositif est représenté sur la figure (Fig :II.6).



**Fig II. 6.:** Principe de fonctionnement du spectromètre Raman. F symbolise les fentes et R les réseaux holographiques.

## 5-2- La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leurs proportions et leurs structures cristalline.

### 5-1-1- Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [24, 25].

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples  $(\theta, I)$ , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interréticulaire [26] par la formule suivante :

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

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n: Nombre entier.

$\theta$ : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$  (Fig II. 7).

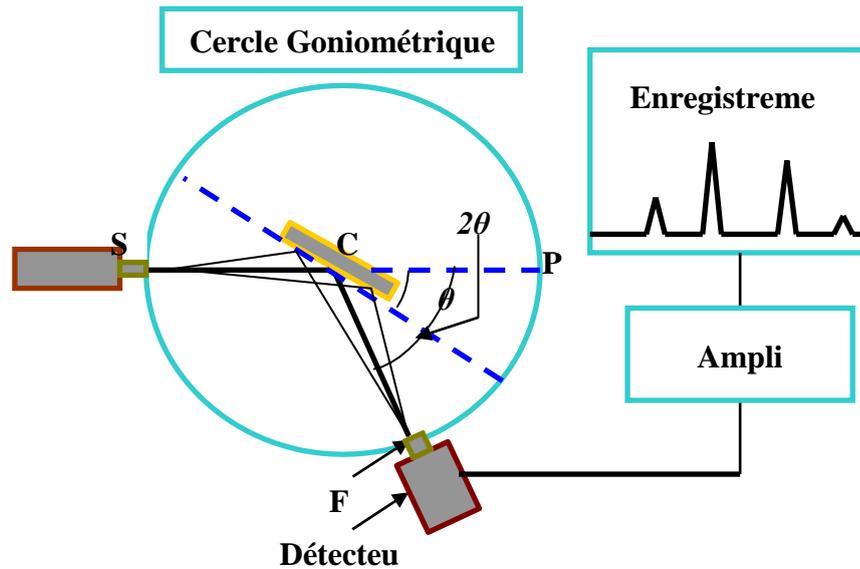


Fig II. 7 : Principe du diffractomètre à poudre.

## 6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. Afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [27] :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96.3%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

### 6-1- Les mesures diélectriques

La mesures des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , le facteur de dissipation  $\text{tg}\delta$ , et la résistivité  $\rho$ , pour une fréquence de mesure 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.

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

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

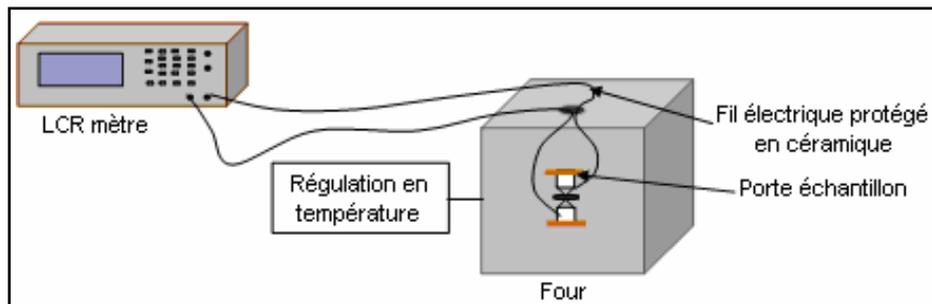
- ❖ Mesure indirecte (pont de Schering).
- ❖ Mesure directe (LCR mètre).

#### 6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre

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

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

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré par la figure (Fig II. 8).



**Fig II.8 :** Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

- ✓ LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD).
- ✓ Four programmable de vitesse de 2 °C/min (Nabertherm-D2804

Lilienthal/Bremen).

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

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

Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon (pastille) en fonction de la température. Les valeurs de cette dernière sont prélevées

directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à une fréquence de 1kHz et sous faible niveau d'excitation (1V).

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

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C<sub>0</sub>: Capacité de vide (F).

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

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/ m).

S : Surface de la pastille (m<sup>2</sup>).

e : Epaisseur de la pastille (m).

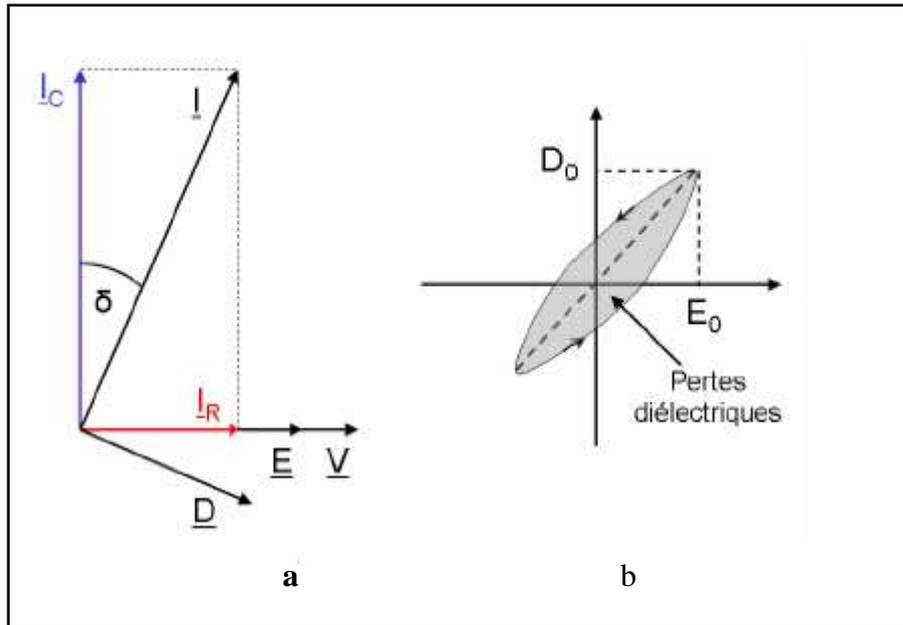
Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

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

$\phi$  : Diamètre de l'échantillon en (m).

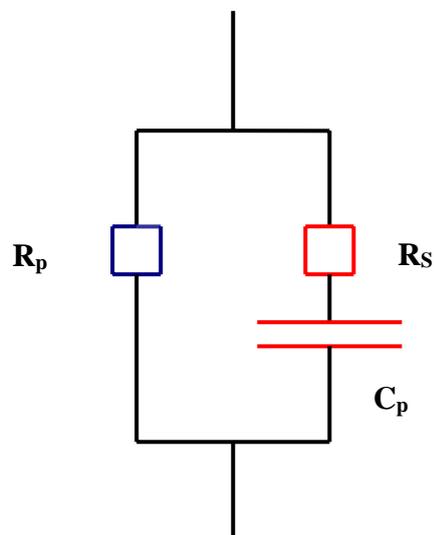
### 6-1-2- Mesure du facteur de dissipation (tgδ)

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 (Fig II.9. a). Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte tgδ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [28-30], donc un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (Fig II.9. b).



**Fig II.9 :** Angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_S$  (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle  $R_P$  (isolement du diélectrique et résistivité de matériau) [31]. Le courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité ( $C_p$ ) pure (Fig II.10).



**Fig II.10 :** Schéma équivalent d'un condensateur.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [32] :

$$\text{Tg}\delta = 1/ R_S C_P \omega \quad \text{II. 7}$$

$C_p$  : Capacité du matériau (F).

$R_S$  : Résistance du matériau ( $\Omega$ ).

$\omega$  : 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 (Fig II. 8). En fait, en mesurant la résistance  $R_S$  et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digital à 1, 20, 28.572, 40, 50, 66.667, 100 et 200 KHz.

L'angle de perte  $\text{tg}\delta$  varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [29].

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

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage (1150 et 1200 °C) à partir de la mesure de leurs résistances à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit précédemment.

La résistivité  $\rho$ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R$  du matériau par la relation suivante [33] :

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

Où :

$R$  : Résistance du matériau ( $\Omega$ ).

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

$S$  : Surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ).

### 6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)

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

La figure (Fig II.11) montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. 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 maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon.

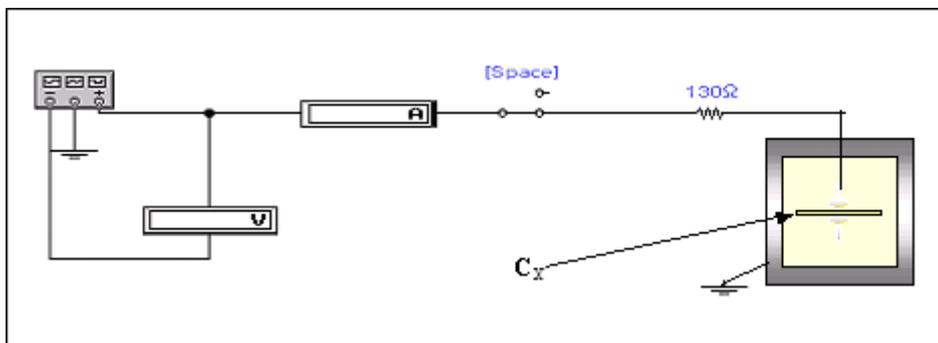


Fig II.11 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.

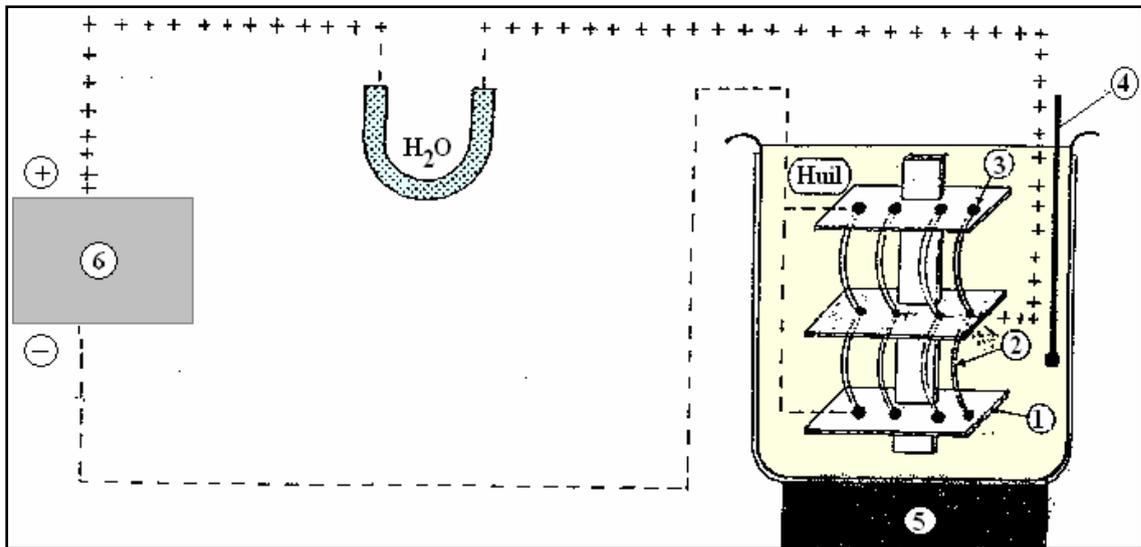
## 6-2- Les mesures piézoélectriques

### 6-2-1- la polarisation

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

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110 °C. Le champ électrique externe appliqué sur les pastilles est de l'ordre 3kHz à 5kHz pendant 45 minutes, on doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant

pour aligner tous les moments dipolaires. La figure (Fig II.12) illustre le principe de ce procédé [34].



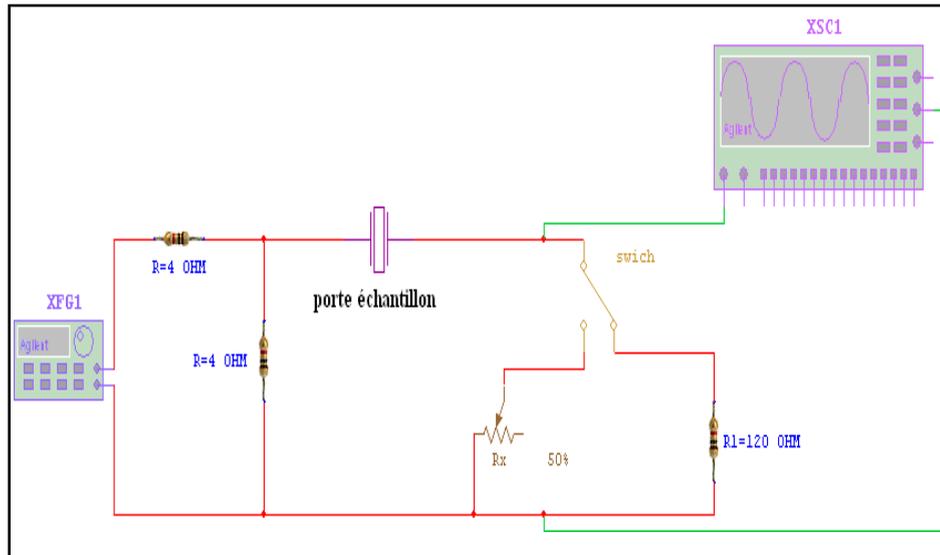
- |                       |                      |                   |
|-----------------------|----------------------|-------------------|
| 1- Céramique isolante | 2- Plaque en cuivre  | 3- L'échantillon  |
| 4- Thermomètre        | 5- Plaque chauffante | 6- Transformateur |

**Fig II. 12** : Schéma représentant le processus de polarisation.

### 6-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance - antirésonance

Après 24 heures de l'opération de polarisation, les différents facteurs piézoélectriques tels 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 déterminés par la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

Le schéma du principe de la méthode de mesure est donné par (Fig II. 13).



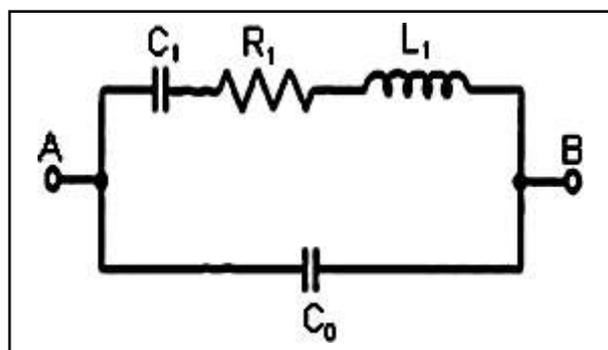
**Fig II.13** : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Appareillage utilisé :

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

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

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modélé par le circuit équivalent (Fig II.14) [35-37].



**Fig II. 14** : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.

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

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

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [38-41] :

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

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

❖ **Module de Young  $E$**

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

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

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

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

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

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

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

Et

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

Avec :

A : Température ambiante ( $^\circ\text{C}$ ).

B : La température évaluée ( $^\circ\text{C}$ ).

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

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

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

d : Densité ( $\text{kg/m}^3$ ).

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

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique relative.

$f_r$  : Fréquence de résonance (kHz).

$f_a$  : Fréquence d'antirésonance (kHz).

❖ **Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$**

Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  mesure les pertes mécaniques dans les céramiques [36, 41], il est calculé par la relation suivante :

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

II. 15

Avec :

$C_1$  : Capacité (F)

$R_1$  : Résistance de résonance (Ohm)

## 7- Conclusion :

Ce chapitre présente le procédé de fabrication des céramiques 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] **S.E. PARK et al.**, *Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système*, *J.Am. Ceram.Soc*, Vol 80, N° 2, p 407 - 412 (1997).
- [2] **B. V. HIREMATH et al.**, *Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions: Role of Raw Materials*, *J.Am. Ceram.Soc*, Vol 66, N° 11, p 790 - 793 (1983).
- [3] **J. V. BIGGERS et al.**, *Preparation and reactivity of lead Zirconate-Titanate solid solutions produced by precipitation from aqueous solutions*, *Mater. Res. Bull*, Vol 13, p 717 - 722, (1978).
- [4] **A. I. KINGON et al.**, *Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions*, *Ceram. Internat*, Vol 8, N° 3, (1982).
- [5] **M. J. PASCUAL et al.**, *Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 88, N° 6, p 1427 - 1434, (2005).
- [6] **S. SUGIHARA**, *Sintering of piezoelectric ceramics with CO<sub>2</sub> laser*, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 31, p 3037 - 3040, (1992).
- [7] **A. P. SINGH et al.**, *Low – temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method*, *J. Mater. Science*, Vol 28, N° 18, p 5050 -5055, (1993).
- [8] **C. DUVAL**, *Technique de l'ingénieur A*, p 2190, (1982).
- [9] **P. A. COX**, *the electronic structure and chemistry of solids*, *Oxford University Press*, Oxford, p 185 - 193, (1987).
- [10] **J. ANGENAULT**, *Symétrie et structure, cristalochimie du solide*. Paris, (2001).
- [11] **S. KALPAKJIAN et al.**, *Manufacturing processes for engineering materials fourth edition*, *Prentice Hall*, (2003).
- [12] **R. B. HESLOP et al.**, *Inorganic chemistry: a guide to advanced study*, *Amsterdam-Oxford-New York*, (1976).
- [13] **F. A. COTTON et al.**, *Advanced inorganic chemistry (wiley eastern Ltd New Delhi) 3 rd ed.*, p422 (1976).
- [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 universitaires Romandes, (2002).
- [16] **Les Céramiques Industrielles**, Etude réalisée par le CARMA, Centre d'animation régional en matériaux avancés, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, (1999).
- [17] **G. CIZERON**, *le frittage sous son aspect physico-chimique*, *L'industrie céramique*, Vol 611, p 47-154, (1968).
- [18] **L. E. DEPERO et al.**, *Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family*, *Material Research Society Symposium -Proceedings*, Vol 453, p 461 - 466, (1997).
- [19] **M. LEJEUNE et al.**, *Optimization of dielectric properties of Lead- Magnesium Niobate ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*,(United states), Vol 65, N°4, p 679-682,(1986).
- [20] **S. L. SWARTZ et al.**, *Dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 67, p 311-315, (1984).
- [21] **H. WANG et al.**, *The role of excess Magnesium oxyde or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 73, N°4, p 825-832, (1990).
- [22] **Z. NECIRA**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, *Thèse de Magister, Université de Biskra* (2005).
- [23] **S.M. Kostritskii et al.**, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 82, 423-430 (2006).
- [24] **L. BEN AMOR**, *Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$* , *Thèse de Magister. Université de Biskra* (2005).
- [25] **J. P. EBERHART**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, (1997).
- [26] **J. L. MARTIN et al.**, *Caractérisation expérimentale des matériaux II*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).
- [27] **A. BOUTARFAIA**, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$* , *Mémoire de Magister, Université de Constantine* (1992).

- [28] **S. HIROSE et al.**, *Dielectric loss in a piezoelectric ceramic transducer under high-power operation: increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency*, *Japan. J. Appl. Phys*, Vol 32 (1), N° 5B, p 2418-2421, (1993).
- [29] **K. UCHINO et al.**, *Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately*. *Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control IEEE Transactions*, vol 48, N° 1, (2001).
- [30] **D. GUYOMAR et al.**, *Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses*, *IEEE Applications of ferroelectrics, Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium*, vol 1, P365 - 372, (1996).
- [31] **R. BESSON**, *Aide mémoire d'électronique pratique: composants Radio - Télévision – Vidéo - Sonorisation*, Dunod. Paris (1998).
- [32] **K. KAKEGAWA et al.**, *A Compositional Fluctuation and Properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>*, *Solid. State. Commun*, Vol 24, N° 11, p 769-772, (1977).
- [33] **J. M. DORLOT et al.**, *Des matériaux*. Editions de l'école polytechnique de Montréal, Décembre (1991).
- [34] **F. KULCSAR**, *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or Strontium*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 42, N° 1, p 49 – 51, (1959).
- [35] **W. P. MASON et al.**, *Methodes for measuring piezoelectric, elastic, and dielectric constants of crystals and ceramics*. *Proceedings of the IRE*, Vol 42, p 921 - 930, (1954).
- [36] **H. OUCHI et al.**, *Piezoelectric properties of Pb (Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> PbTiO<sub>3</sub> - PbZrO<sub>3</sub> ceramics modified with certain additives*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 49, N° 11, p577 - 582, (1966).
- [37] **S. TAKAHASHI et al.**, *Stability of PTZ piezoelectric ceramics under vibration level change*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 77, N° 9, p 2429-2432, (1994).
- [38] **K. H. HARDTL**, *Physics of ferroelectric ceramics used in electronic devices*, *Ferroelectrics*, Vol 12, p 9 – 19, (1976).
- [39] **R. KODURI et al.**, *Ferroelectric and piezoelectric properties of Ag modified PMN – PZT solid solutions*, *Europ. Physic. J. Appli. Physic*, Vol 37, N°1, p 93 – 99, (2007).

- [40] **B. JAFFE et al.**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead oxide: Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol 55, p 239- 254, (1955).
- [41] **W. P. MASON et al.**, *Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics*, *Proceedings of the IRE*, Vol 42, N° 6, p 921 - 930, (1954).

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

# 1- Introduction

Les céramiques zirconate-titanate de plomb ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) ou PZT sont une classe de matériaux piézoélectriques qui sont largement utilisés dans l'industrie comme dispositifs électromécaniques. Des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) décrivent la zone où coexistent les deux modifications ferroélectriques du PZT et sont d'un grand intérêt industriel [1, 2]. L'étude des solutions solides à la FMP n'est pas seulement d'un intérêt scientifique mais aussi d'une importance technologique dans la création de nouveaux dispositifs de mémoire [3]. Les solutions solides de PZT sont couramment préparées par des réactions à l'état solide [3]. Des efforts de recherche considérables ont été concentrés sur la FMP, les propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques PZT [4–6].

Les compositions de PZT présentent un intérêt significatif lorsqu'elles sont dopées avec des ions étrangers. Ses propriétés diélectriques et piézoélectriques changent en fonction du site occupé par l'ion étranger dans la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Les dopants sont classés en isovalents, accepteurs ou donneurs [7, 8]. Les donneurs (ion trivalent sur le site A et ion pentavalent sur le site B) réduisent la concentration de la lacune en oxygène intrinsèque créée en raison de l'évaporation de  $\text{PbO}$  et compensent le trou formé en raison des lacunes en plomb, ce qui à son tour augmente la résistance en vrac de l'échantillon. Les accepteurs (monovalents au site A et trivalents au site B) introduisent des lacunes d'oxygène pour maintenir la neutralité de charge, en raison de cette lacune d'oxygène, les parois du domaine sont bloquées et des charges d'espace sont introduites, ce qui à son tour réduit la résistance des grains et inhibe le mouvement du domaine [9], également le PZT dopé par l'accepteur présente une boucle d'hystérésis médiocre et une constante diélectrique faible. Le dopage isovalent (divalent au site A et tétravalent au site B) tend à réduire la température de Curie [10] et augmente la densité de la céramique PZT, ce qui à son tour affecte les propriétés électriques.

## 2- Compositions choisies pour l'étude

Les céramiques pérovskites contenant des ions  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$ , soit  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_{x/2}\text{Bi}_{x/2}[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.92} - (\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.08}]\text{O}_3$  (PYBZT-PMS,  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ , choisie selon les propriétés souhaité) ont été préparés par la méthode conventionnelle de frittage à l'état solide (le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans Chap. II), le tableau III. 1 présente les différentes compositions en céramique PYBZT-PMS à étudier dans ce travail.

Les propriétés morphologiques, microstructurales, diélectriques et piézoélectriques dépendantes de la température, de la fréquence et de la teneur en x de ces matériaux en céramique ont été étudiées en détail.

**Tableau III. 1 :** Formule chimique et désignation des compositions choisis.

N° d'échantillons	x	Formule
		$Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$
1	0	$Pb[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$
2	0.00125	$Pb_{0.99875}Y_{0.000625}Bi_{0.000625}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$
3	0.0025	$Pb_{0.9975}Y_{0.00125}Bi_{0.00125}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$
4	0.00375	$Pb_{0.99625}Y_{0.001875}Bi_{0.001875}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$
5	0.005	$Pb_{0.995}Y_{0.0025}Bi_{0.0025}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$
6	0.00625	$Pb_{0.99375}Y_{0.003125}Bi_{0.003125}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$

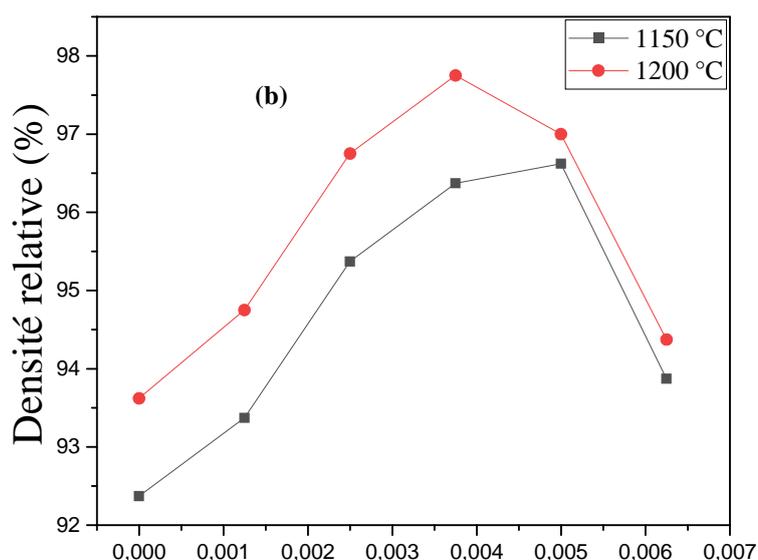
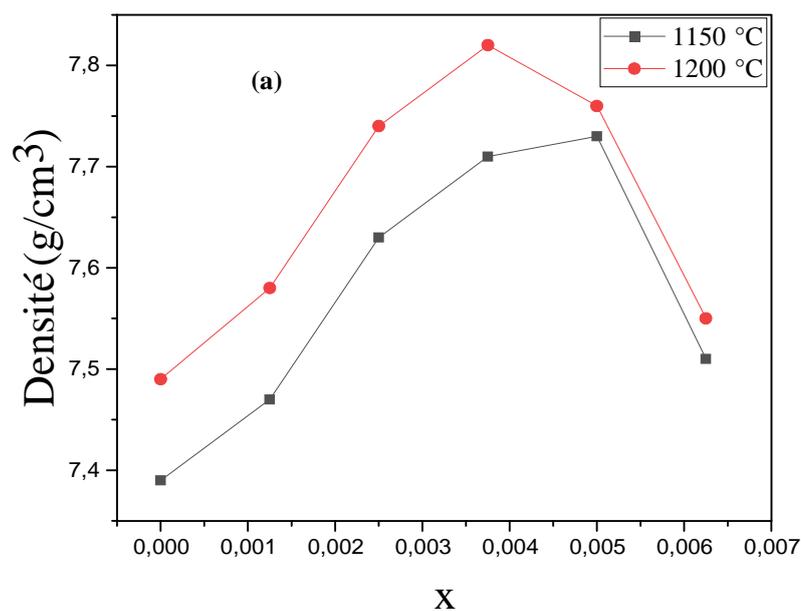
### 3-Etude morphologique et microstructurale des céramiques

#### PYBZT-PMS

##### 3-1-La densité

Parmi les facteurs influençant de manière directe les propriétés des céramiques, il y a le facteur de densité. Les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont fortement et positivement liées à la densité des céramiques [11–13].

La densité des céramiques PYBZT-PMS frittées est calculée en utilisant le principe d'Archimède. La densité calculée expérimentalement ainsi que la densité relative pour les pastilles frittées à 1150 °C et 1200 °C de la céramique PYBZT-PMS en fonction de x (Y et Bi substitution) est montrée sur les deux figures Fig III.1 (a) et (b).



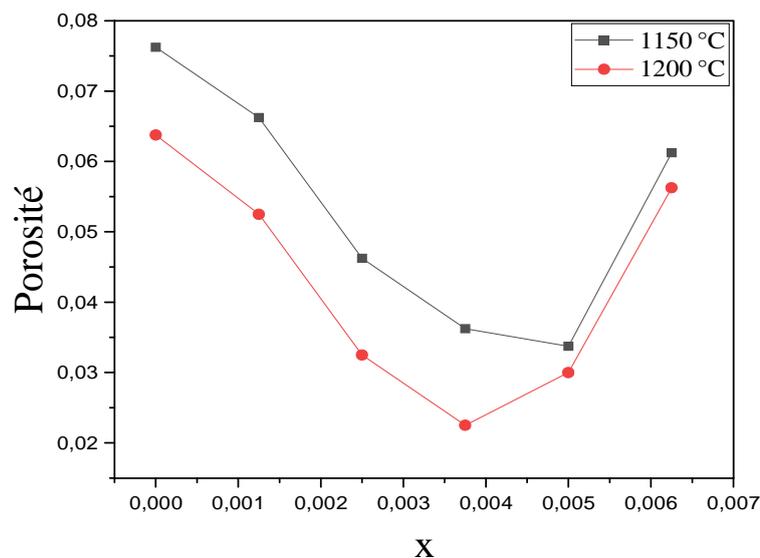
**Fig III.1:** Evolution de la densité (a) et de la densité relative (b) en fonction de x et de la température de frittage des céramiques PYBZT-PMS.

On voit clairement que la densité des céramiques frittées à la même température de frittage augmente d'abord de l'échantillon où la valeur de  $x = 0$  à la valeur de  $x = 0.00375$  puis diminue avec l'augmentation de la teneur en Y et Bi ( $x = 0.005$  et  $0.00625$ ). De plus, la densité des céramiques à même teneur en x augmente et atteint une valeur maximale à la

température de frittage 1200 °C comparable à celle frittées à 1150 °C, ce qui confirme que la température de frittage optimale est 1200 °C. Les céramiques ont une densité élevée dans l'étendue d'ajout de Y et Bi de 0.25 à 0,5 % en poids, la densité optimale de 7.82 g/cm<sup>3</sup> (97.75 % de la densité relative) est obtenue à 0.375 % en poids d'ajout de Y et Bi. Il est évident qu'un ajout approprié de Y et Bi pourrait être responsable de l'amélioration de l'aptitude au frittage et de la densité relative des échantillons frittés. Ceci peut être attribué au fait que la teneur en x facilite la croissance des grains en augmentant la mobilité de diffusion résultant de la phase liquide ou/et des lacunes en oxygène [14, 15]. En raison de cette lacune d'oxygène, les parois du domaine se coincent et réduisent la taille des grains. De plus, ces oxydes se précipitent au joint de grain qui résiste par la suite à la croissance des grains [16]. Cependant, pour x = 0.00625, un impact de grains plus gros augmente la mobilité des joints de grains, et favorise ainsi la croissance des grains, entraînant une réduction de la densité apparente de la céramique [14, 17].

### 3-2- La porosité

La figure (Fig III.2) présente la variation de la porosité en fonction de x et de la température de frittage des céramiques PYBZT-PMS. Nous constatons que l'allure de la courbe de porosité est l'inverse de celle de la densité; elle diminue jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale.



**Fig III.2 :** Evolution de la porosité en fonction de x et de la température de frittage des céramiques PYBZT-PMS

Les résultats de la densité expérimentale, densité relative et de la porosité des pastilles du système PYBZT-PMS frittés à la température 1200 °C, sont récapitulés dans le tableau III.2.

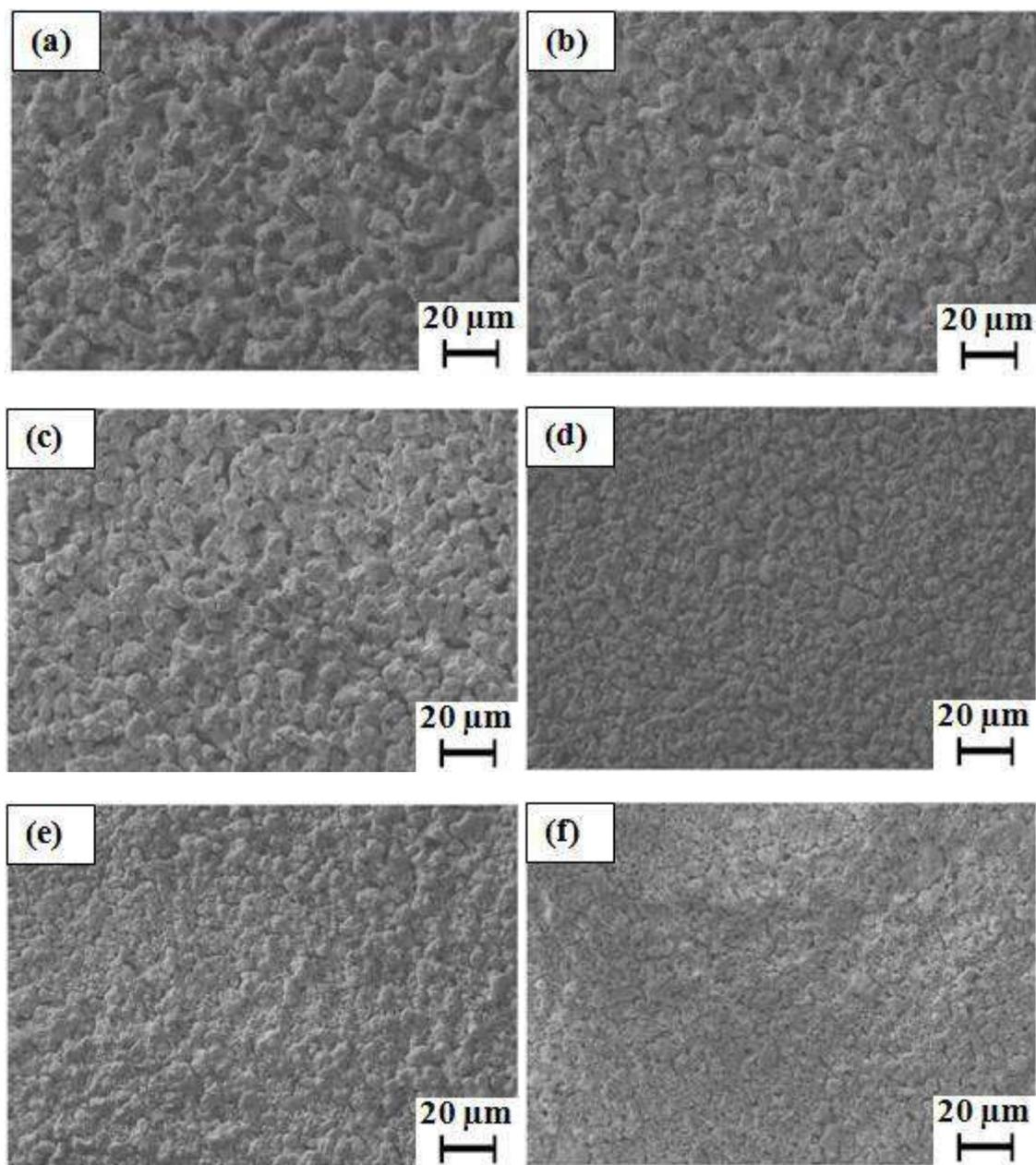
**Tableau III. 2** : Récapitulatif des valeurs de la densité expérimentale, densité relative et de la porosité des différents échantillons frittés à 1200 °C.

x content	Densité expérimentale $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)	Porosité
x=0	7.49	93.62	0.06375
x=0.00125	7.58	94.75	0.0525
x=0.0025	7.74	96.75	0.0325
x=0.00375	7.82	97.75	0.0225
x=0.005	7.76	97	0.03
x=0.00625	7.55	94.37	0.05625

### 3-3- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la morphologie, la distribution et la taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique.

Les micrographies électroniques à balayage des céramiques PYBZT-PMS avec x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005 et 0.00625 frittées à 1200 °C pendant 2 h sont présentées sur la figure (Fig III.3 (a)–(f)). On constate que les micrographies sont uniformes. Par conséquent, les micrographies des céramiques PYBZT-PMS ne montrent pratiquement aucune porosité inter-granulaire. Une bonne distribution et une homogénéité dans la taille des grains sont observées, attestant la bonne densité des céramiques.



**Fig III.3** : Les micrographies des céramiques PYBZT-PMS (a) 0, (b) 0.00125, (c) 0.0025, (d) 0,00375, (e) 0,005, (f) 0,00625.

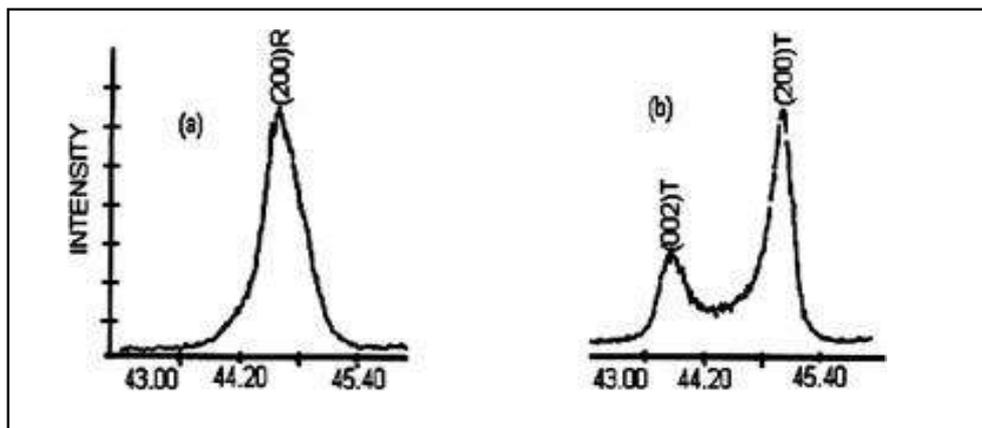
On peut voir que la morphologie des différents échantillons sous sonde semble être très dense, la porosité et la taille des grains diminue avec l'ajout de quantité croissante d'ions  $Y^{3+}$  et  $Bi^{3+}$ . Aucun grain pyramidal n'a été observé, indiquant l'absence des phases pyrochlores indésirables, ce qui valide les résultats DRX.

## 4- Caractérisation structurale des céramiques PYBZT-PMS

### 4-1- Analyse par diffraction de rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb contenant des dopants tels que le  $Y_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  et  $Mn_2O_3$ , nous avons entrepris une étude par la méthode "d'addition géométrique".

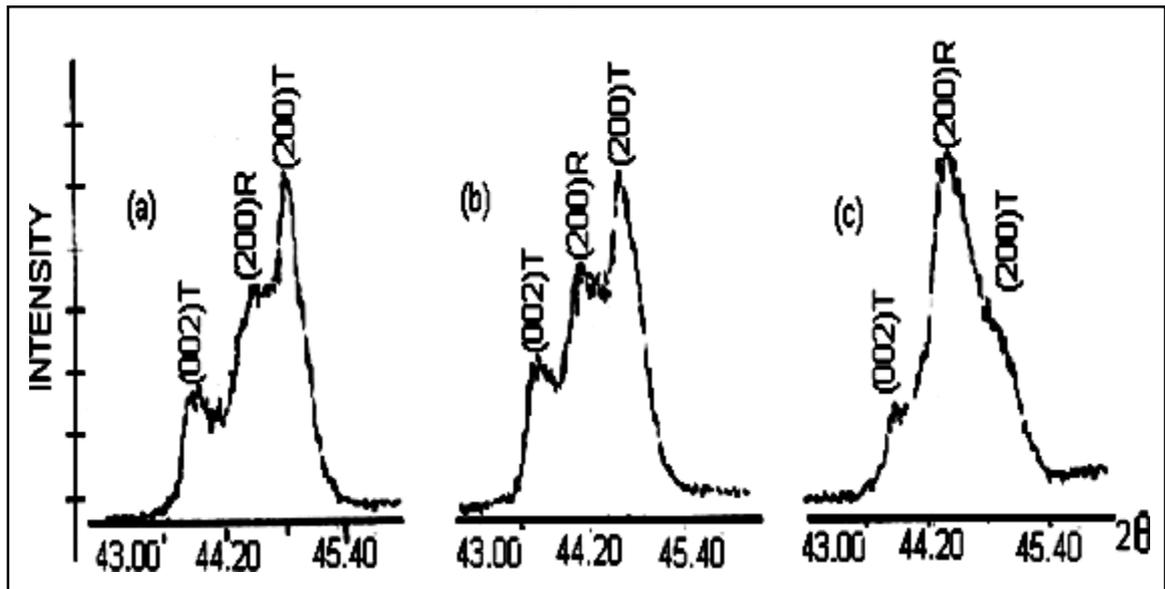
En dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (Fig. III. 4-a). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [18] (Fig III. 4-b).



**Fig III. 4** : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

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

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [19] (Fig III.5-a, b, c).



**Fig III.5 :** Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détectée dans plusieurs régions du spectre de rayons X. Le tableau III.3 résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des phases R et T.

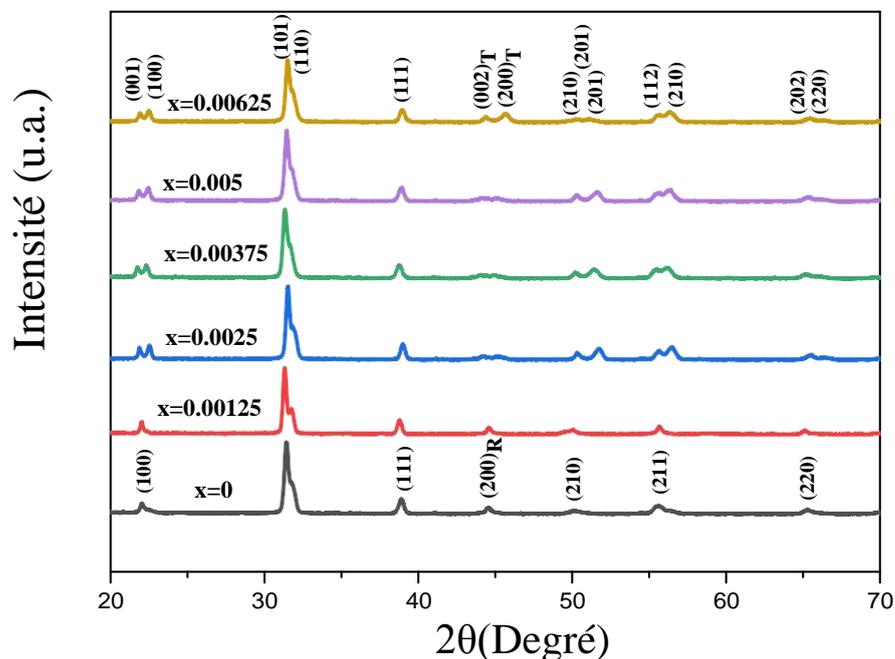
**Tableau III.3 :** Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

$2\theta$	(HKL) <sub>T</sub>	(HKL) <sub>R</sub>
21-23	(001) et (100)	<b>(100)</b>
30-33	(101) et (110)	<b>(110) et (10-1)</b>
37-40	(111)	<b>(111) et (11-1)</b>
43-47	(002) et (200)	<b>(200)</b>
53-56	<b>(112) et (211)</b>	<b>(211), (2-1-1) et (21-1)</b>

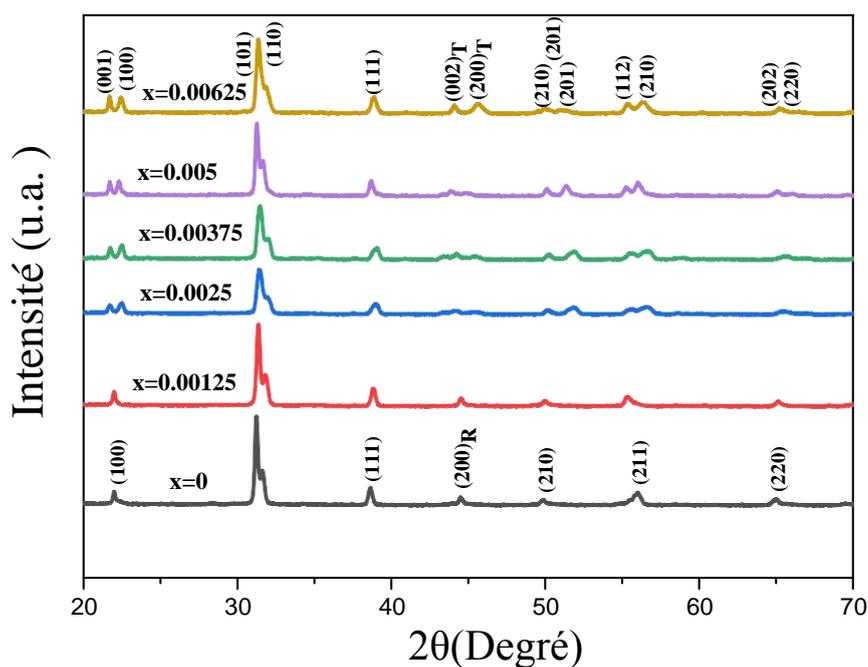
Les diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_{x/2}\text{Bi}_{x/2}[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.92} - (\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.08}]\text{O}_3$  contenant diverses quantités de  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  ( $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ ) frittées à  $1150^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  pendant 2 h sont illustrés aux figures : Fig III.6 et Fig III.7. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $20 < 2\theta < 70$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes

phases. La diffraction des rayons X sur tous nos échantillons de PYBZT-PMS est effectuée à température ambiante. Les diagrammes DRX des deux figures confirment que toutes les poudres PYBZT-PMS sont de nature pure, exempte de phase pyrochlore et de même structure cristalline.

Les phases tétragonale (T), rhomboédrique (R) et tétragonale-rhomboédrique sont identifiées par l'analyse des pics  $[(002)_T, (200)_T \text{ et } (200)_R]$  dans un intervalle  $2\theta$  de  $43^\circ$ - $47^\circ$ . Les résultats des diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PYBZT-PMS frittées à  $1150^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  montrent que la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale (frontière morphotropique de phase (FMP) )  $[(002)_T, (200)_R \text{ et } (200)_T]$  est observée à température ambiante lorsque la teneur en YB est délimitée entre 0.0025 et 0.005 en poids ( $0.0025 \leq x \leq 0.005$ ), et la phase rhomboédrique  $(200)_R$  est obtenue lorsque la teneur en YB correspond à une valeur de  $x \leq 0.00125$ , qui a 8 directions de polarisation possibles. La structure de la solution solide passe de la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale à la phase tétragonale  $(002)_T$  et  $(200)_T$  lorsque la teneur en YB correspond à une valeur de  $x \geq 0.00625$ , qui a 6 directions de polarisation possibles.



**Fig III.6:** Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PYBZT-PMS frittées à  $1150^\circ\text{C}$ .

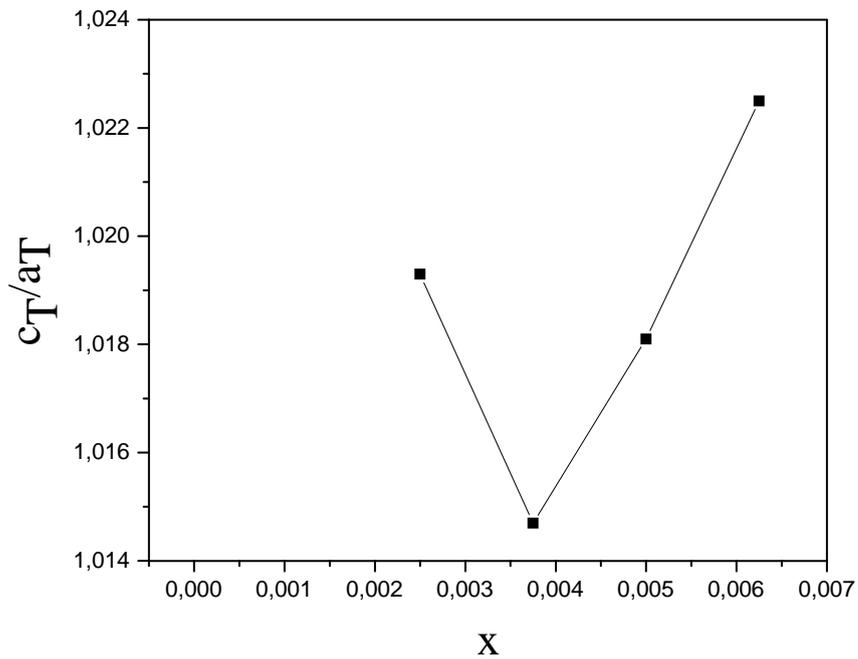
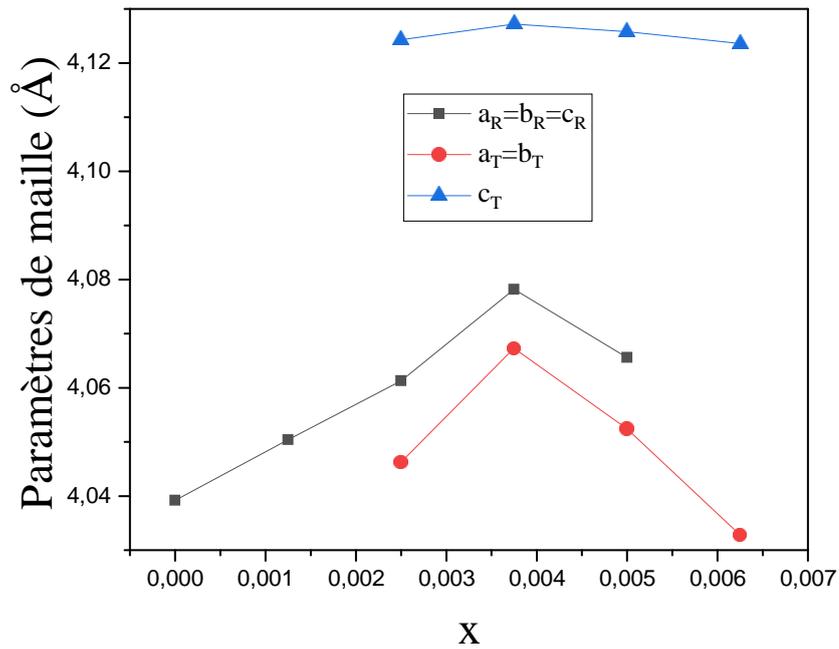


**Fig III.7:** Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C.

Les rayons ioniques de  $Y^{3+}$  (0.90 Å) et  $Bi^{3+}$  (0.103 Å) sont plus petits, comparé à ceux de  $Pb^{2+}$  (1.19 Å) favorisent la transformation de phase de rhomboédrique à tétragonale. Les compositions près du FMP à 14 directions de polarisation possibles devraient affecter les propriétés piézoélectriques et diélectriques [20].

#### 4-2- Paramètres de maille des céramiques PYBZT-PMS

La figure (Fig III.8) montre la variation des paramètres de réseau ( $a_T$ ,  $c_T$  et  $a_R$ ) des phases rhomboédrique et tétragonale ainsi que le rapport de distorsion  $c_T/a_T$  des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C, qui ont été déterminé à l'aide du logiciel X'pert High Score sur les résultats de DRX (Fig III.7).



**Fig III.8 :** Évolution des paramètres de maille ( $a_T$ ,  $c_T$  et  $a_R$ ) et du rapport de distorsion ( $c_T/a_T$ ) en fonction  $x$  des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C.

Les paramètres  $a_T$  et  $c_T$  de la phase tétragonale ont diminué, tandis que le paramètre  $a_R$  de la phase rhomboédrique a augmenté au voisinage de la frontière morphotropique de phase

(FMP). Il a été rapporté dans la littérature que la division de ces réflexions en triplets se produit dans les céramiques préparées de manière conventionnelle en raison de fluctuations de composition, qui dérivent de la diffusion, avec des ions yttrium et bismuth de  $\text{PbYBiO}_3$  occupant les mêmes positions que le plomb.

Les rayons des ions yttrium (3+) et bismuth (3+) sont beaucoup plus petits que ceux des ions  $\text{Pb}^{2+}$ . La substitution des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  entraînerait une forte augmentation du paramètre de maille du PZT rhomboédrique et ceci est en accord avec les résultats expérimentaux comme le montre la figure (Fig III.8). La substitution des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  provoquerait une distorsion ( $c_T/a_T$ ) du réseau pour rendre la diffusion des ions plus facile par un effet d'anti-bourrage, par conséquent, accélérer le passage de la phase rhomboédrique à la phase tétragonale [21].

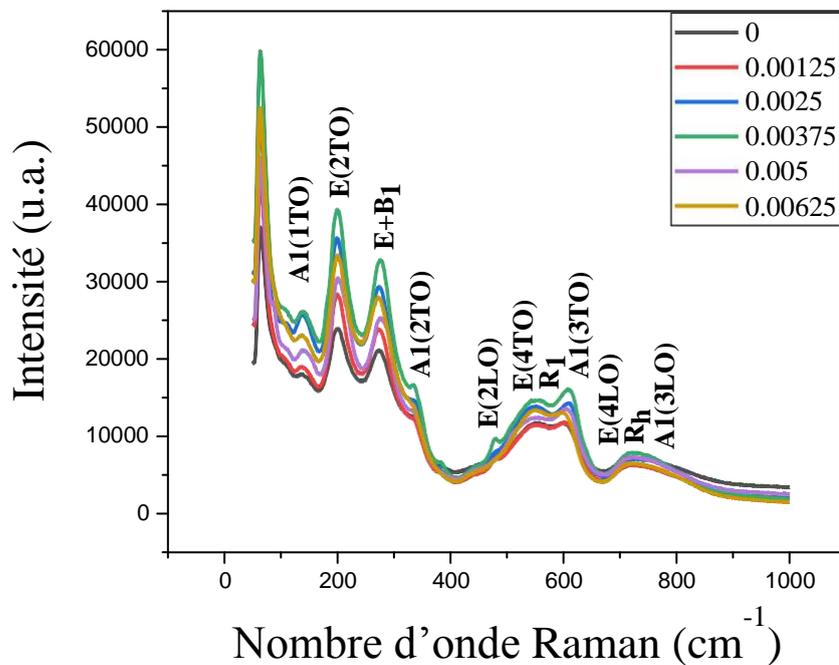
### **4-3-La spectroscopie Raman des céramiques PYBZT-PMS**

La spectroscopie Raman apparaît comme un outil d'analyse particulièrement bien adapté à l'étude des matériaux ferro-piézoélectriques de la famille des PZT [22-25] qui présente une phase complexe de structures cristallines : rhomboédrique (R), tétragonale (T) et intermédiaire (MPB), définie comme une structure monoclinique [26-28].

En effet, cette technique est directement reliée aux entités polaires et elle est très sensible aux petites modifications structurales. Lors de l'interaction lumière-matière (du type photon-phonon), il en résulte bien évidemment les ondes Raman qui contiennent l'information unique ou la signature Raman du milieu cristallin. Ces ondes sont les modes normaux de vibration du milieu cristallin exploitant ainsi le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le composé lui-même; sa nature (formule chimique, éléments constituants) et sa phase (symétrie, agencement des atomes, structures cristallines) ...etc.

La spectroscopie Raman est sensible à la symétrie des structures cristallines et elle est utilisée pour approfondir l'étude de la structure et de l'évolution de phase des céramiques. La figure (Fig. III.9) montre les spectres Raman à température ambiante enregistrés dans l'intervalle de nombres d'ondes de  $50\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  des céramiques  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_{x/2}\text{Bi}_{x/2}[(\text{Zr})_{0.53}$

$\text{Ti}_{0.47}\text{O}_{0.92}-(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.08}\text{O}_3$  ( $x=0, 0,00125, 0,0025, 0,00375, 0,005$  et  $0,00625$ ). Les spectres montrent des pics autour de 204, 265, 325, 558, 706 et 759  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant bien aux pics Raman typiques pour la pérovskite PZT [29, 30]. Chaque pic représente le mode vibrationnel actif Raman pour un échantillon donné, suggérant que les échantillons sont purs et ne contiennent aucune inhomogénéité de composition.



**Fig III.9 :** Les spectres Raman des céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C et analysés à température ambiante.

L'analyse de diffusion Raman est une méthode efficace pour détecter le degré de désordre structural, tel que les phases tétragonale et rhomboédrique dans les systèmes à base de PZT près du FMP [31–35]. En tant qu'état ferroélectrique en dessous de la température de Curie, trois modes  $T_{1u}$  cubique sont transformés en modes A1+E en symétrie à la fois tétragonale et rhomboédrique. Le mode  $T_{2u}$  est transformé en mode B1+E (silencieux) en symétrie tétragonale ou rhomboédrique et le mode E en symétrie rhomboédrique. De plus, les caractéristiques Raman distinguables au cours de la transition de phase rhomboédrique-tétragonale peuvent être facilement présentées dans les régions de décalages Raman faibles et élevés.

Dans l'étendu des décalages Raman de 130 à 480  $\text{cm}^{-1}$  (la région de fréquence médiane), cinq pics apparaissent à la fois pour les structures rhomboédriques et tétragonales.

L'intensité du pic dans la structure tétragonale et rhomboédrique coexistant est attribuée à E(2TO (optique transversale)). Les modes A1(1TO), silencieux (E+B1), A1(2TO) et E(2LO (optique longitudinale)) correspondent aux structures tétragonales ou rhomboédriques. Pour les décalages Raman situés dans la fourchette de haute fréquence de 500-900  $\text{cm}^{-1}$ , les phases tétragonales et rhomboédriques peuvent être facilement observées par leurs variations de A1(3TO), A1(3LO), E(4TO), E(4LO), Modes  $R_1$  et  $R_h$ . Le mode tétragonal A1(3TO) situé à environ 598  $\text{cm}^{-1}$ , le mode tétragonal E(4TO) à 556  $\text{cm}^{-1}$  et le mode rhomboédrique  $R_1$  à environ 574  $\text{cm}^{-1}$  sont tous générés transversalement (flexion O–B–O) modes de la transformation  $T_{1u}$ . De même, les modes tétragonaux A1(3LO) et E(4LO) à environ 780 et 717  $\text{cm}^{-1}$  respectivement et le mode rhomboédrique à 725  $\text{cm}^{-1}$  sont la transformation longitudinale générée (étirement B–O) de  $T_{1u}$ .

Les intensités du mode tétragonal E(2TO) augmentent avec l'augmentation de la teneur en x dans le système céramique étudié, ce qui signifie que la transformation de la phase rhomboédrique en phase tétragonale a lieu [36]. Cependant, les intensités rhomboédriques sont décroissantes, ce qui est également révélateur d'une présomption de transformation de la phase rhomboédrique en une phase tétragonale, alors que les échantillons contenant  $x=0.0025$ , 0.00375 et 0.005 indiquent la coexistence d'une phase tétragonale et d'une phase rhomboédrique avec une compétition de mode E( 2TO) et  $R_h$  avec des intensités modérées. Cette analyse des spectres Raman confirme les résultats des DRX obtenus sur ces échantillons en céramiques.

## **5-Propriétés diélectriques des céramiques PYBZT-PMS**

La mesure diélectrique peut donner des informations sur les propriétés électriques d'un matériau en fonction de la fréquence et de la température. L'analyse de la propriété diélectrique mesure deux caractéristiques électriques des matériaux. L'un est capacitif qui est lié à la nature isolante des matériaux et représente la capacité de stocker les charges et le second est la nature conductrice des matériaux qui donne des informations sur le transport des charges électroniques. Grâce à cette analyse, la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et la perte diélectrique ( $\tan\delta$ ) d'un matériau peuvent être déterminées, ce qui explorera l'application technologique [37].

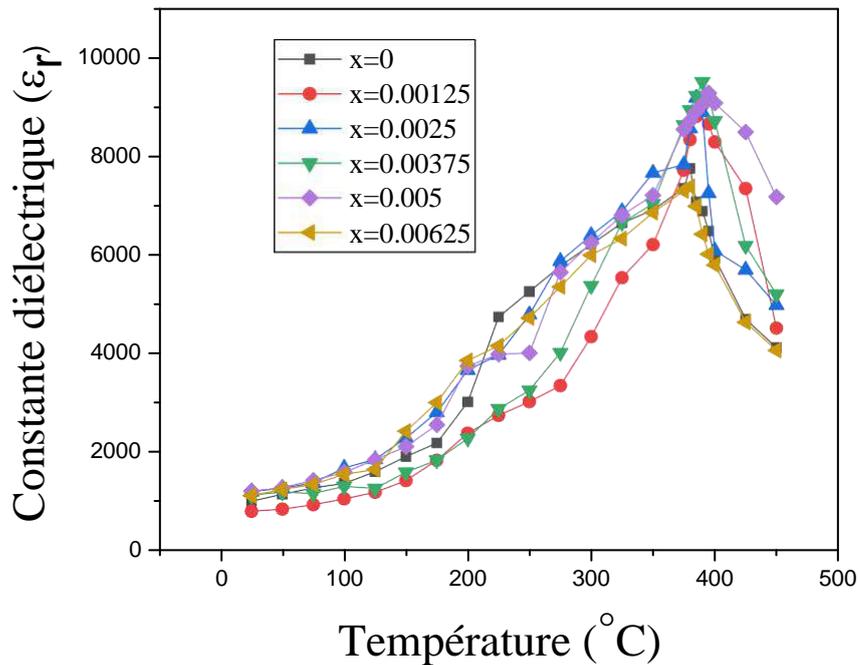
Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de PYBZT-PMS de diamètre 5 mm et d'environ 1mm d'épaisseur, frittées à 1200 °C pendant 2 heures. Ces pastilles sont polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une fine couche conductrice de laque d'argent. Ces mesures ont été effectuées au cours d'une montée de température de la température ambiante à 450 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, et pour différentes fréquences.

## **5-1-Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )**

### **5-1-1-Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température**

La variation des courbes de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) avec la température de tous les échantillons en céramique  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_{x/2}\text{Bi}_{x/2}[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.92}-(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.08}]\text{O}_3$  ( $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ ) pour 1kHz comme fréquence de mesure, sont illustrées à la figure (Fig III.10). Ces courbes montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure c'est-à-dire, la valeur de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) augmente progressivement lorsque la température augmente jusqu'à sa valeur maximale ( $\epsilon_{\text{max}}$ ), puis diminue. Cette anomalie diélectrique indique une transition de phase ; de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique à cette température particulière généralement appelée température de Curie ou température de transition ( $T_c$ ) [38–40].

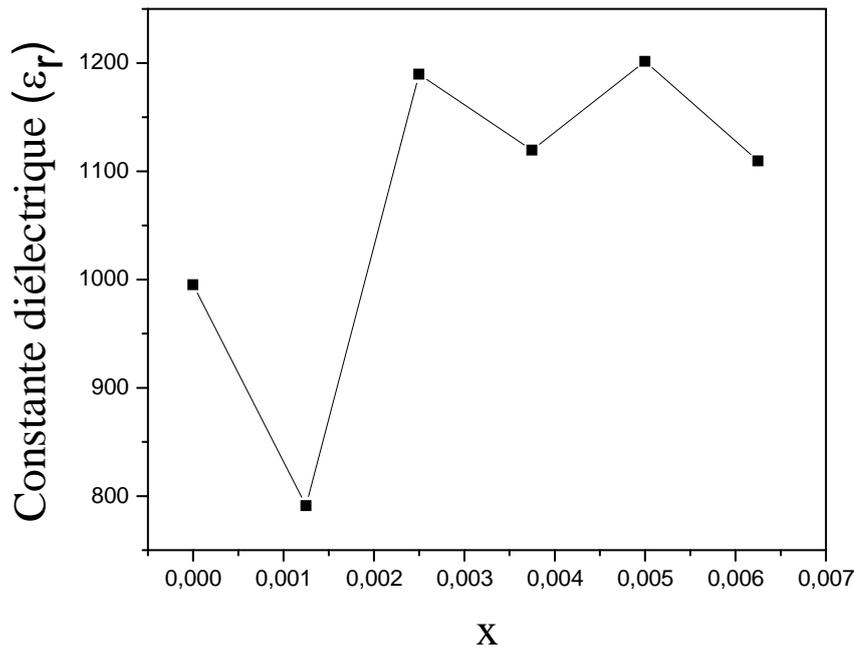
Plusieurs auteurs [42–44] ont montré la corrélation entre la taille des grains et les propriétés diélectriques dans les matériaux céramiques. Ces études ont montré que l'augmentation de la taille des grains conduit à une diminution de la permittivité diélectrique et à l'augmentation des pertes diélectriques. De plus, les joints de grains provoquent des tensions importantes au niveau des grains qui amènent de fortes permittivités [41, 44]. Dans notre cas, les grains de nos céramiques sont assez fins et l'allure croissante des courbes vers les hautes températures peut être partiellement attribuée aux tensions créées aux niveaux des joints de grains. Mais cet accroissement est surtout dû à l'augmentation de la conductivité électrique dans ces matériaux, due à la substitution. Les ions chargés s'accumulent sur la surface et provoquent une polarisation interfaciale du matériau et font augmenter les permittivités et les pertes diélectriques [45].



**Fig III.10** : Variations thermiques de la permittivité diélectriques  $\epsilon_r$  à 1kHz pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C ( $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005, 0.00625$ ).

### 5-1-2- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la teneur en x

La figure (Fig III.11) montre l'évolution de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) des échantillons de céramique PYBZT-PMS selon x à température ambiante et 1 kHz. Il a été trouvé que  $\epsilon_r$  augmente puis diminue lorsque la teneur en x augmente. La valeur  $\epsilon_r$  maximale (1201) est obtenue à une teneur en x = 0.005, ce qui peut être dû à la forte densification de la céramique.

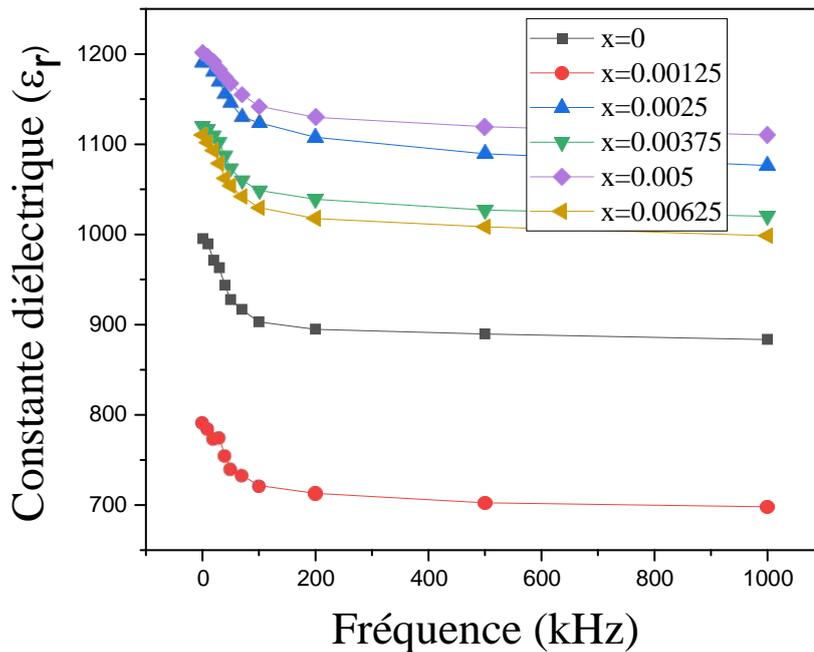


**Fig III.11** : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la teneur en x des céramiques PYBZT-PMS.

### 5-1-3- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Les tracés de la constante diélectrique en fonction de la fréquence des échantillons en céramique PYBZT-PMS ( $x=0-0.00625$ ), à température ambiante sont représentés sur la figure (Fig III.12). On peut voir que la constante diélectrique de tous les échantillons diminue fortement avec l'augmentation de la fréquence dans la gamme des basses fréquences, tandis que la permittivité diélectrique a tendance à être stable à des fréquences plus élevées. Cela peut être attribué aux différentes réponses de divers mécanismes de polarisation dans différentes régions de fréquence, et la relaxation de polarisation est attribuée à ce phénomène [46, 47].

A basse fréquence, tous les types de polarisations (polarisation ionique, électronique, dipôle et charges d'espace) contribuent à la constante diélectrique. A des fréquences plus élevées, la dépolarisation facile des dipôles qui existent au niveau de l'interface faiblement liée et des régions limites entraîne une faible valeur de la constante diélectrique. A plus haute fréquence, seule la polarisation d'orientation contribue à la constante diélectrique [48, 49].



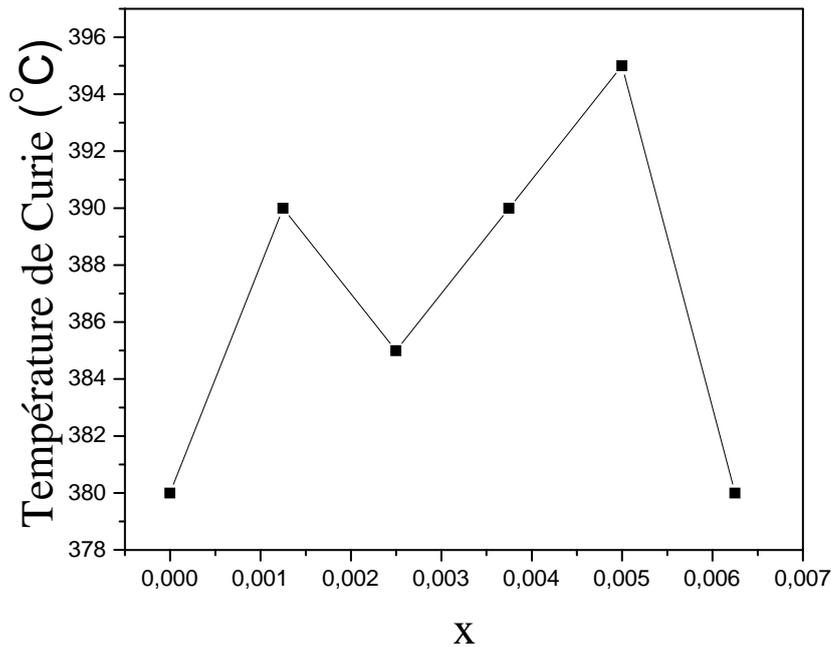
**Fig III.12 :** Evolution de la constante diélectrique des échantillons en céramique PYBZT-PMS en fonction de la fréquence mesurée à température ambiante.

#### 5-1-4-Evolution de la température de Curie en fonction de la teneur x

La figure (Fig III.13) donne la variation de la température de Curie ( $T_c$ ) en fonction de la teneur en x pour l'ensemble des échantillons en céramique PYBZT-PMS frittés à 1200 °C.

$T_c$  augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en x (jusqu'à une valeur de  $x \leq 0.005$ ), ils sont respectivement de 380, 390, 385, 390, 395 °C, puis réduit à une teneur de  $x=0.00625$  (380 °C).

L'échantillon ayant la composition  $x = 0.005$  montre une valeur maximale de la constante diélectrique ( $\epsilon_{max}$ ) qui est de 9279 près de  $T_c$ . De plus, la substitution de Y et de Bi dans les céramiques PYBZT-PMS augmente la température de transition de 380 °C ( $x=0$ ) à 395 °C ( $x=0.005$ ), ce qui est assez élevé et peut être utile dans les applications techniques. La raison de l'amélioration des propriétés diélectriques et la densification de la microstructure pour la composition  $x=0.005$  peut être attribuée au fait que la composition est très proche de la frontière morphotropique de phase (FMP) [50, 51].



**Fig III.13 :** Variation de la température de Curie ( $T_c$ ) en fonction de la teneur en x pour l'ensemble des échantillons en céramique PYBZT-PMS frittés à 1200 °C.

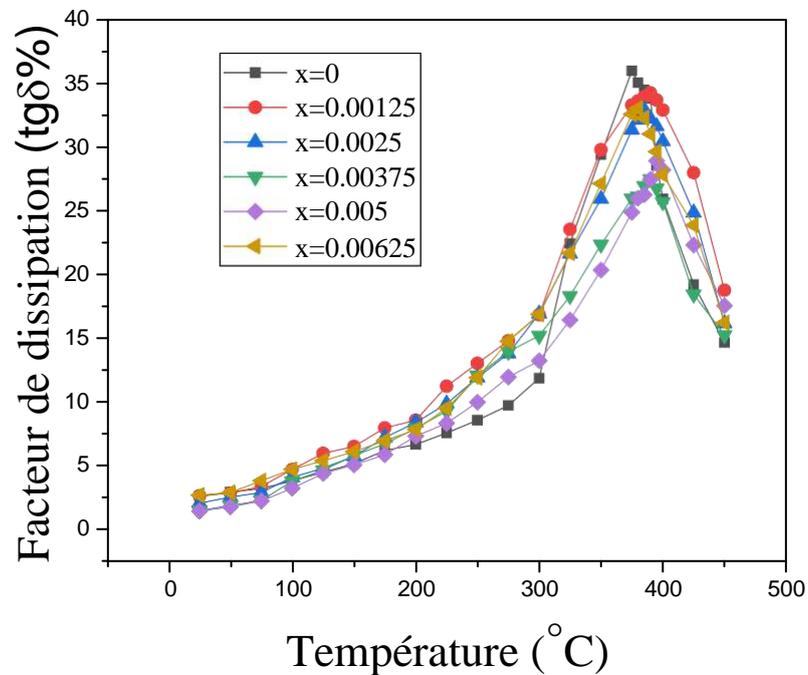
## 5-2-Les pertes diélectriques ( $tg\delta$ )

### 5-2-1- Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température

Les évolutions thermiques des pertes diélectriques ( $tg\delta$ ) des compositions en céramique PYBZT-PMS, avec diverses teneurs en  $Y_2O_3$  et  $Bi_2O_3$  mesurées à 1 kHz, pour une plage de température d'essai allant de la température ambiante à 450 °C, sont représentées sur la figure (Fig III.14).

Pour toutes les compositions frittées à 1200 °C, le tracé de  $tg\delta$  en fonction de la température, croît tout d'abord lentement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition de phase ferroélectrique – paraélectrique ( $T_c$ ) puis diminue. Cette augmentation du facteur de dissipation électrique ( $tg\delta$ ) peut être due à une augmentation de la conduction électrique du courant résiduel et du courant d'absorption [52, 53]. La perte diélectrique est une contribution de la perte de conduction due à la migration des ions, au saut d'ions, ainsi qu'à la polarisation des ions et à la perte de

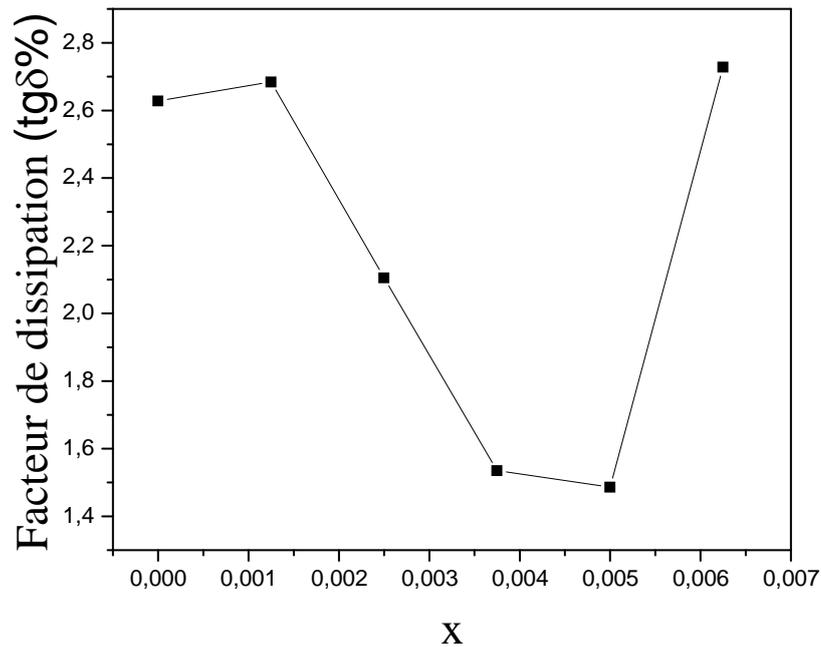
vibration. On peut voir que toutes les céramiques PYBZT-PMS présentent une perte diélectrique  $< 0,4$ . Les faibles valeurs de  $\text{tg}\delta$  sont trouvées pour les trois compositions qui appartiennent à la FMP (à  $\epsilon_{\text{max}}$ ).



**Fig III.14 :** Variations thermiques du facteur de dissipation  $\text{tg}\delta$  à 1kHz pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C ( $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005, 0.00625$ ).

### 5-2-2-Evolution des pertes diélectriques en fonction de la teneur en x

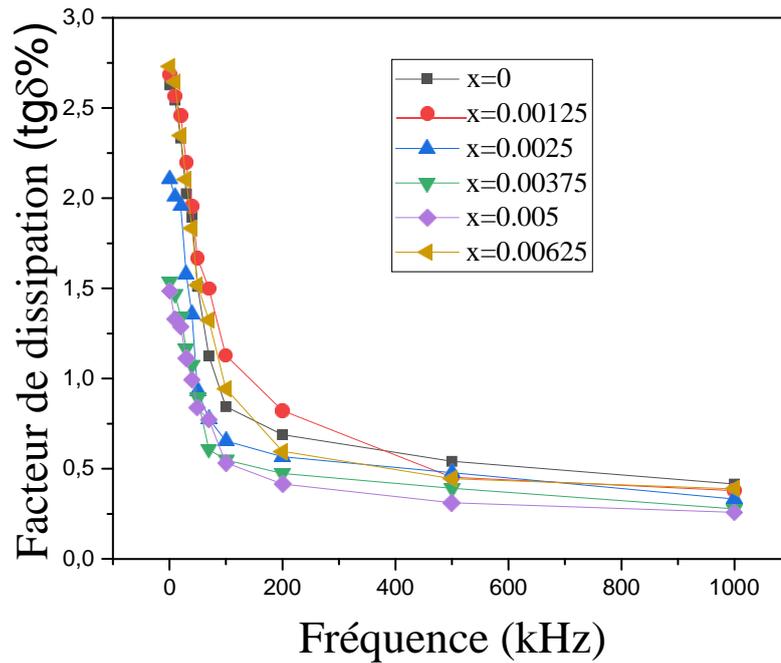
La figure (Fig III.15) présente la variation de  $\text{tg}\delta$  des céramiques PYBZT-PMS en fonction de  $x$  mesuré à 1 kHz et à température ambiante. Lorsque la teneur en  $x \leq 0.00125$ ,  $\text{tg}\delta$  augmente avec la teneur en  $x$ . Lorsque la teneur en  $x$  était de  $0.0025 \leq x \leq 0.005$ ,  $\text{tg}\delta$  diminuait progressivement avec l'augmentation de la teneur en  $x$ , puis augmentait avec la teneur en  $x > 0.005$ . Il est rapporté que la densification plus élevée peut réduire la perte diélectrique ( $\text{tg}\delta$ ) de la céramique [54–57]. Ainsi, le  $\text{tg}\delta$  le plus bas de la céramique PYBZT-PMS est dû à la densité apparente la plus élevée à  $x = 0.0025, 0.00375$  et  $0.005$ .



**Fig III.15 :** Variation de  $\text{tg}\delta$  des céramiques PYBZT-PMS en fonction de x mesuré à 1 kHz et à température ambiante.

### 5-2-3- Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Dans la figure (Fig III.16) nous présentons la variation du facteur de dissipation ( $\text{Tg}\delta$ ) en fonction de la fréquence de tous les échantillons en céramique frittées à 1200 °C et mesurées à température ambiante. Pour tous les échantillons, la perte diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence et prend des valeurs les plus faibles autour de 1000 kHz. Les dipôles inter-faciaux ne peuvent pas s'orienter dans la direction du champ alternatif avec l'augmentation de la fréquence. Ainsi, les charges ne peuvent plus suivre le champ et leur contribution à la constante diélectrique diminue [53, 58].

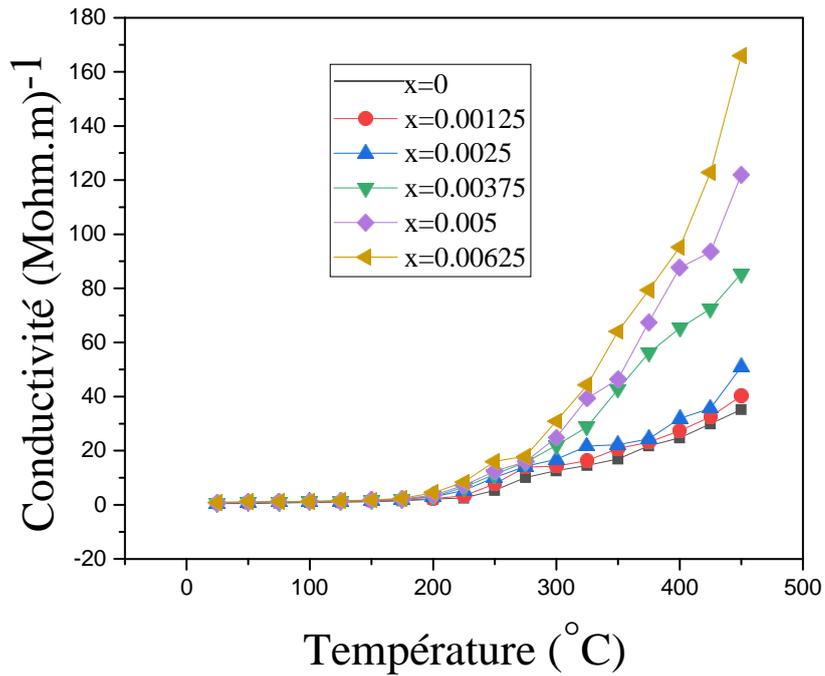


**Fig III.16 :** Evolution de l'angle des pertes diélectriques des céramiques PYBZT-PMS en fonction de la fréquence mesurée à température ambiante.

### 5-3- Conductivité ( $\sigma$ ) et résistivité ( $\rho$ ) électrique

#### 5-3-1- Evolution de la conductivité en fonction de la température

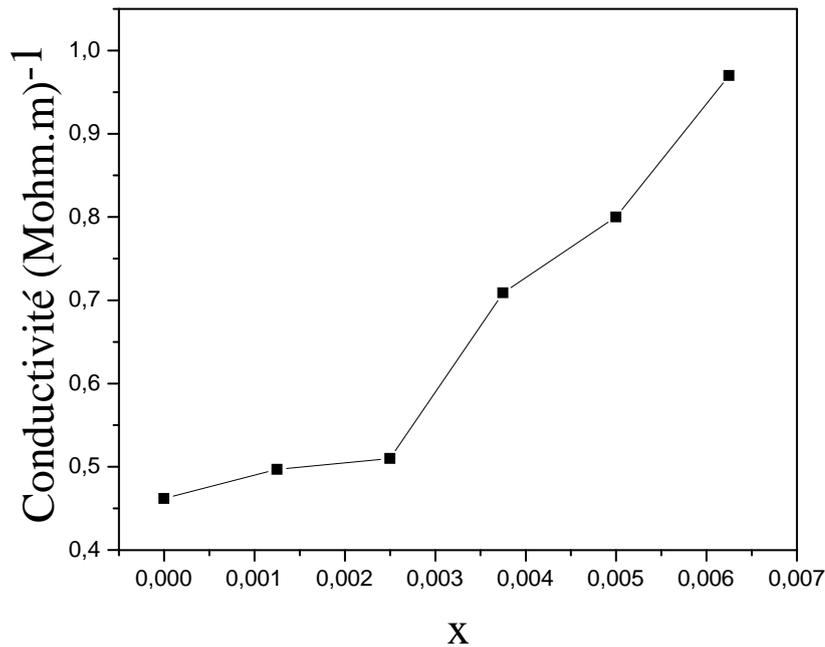
La dépendance de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de la température des céramiques PYBZT-PMS est illustrée sur la figure (Fig III.17), avec  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ . Elle est mesurée dans une large plage de température de  $25\text{ °C}$  à  $450\text{ °C}$  et à  $1\text{ kHz}$ . Les résultats montrent que la conductivité électrique ( $\sigma$ ) augmente avec l'augmentation de la température. De la température ambiante à environ de  $350\text{ °C}$ , une croissance lente de la valeur de  $\sigma$  se produit. Au-dessus d'une température de  $350\text{ °C}$ , une augmentation significative de la valeur est observée. La valeur élevée de l'énergie d'activation à haute température est due aux porteurs de charge activés thermiquement.



**Fig III.17** : Dépendance de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de la température des céramiques PYBZT-PMS mesurée à 1 kHz.

### 5-3-2-Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en x

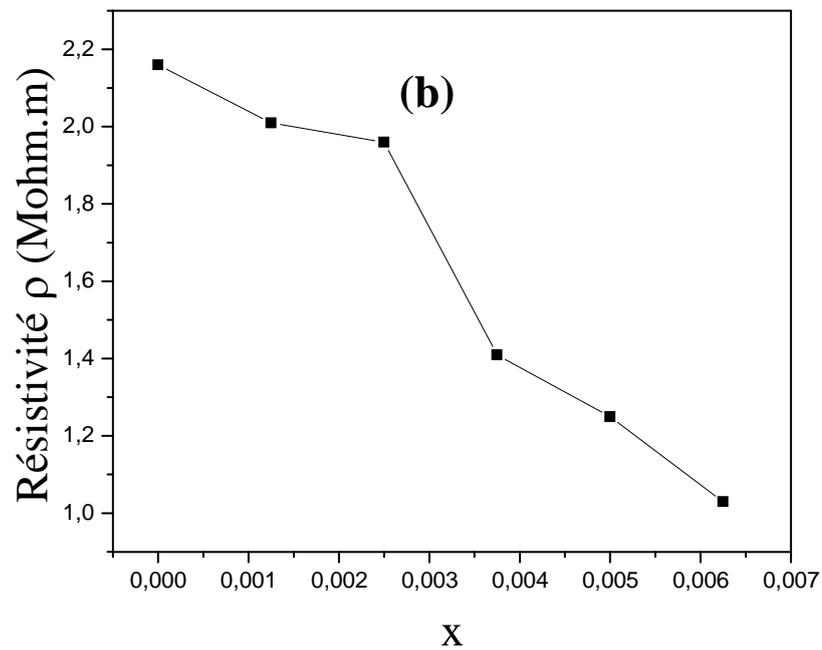
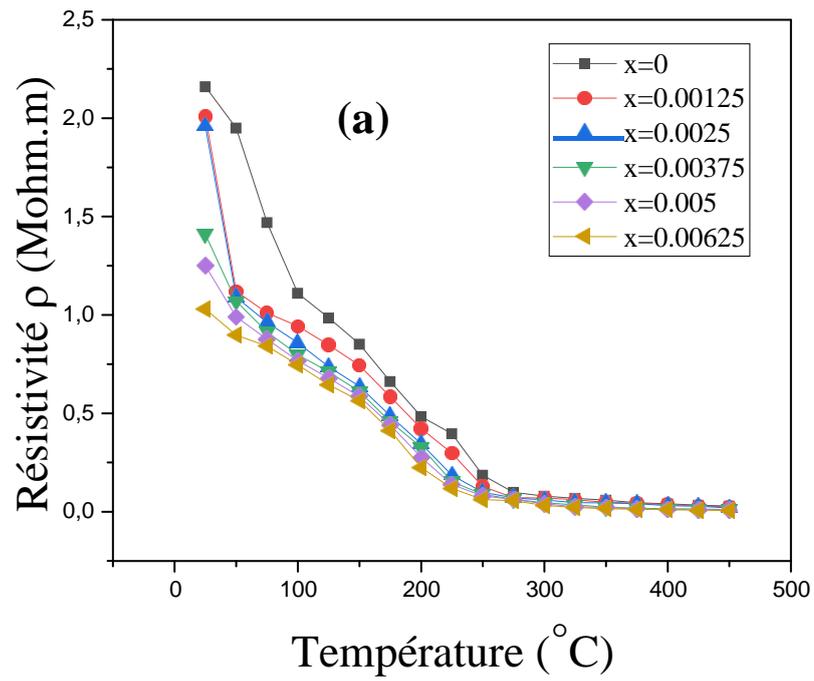
La conductivité électrique de tous les échantillons en fonction de la teneur en x à température ambiante est montrée sur la figure (Fig III.18). Les résultats indiquent que ces échantillons en céramique PYBZT-PMS présentent une augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la teneur en x. Lorsque le contenu x augmente, on a un chemin beaucoup plus conducteur de réseau qui permet aux électrons de passer à travers.



**Fig III.18 :** Variation de la conductivité électrique des céramiques PYBZT-PMS en fonction de la teneur en x à température ambiante.

### 5-3-3-Evolution de la résistivité en fonction de la température et de la teneur en x

Les figures (Fig III. 19 (a) et (b)) montrent l'évolution de la résistivité ( $\rho$ ) avec la température et la teneur en x mesurée à 1 kHz pour les compositions en céramique PYBZT-PMS. Avec l'augmentation de la température et du contenu en Y et Bi, une diminution progressive de la résistivité peut être observée, indiquant un processus thermiquement activé et une augmentation de la conductivité due au saut des porteurs de charge d'un site préférable à un autre.



**Fig III.19** : Evolution de la résistivité ( $\rho$ ) avec : (a) la température, (b) la teneur en x mesurée à 1 kHz pour les compositions en céramique PYBZT-PMS.

## 6- Propriétés piézoélectriques des céramiques PYBZT-PMS

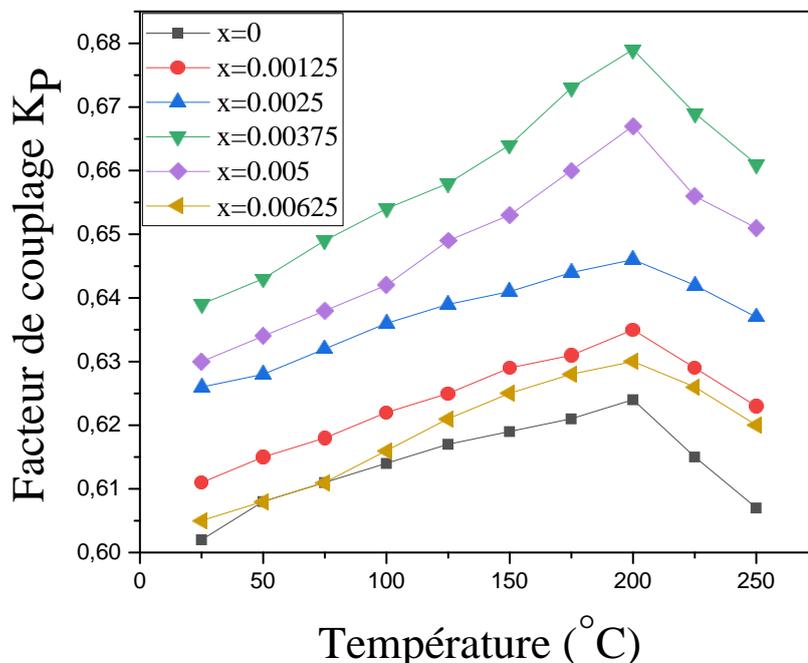
Après 24 heures de l'opération de polarisation des échantillons en céramique frittés à 1200 °C pendant 2 heures, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance pour une fréquence de mesure 1 kHz.

### 6-1-Facteur de couplage électromécanique planaire ( $K_P$ )

#### 6-1-1-Evolution de $K_P$ en fonction de la température

La figure (Fig III.20) montre la dépendance à la température du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_P$  de la céramique PYBZT-PMS avec différentes teneurs en x. Le  $K_P$  augmente dans un premier temps (lorsque la température est inférieure à 200 °C) puis diminue considérablement avec l'augmentation de la température. Ce résultat révèle en outre que la céramique PYBZT-PMS est une candidate prometteuse pour les applications piézoélectriques à haute température.

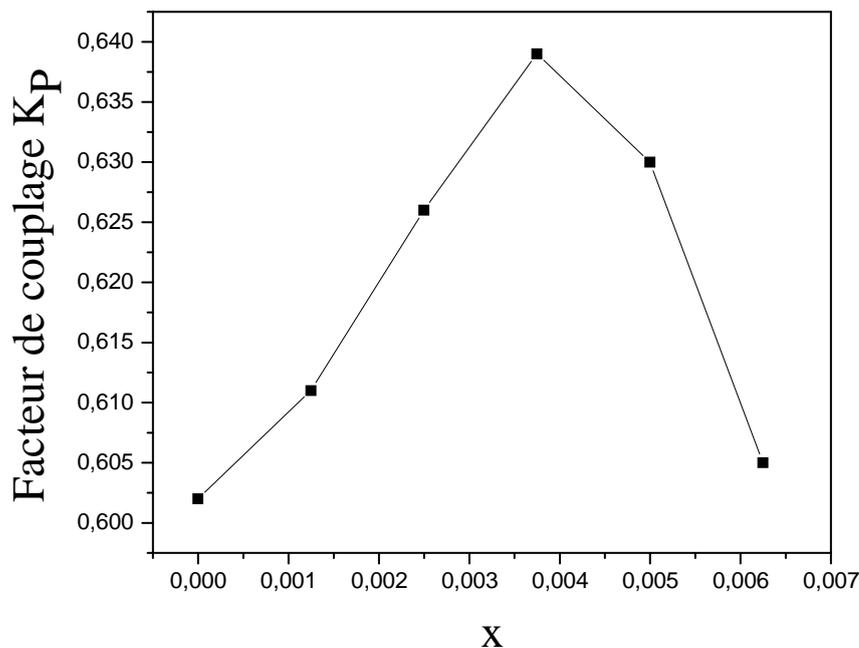
Les dipôles défectueux sur les parois du domaine peuvent agir comme des points d'ancrage qui empêchent le domaine de se déplacer et diminuent donc la valeur  $K_P$  [59].



**Fig III.20** : Dépendance à la température du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_P$  de la céramique PYBZT-PMS avec différentes teneurs en x.

### 6-1-2-Evolution de $K_p$ en fonction de la teneur en x

Le changement de microstructure et de la teneur des dopants affecte également les propriétés piézoélectriques des céramiques. La figure (Fig III.21) montre la variation de  $K_p$  en fonction de la teneur en x de la céramique PYBZT-PMS. Il est observé à partir de cette figure lorsque la teneur en x augmente, la valeur de  $K_p$  augmente et atteint un pic de 0.639 à  $x=0.00375$ , puis diminue avec l'augmentation de la teneur en x. Cela est dû au fait que la structure de phase de la céramique PYBZT-PMS passe de la coexistence de phases tétragonale et rhomboédrique (FMP) à une seule phase tétragonale, avec l'augmentation de la teneur de x. A la frontière morphotropique de phase (FMP), la polarisabilité maximale des céramiques a engendré une valeur maximale de  $K_p$  [60].



**Fig III.21** : Evolution de  $K_p$  en fonction de la teneur en x de la céramique PYBZT-PMS.

### 6-2-Facteur de qualité mécanique ( $Q_m$ )

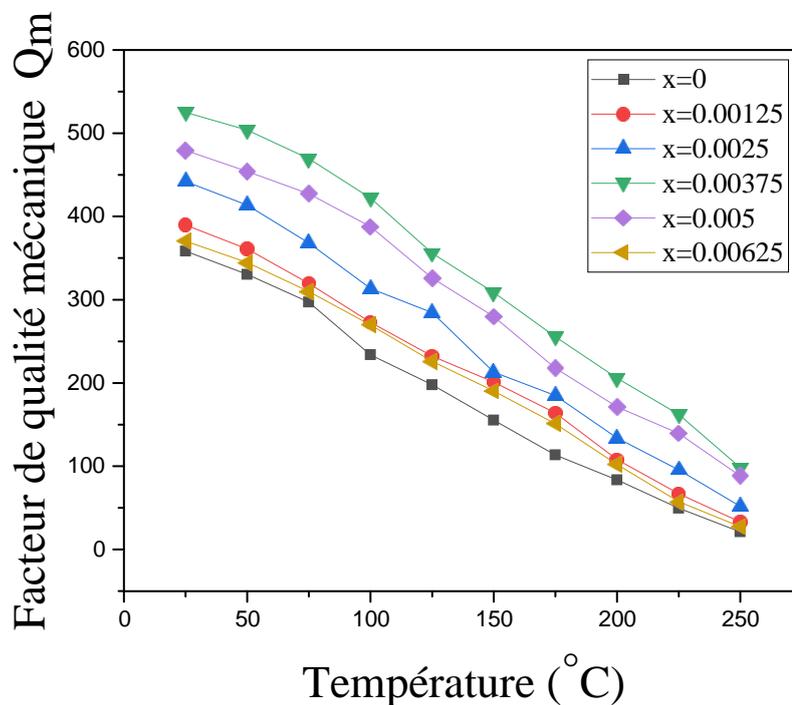
#### 6-2-1-Evolution de $Q_m$ en fonction de la température

La figure (Fig III.22) présente la variation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  en fonction de la température pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à la température de

frittage optimale 1200 °C. Il est montré à partir de cette figure que la valeur du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  des céramiques PYBZT-PMS diminuait continuellement avec l'augmentation de la température. Lorsque la température passe de 25 °C à 450 °C, les valeurs  $Q_m$  de tous les échantillons ont montré une diminution évidente. L'ajout d'ions métalliques positifs (impuretés accepteurs) et de faible valence augmente considérablement le centre de charge négative et les trous porteurs dans le corps en céramique, ce qui génère une grande quantité de charge d'espace [61, 62].

La charge d'espace négative s'accumule à l'extrémité positive du domaine, tandis que la charge d'espace positive s'accumule à l'extrémité négative de la paroi du domaine, formant un champ de charge d'espace dans la même direction que la polarisation d'origine du domaine électrique, ce qui inhibera le mouvement de la paroi du domaine [62, 63].

Avec l'augmentation de la température, la charge d'espace migre dans le corps en céramique, ce qui réduit l'accumulation de charge d'espace et favorise le mouvement de la paroi du domaine. Pour les matériaux PZT mous, la quantité de charge d'espace générée dans le corps en céramique est faible et le changement de température provoque une faible migration de charge d'espace.



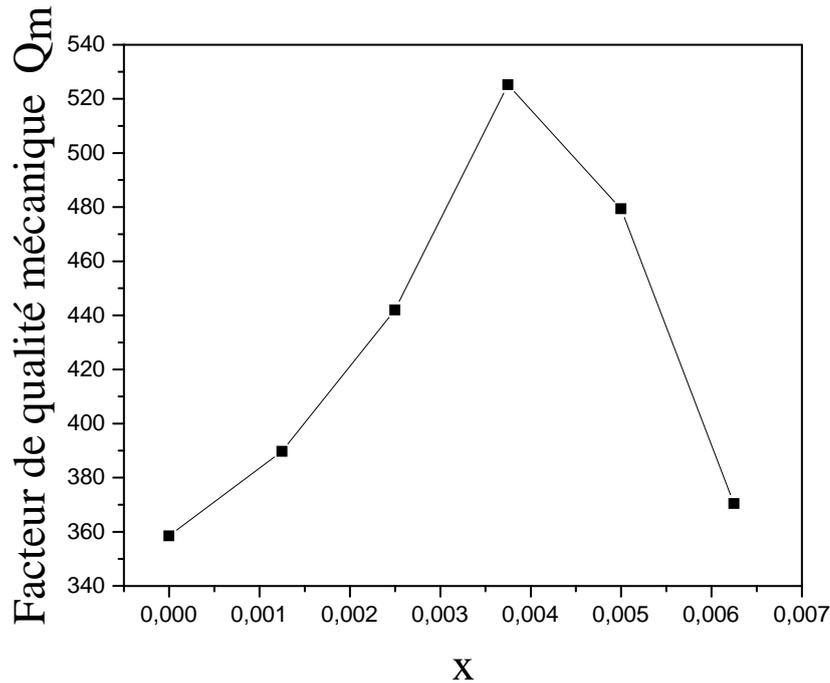
**Fig III.22:** Variation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  en fonction de la température pour les céramiques PYBZT-PMS frittées à 1200 °C.

## 6-2-2-Evolution de Qm en fonction de la teneur en x

La figure (Fig III.23) montre l'évolution du facteur de qualité mécanique Qm des céramiques  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  avec différentes teneurs en x (Y et Bi) mesuré à température ambiante. Avec l'augmentation de la quantité d'ajout de Y et Bi, le Qm est augmenté pour prendre une valeur maximale à 0.00375 en poids de Y et Bi ajouté à la céramique puis diminué.

Les deux principaux facteurs qui améliorent les propriétés électriques des céramiques sont la densité et l'effet de lacune [64]. A la région de transition (T+R) et lors du processus de polarisation, la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques (polarisations orientées) des cinq domaines existants ( $71^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase rhomboédrique et  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase tétragonale) [65].

L'amélioration des propriétés électromécaniques se fait par un choix précis du niveau de dopage. Le dopage provoque l'apparition des lacunes sur la céramique, par conséquent ces lacunes augmentent la rotation et favorisent le mouvement de domaines à  $90^\circ$ ,  $71^\circ$  et  $90^\circ$  [66]. L'apparition de lacunes en plomb provoque une déformation du maillage et augmente le mouvement des parois du domaine [67]. La stabilité du mouvement des parois du domaine est liée à un taux de dopage approprié, causé par la réduction de la taille des grains. Par conséquent, cette réduction de la taille des grains provoque une forte interaction entre les joints et les parois [68, 69].

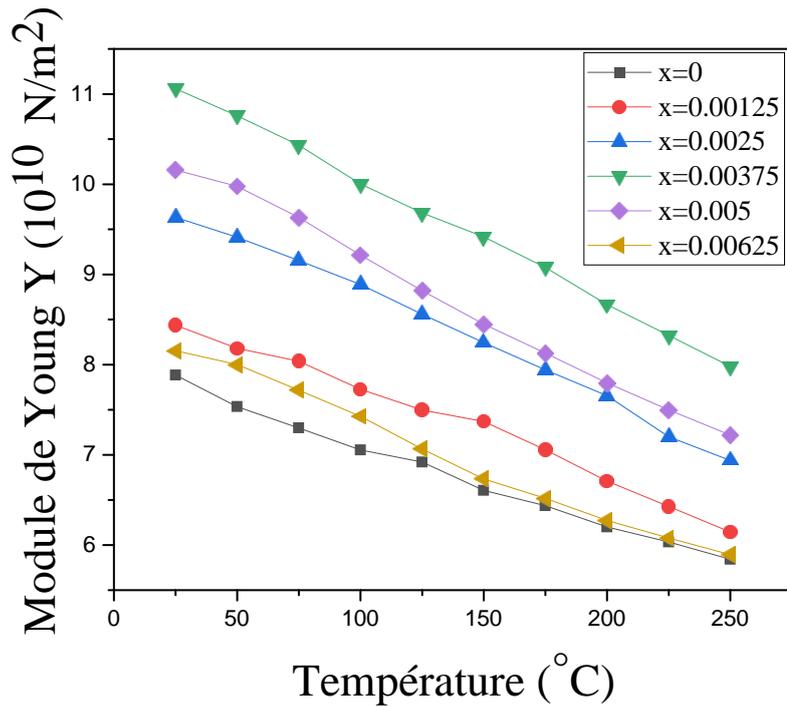


**Fig III.23:** Evolution de  $Q_m$  des céramiques  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  avec différentes teneurs en x mesuré à température ambiante.

### 6-3-Module d'Young (Y)

#### 6-3-1-Evolution du module d'Young en fonction de la température

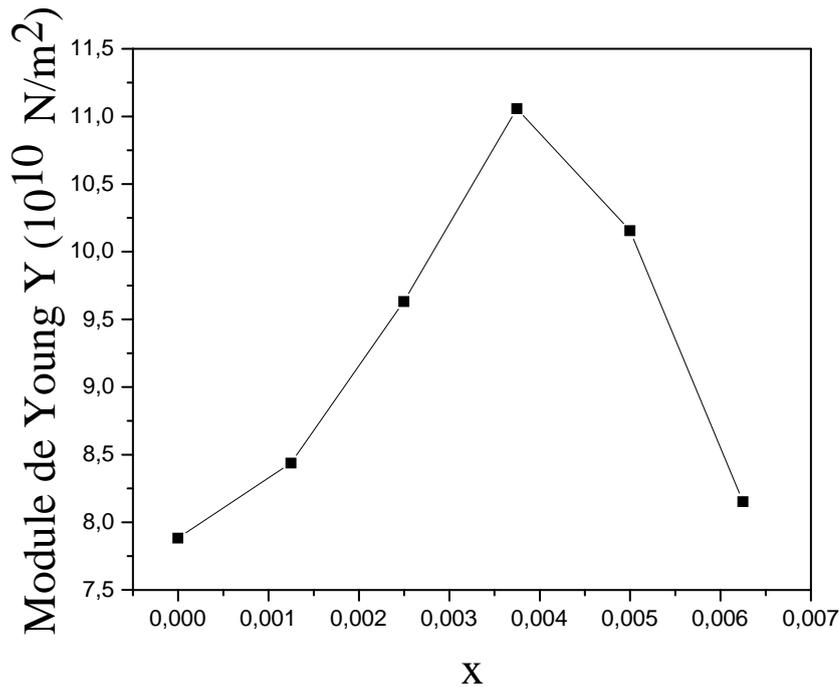
L'évolution du module d'Young  $Y$  en fonction de la température pour tous les échantillons de la céramique PYBZT-PMS frittés à 1200 °C, est illustrée sur la figure (Fig III.24). Avec une augmentation de la température, il y a une diminution marquée de la valeur du module d'Young  $Y$  de manière continue. La diminution de ce facteur pourrait s'expliquer par les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [70].



**Fig III.24 :** Evolution du module d'Young Y en fonction de la température pour tous les échantillons en céramique PYBZT-PMS frittés à 1200 °C.

### 6-3-2-Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en x

L'évolution de Y en fonction de la teneur en x des céramiques PYBZT-PMS, est représentée sur la figure (Fig III. 25). Cette figure montre une augmentation progressive de Y lorsque la teneur en x augmente jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour les échantillons où  $x=0.0025$ ,  $0.00375$  et  $0.005$  près de la frontière morphotropique de phase (FMP). L'augmentation de Y pourrait être expliquée par l'augmentation progressive de la tétragonalité.



**Fig III.25 :** Variation de Y en fonction de la teneur en x des céramiques PYBZT-PMS.

## 6-4-Coefficient piézoélectrique de charge ( $d_{31}$ )

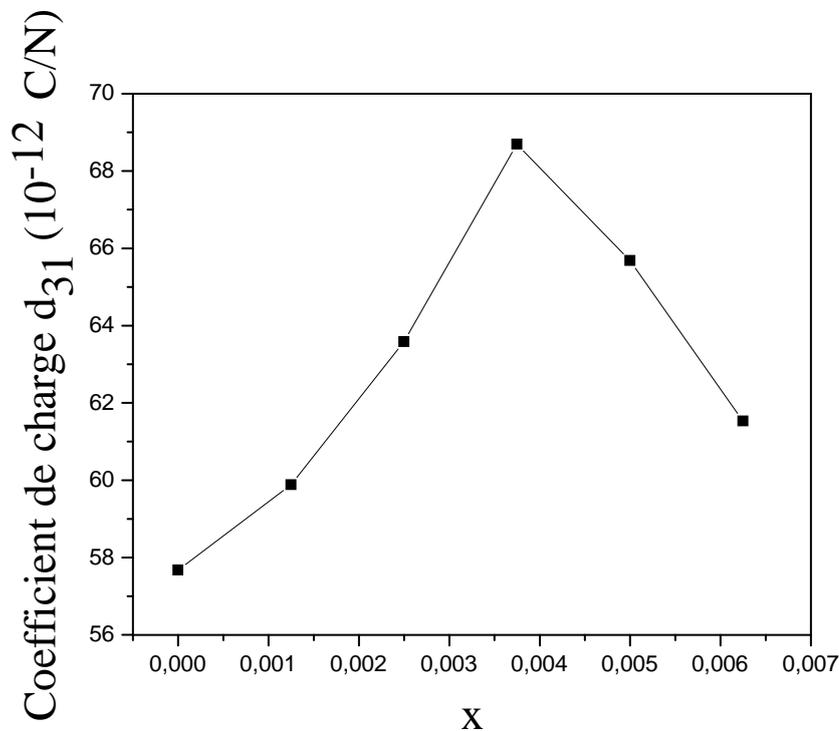
### 6-4-1- Evolution de $d_{31}$ en fonction de la teneur en x

En général, les propriétés piézoélectriques augmentent avec la diminution de la taille des grains, de la porosité et de l'augmentation de l'homogénéité, et avec le changement de structure et de concentrations de dopants.

La figure (Fig III.26) présente le coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  mesuré à la température ambiante pour les différentes compositions en céramique. Les valeurs du coefficient piézoélectrique des compositions  $x=0, 0,00125, 0,0025, 0,00375, 0,005$  et  $0,00625$  sont 58, 60, 64, 69, 66 et 62 p C/N, respectivement. Ces valeurs indiquent que l'ajout des quantités appropriées en Y et Bi a amélioré les propriétés piézoélectriques.

La FMP est bien connu pour jouer un rôle important dans l'amélioration des propriétés piézoélectriques des céramiques piézoélectriques à structure de pérovskite [71–73]. Avec l'augmentation de la teneur en x dans les céramiques PYBZT-PMS, la valeur  $d_{31}$  commence à augmenter fortement jusqu'à  $x=0,00375$  puis diminue. La réponse maximale de

$d_{31}$  (69 p C/N) est observée à  $x=0.00375$ , ce qui peut être attribuable à la présence de la FMP. Avec un dopage de Y et Bi augmenté aux sites Pb, le coefficient piézoélectrique atteint un maximum en raison de la présence de plusieurs ions dans le système [74, 75].



**Fig III.26 :** Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  mesuré à la température ambiante des différentes compositions en céramique.

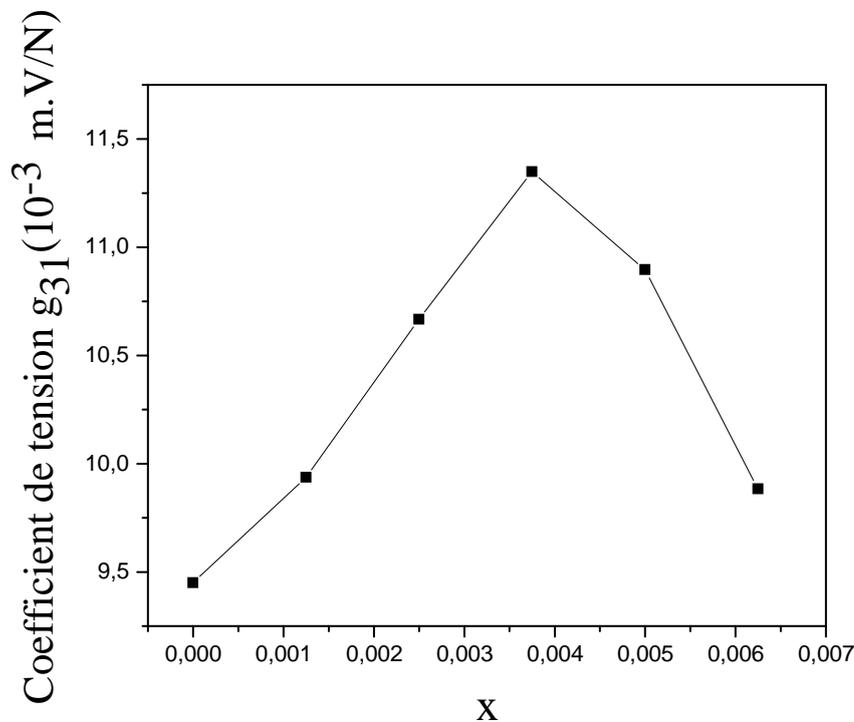
## 6-5-Coefficient piézoélectrique de tension ( $g_{31}$ )

### 6-5-1-Evolution de $g_{31}$ en fonction de la teneur en x

La figure (Fig III. 27) montre la variation du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  pour les céramiques PYBZT-PMS, en fonction de différentes compositions de Y et Bi. La figure (Fig III.21) montre que le coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  augmente avec l'augmentation de la substitution de Y et Bi. Le système céramique PYBZT-PMS où la valeur de  $x=0.00375$  présente un coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  plus élevé.

Selon la définition (Eq. II. 12 de chapitre II), la valeur de  $g_{31}$  dépend de rapport du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  et la permittivité  $\epsilon_r$  du matériau, c'est-à-dire à des valeurs assez grandes de  $d_{31}$  des céramiques PYBZT-PMS, et à petites valeurs de  $\epsilon_r$  rend le  $g_{31}$

relativement élevé par rapport à toutes les autres compositions substituées en Y et Bi. L'augmentation de la permittivité en fonction de la substitution en Y et Bi rend la valeur du rapport ( $d_{31}/\epsilon_r$ ) (ou  $g_{31}$ ) faible.



**Fig III.27 :** Variation du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  pour les céramiques PYBZT-PMS, en fonction de différentes compositions de Y et Bi.

## 7-Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'investigation de l'influence de la température de frittage, de la température, de la fréquence et de la substitution du Pb par le Y et Bi sur les propriétés microstructurales, structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$ .

Les résultats de nos études par microscopie électronique à balayage ont montré que la microstructure change complètement pour les trois compositions où les valeurs de  $x=0.0025$ ,  $0.00375$  et  $0.005$  de la céramique PYBZT-PMS. L'effet de la température de frittage et de la teneur en x sur la densité a été étudiée afin d'optimiser : la température de frittage optimale

1200 °C, et de la densité optimale de 7.82 g/cm<sup>3</sup> (97.75 % de la densité relative) qu'est obtenue pour une valeur de  $x=0.00375$ .

Au cours de ce chapitre nous avons suivi le changement structural en fonction de la teneur en  $x$  à la température ambiante. Nous avons trouvé que la structure change de la symétrie rhomboédrique ( $x=0$  et 0.00125) vers une symétrie rhomboédrique-téragonale (FMP) pour les concentrations de 0.25, 0.375 et 0.5 % en  $x$ , et de la structure d'une symétrie rhomboédrique-téragonale vers une symétrie téragonale pour la concentration de 0.625 % en  $x$ .

L'étude des différents coefficients diélectriques et piézoélectriques en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température. Les mesures diélectriques ont conduit à la mise en évidence des transitions de phases et a confirmé notre étude structurale.

On conclut qu'aux hautes fréquences les pertes diélectriques et la constante diélectrique prennent des valeurs très basses.

Les mesures diélectriques et piézoélectriques entreprises à la température ambiante sur les céramiques étudiées PYBZT-PMS, montrent bien une forte corrélation avec la teneur en  $x$ . C'est ainsi que nous avons obtenu le maximum des coefficients piézoélectriques pour la céramique  $\text{Pb}_{0.99625}\text{Y}_{0.001875}\text{Bi}_{0.001875}[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.92} - (\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.08}]\text{O}_3$  qui manifeste aussi le maximum des propriétés diélectriques.

## Références bibliographiques

- [1] **R. A. Pferner et al.**, *Mechanical properties of PZT ceramics with tailored microstructure*, *Mater. Chem. Phys.*, 61 (1), 24 (1999).
- [2] **A. H. Macias et al.**, *Indentation size effect in soft PZT ceramics with tetragonal structure close to the MPB*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (3), 035407 (2008).
- [3] **Z. He et al.**, *Constitutive modeling of the densification of PZT ceramics*, *J. Phys. Chem. Solids.*, 64 (2), 177 (2003).
- [4] **S. K. Korchagina et al.**, *Rare-earth-doped PbTiO<sub>3</sub>–PbZrO<sub>3</sub> solid solutions*, *Inorg. Mater.* 45 (3), 287 (2009).
- [5] **M. R. Soares et al.**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, *J. Eur. Ceram., Soc.* 20 (3), 321 (2000).
- [6] **R. Yimnirun et al.**, *Stress-dependent scaling behavior of dynamic hysteresis in bulk soft ferroelectric ceramic*, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (24), 242901 (2006).
- [7] **N. Setter et al.**, *Ferroelectric Ceramics: Tutorial Review, Theory, Processing and Applications* (Birkhauser, Basel, Boston, 1993).
- [8] **Y. Bakhaled et al.**, *Structural and dielectric properties of (1-x)Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> - xGdMnO<sub>3</sub> ceramics*, *Cerâmica.*, 67, 471 (2021).
- [9] **M. A. Mohiddon et al.**, *Effect of Nd doping on structural, dielectric and thermodynamic properties of PZT (65/35) ceramic*, *Phys. B: Condens. Matter.*, 395 (1–2), 1 (2007).
- [10] **B. Jaffe et al.**, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London, New York, 1971).
- [11] **S.Y. Chu et al.**, *Doping effects of Nb additives on the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics and its application on SAW device*, *Sens. Actuat. A. Phys.*, 113, 198 (2004).
- [12] **S.Y. Chu**, *Doping effects on the dielectric properties of low temperature sintered lead-based ceramics*, *Mater. Res. Bull.*, 35, 1067 (2000).
- [13] **F. Kahoul et al.**, *Study of dielectric and piezoelectric properties of (1-x)PZT-xSFN ceramics prepared by conventional solid state reaction method*, *J. Chem. Soc. Pak.*, 42 [5], 634 (2020).
- [14] **C. C. Tsai et al.**, *The phase structure, electrical properties, and correlated characterizations of (Mn,Sb) co-tuned PZMnNS–PZT ceramics with relaxation behavior near the morphotropic phase boundary*, *Ceram. Int.* 40 (8), 11713 (2014).

- [15] **M. Valant et al.**, *A mechanism for low-temperature sintering*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (13), 2777 (2006).
- [16] **M. R. Soares et al.**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (3), 321 (2000).
- [17] **F. Kahoul et al.**, *Phase structure, microstructure and dielectric properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{W}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3$  ceramics*, *Ferroelectrics.*, 572, 229 (2021).
- [18] **J. E. GARCIA et al.**, *Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and  $\text{Nb}^{5+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  doped PZT ceramic system*, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol 27 [13-15], 4029 (2007).
- [19] **N. Abdessalem et al.**, *Effect of composition on the electromechanical properties of  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(0.9-x)}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$  ceramics*, *Ceram. Interna.*, Vol 33 [2], 293 (2007).
- [20] **C. Cheng et al.**, *The effects of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping on properties of PNN–PZT ceramics near morphotropic phase boundary*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* , 28, 1624-1630 (2017).
- [21] **C. Y. Chen et al.**, *Influence of the sintering temperature on phase development in PMnN–PZT ceramics*, *Ceram. Interna.*, 33 [2], 263-268 (2007).
- [22] **K. C. V. Lima et al.**, *Raman study of morphotropic phase boundary in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  at low temperatures*, *Physi. Revie. B.*, 63, 184105 (2001).
- [23] **J. Rouquette et al.**, *Étude du diagramme des phases pression-température du système PZT: Études cristallographiques, spectroscopiques et diélectriques*, *J. Physi. IV. France.*, 113, 143 (2004).
- [24] **R. S. Katiyar et al.**, *Dynamical study of phonons in ferroelectric lead titanate*, *J. Physi. Colloques*, 42 (C6), C6-433 (1981).
- [25] **C. M. Foster et al.**, *Anharmonicity of the lowest-frequency A & (TO) phonon in  $\text{PbTiO}_3$* , *Physi. Revie. B.*, 48, 10160 (1993).
- [26] **A. G. S. Filho et al.**, *Raman scattering study of the  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions*, *Physi. Revie. B.*, 66, 132107 (2002).
- [27] **A. G. S. Filho, et al.**, *Phase of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  ceramics: Raman and phenomenological thermodynamic studies*, *Physi. Revie. B.*, 61, 14284 (2000).
- [28] **Z. Necira**, *Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3-z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotrope de phase(FPM)*, *Thèse doctorat, Université de Biskra* (2018).

- [29] **A. G. S. Filho et al.**, *Raman scattering study of the  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  system: rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions*, *Phys. Rev. B.*, 66 (13), 132107 (2002).
- [30] **J. Frantti et al.**, *Effect of A and B-cation substitutions on the phase stability of  $PbTiO_3$  ceramics*, *Phys. Rev. B.*, 59 (1), 12 (1999).
- [31] **B. Noheda et al.**, *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , *Phys. Rev. B.*, 63 (1), 014103 (2000).
- [32] **Z. Xia et al.**, *Phase transformation in  $(0.9-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $0.10PbZrO_3$  piezoelectric ceramics: X-ray diffraction and Raman investigation*, *Soli. Stat. Commun.*, 142 (6), 323 (2007).
- [33] **H. Zhang et al.**, *Phase transition revealed by Raman spectroscopy in screen-printed lead zirconate titanate thick films*, *J. Appl. Phys.*, 76 (7), 4294 (1994).
- [34] **M. K. Zhu et al.**, *Analysis of phase coexistence in  $Fe_2O_3$ -doped  $0.2PZN$ - $0.8PZT$  ferroelectric ceramics by Raman scattering spectra*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (12), 3739 (2006).
- [35] **C. C. Tsai et al.**, *The phase structure, electrical properties, and correlated characterizations of (Mn, Sb) co-tuned  $PZMnNS$ - $PZT$  ceramics with relaxation behavior near the morphotropic phase boundary*, *Ceram. Int.*, 40 (8), 11713 (2014).
- [36] **A. Meklid et al.**, *Phase structure, microstructure and electrical properties of  $PCNS$ - $PZ$ - $PT$  ternary ceramics near the morphotropic phase boundary*, *Appl. Phys. A.*, 126 (1), 32 (2020).
- [37] **N. Sahu et al.**, *Structural investigation and dielectric studies on Mn substituted  $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$  perovskite ceramics*, *Ceram. Int.*, 38 (2), 1549 (2012).
- [38] **B. Tiwari, and R. N. P. Choudhary**, *Frequency-temperature response of  $Pb(Zr_{0.65-x}Ce_xTi_{0.35})O_3$  ferroelectric ceramics: structural and dielectric studies*, *Phys. B: Condens. Matt.*, 404 (21), 4111 (2009).
- [39] **Z. Liu et al.**, *Synthesis, structure, and properties of the  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O_3$  ternary solid solution system around the morphotropic phase boundary*, *Phys. Status Solidi A.*, 215 (20), 1 (2018).
- [40] **B. Behera et al.**, *Structural and electrical properties of  $LiBa_2V_5O_{15}$  ceramics*, *Phys. Status Solidi A.*, 204 (7), 2479 (2007).

- [41] **W. Zhu et al.**, *Fast-sintering of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powders and their dielectric properties*, *J. Mater. Scie.*, 32 (16), 4303 (1997).
- [42] **M. B. Park et al.**, *Effect of the grain size and chemical features on the phase transition and physical characteristics of nano-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics*, *Mater. Sci. Eng. B.*, 99 (1-3), 155 (2003).
- [43] **X. H. Wang et al.**, *The grain size effect on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> based ceramics*, *Mater. Sci. Eng. B.*, 99 (1-3), 199 (2003).
- [44] **T. Hiramatsu et al.**, *Effects of grain boundary on dielectric properties in fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics*, *Mater. Scie. Eng., B.*, 120 (1-3), 55 (2005).
- [45] **D. Talantikite**, *Synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO<sub>3</sub> : A = Ca, Sr, Ba. Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, (2008).*
- [46] **M. Lorenz et al.**, *Correlation of magneto-electric coupling in multiferroic BaTiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub> superlattices with oxygen vacancies and antiphase octahedral rotations*, *Appl. Phys. Lett.*, 106, 012905 (2015).
- [47] **L. Bai et al.**, *Microstructure, dielectric and enhanced multiferroic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30, 12295 (2019).
- [48] **S. K. Pradhan et al.**, *Tuning of dielectric and impedance properties of PVDF by incorporation of Mg doped PZT*, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 29 (19), 16842 (2018).
- [49] **Y. Djoudi et al.**, *Influence of YTS addition on structural and electrical properties of PZT-based ceramics*, *Proces. Appli. Sci: Mater. Ceram.*, 15 (3), 279 (2021).
- [50] **K. Ramam et al.**, *Dielectric and piezoelectric properties of combinatory effect of A-site isovalent and B-site acceptor doped PLZT ceramics*, *Ceram. Silikaty.*, 53 (3), 189 (2009).
- [51] **A. Kumar et al.**, *Preparation, microstructure, dielectric and electrical analysis of Fe-modified PZT piezoceramics*, *J. Mater. Sci: Mater., Electron.* 32 (3), 2946 (2021).
- [52] **B. Tareev**, *Physics of dielectric materials (Mir Publisher, Moscow, 1979).*
- [53] **H. Menasra et al.**, *Structural and electrical characterization of La<sup>3+</sup> substituted PMS-PZT (Zr/Ti: 60/40) ceramics*, *Mater. Sci. Poland.*, 36 (1), 1 (2018).
- [54] **S. J. Penn et al.**, *Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (7), 1885 (1997).

- [55] **R. A. Dorey et al.**, *Effect of sintering aid and repeated sol infiltrations on the dielectric and piezoelectric properties of a PZT composite thick film*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (16), 2921 (2002).
- [56] **Y. Guo et al.**, *Structure and electrical properties of lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$  Ceramics*. *Japan. J. Appl. Phys.*, 43 (9), 6662 (2004).
- [57] **C. Jianchao et al.**, *Phase structure, microstructure and electrical properties of  $\text{K}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics with different K/Na ratio*, *J. Wuhan. Univers. Techno. Mater. Sci. Ed.*, 34 (1), 30 (2019).
- [58] **A. A. M. Farag et al.**, *Electrical conductivity, dielectric properties and optical absorption of organic based nanocrystalline sodium copper chlorophyllin for photodiode application*, *J. Alloys. Compd.*, 513, 404 (2012).
- [59] **T. Basu et al.**, *Temperature dependent electrical properties of PZT wafer*, *J. Electron. Mater.*, 45, 2252 (2016).
- [60] **L. Hamzioui et al.**, *Effect of Zr/Ti ratio on piezoelectric and dielectric properties of  $0.1\text{Pb}[\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3\text{-}0.9\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_{30}$  ceramics*, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 80 (1), 60 (2021).
- [61] **M. Takahashi**, *Space charge effect in lead zirconate titanate ceramics caused by the addition of impurities*, *Japan. J. Appl. Phys.*, 9 (10), 1236 (1970).
- [62] **Z. Z. Du et al.**, *Electrical properties and temperature stability of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{MnCO}_3$  co-doped  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.05}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.95}\text{O}_3$  piezoceramics with high mechanical quality factor*, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 32 (3), 2895 (2021).
- [63] **S. Takahashi et al.**, *Effects of impurities on the mechanical quality factor of lead zirconate titanate ceramics*, *Japan. J. Appl. Phys.*, 11 (1), 31 (1972).
- [64] **F. Zhu et al.**, *Comparative investigations on dielectric, piezoelectric properties and humidity resistance of PZT–SKN and PZT–SNN ceramics*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 26, 2897 (2015).
- [65] **S. K. Korchagina et al.**, *Rare-earth-doped  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  solid solutions*, *Inorg. Materi.*, 45 (3), 287 (2009).
- [66] **K. Volkan et al.**, *Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum*, *Ceram. Int.*, 37, 1265 (2011).
- [67] **M. M. S. Pojucan et al.**, *Piezoelectric properties of pure and  $(\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+})$  doped PZT ceramics*, *Ceram. Int.*, 36, 1851 (2010).

- [68] **N. J. Donnelly et al.**, *Addition of a Sr, K, Nb (SKN) combination to PZT (53/47) for high strain applications*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 490 (2007).
- [69] **W. L. Zhang et al.**, *Eitel, Low-temperature sintering and properties of 0.98PZT–0.02SKN ceramics with LiBiO<sub>2</sub> and CuO addition*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 3386 (2011).
- [70] **L. Hamzioui et al.**, *Structure, dielectric and piezoelectric properties of Pb[(Zr<sub>0.45</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)(Mn<sub>0.5</sub>,Sb<sub>0.5</sub>)<sub>0.05</sub>]O<sub>3</sub> ceramics*, *Process. Appl. Ceram.*, 14, 19 (2020).
- [71] **B. Noheda et al.**, *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>*, *Phys. Rev. B.*, 63, 014103 (2001).
- [72] **B. Noheda et al.**, *Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>–xPbTiO<sub>3</sub>*, *Phys. Rev. B.*, 66, 054104 (2002).
- [73] **T. Takenaka et al.**, *(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> system for lead-free piezoelectric ceramics*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2236 (1991).
- [74] **B. M. Jin et al.**, *The additives for improving piezoelectric and ferroelectric properties of 0.2Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–0.8(PbZrO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub>) ceramics*, *Ceram. Int.*, 30, 1449 (2004).
- [75] **A. Kumar et al.**, *Dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties of lanthanum-modified PZTFN ceramics*, *Internat. J. Miner. Metal. Mater.*, 21 (10), 1019 (2014).

## Conclusion générale

Ces travaux de thèse visaient à rechercher de nouveaux matériaux en céramiques à base de PZT de formule  $Pb_{1-x}Y_{x/2}Bi_{x/2}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.92}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.08}]O_3$  nommé PYBZT-PMS (où  $x=0, 0.00125, 0.0025, 0.00375, 0.005$  et  $0.00625$ ), cristallisant dans une structure pérovskite. Cette étude a été plus précisément orientée vers la substitution du plomb par un bication yttrium/bismuth.

Les études menées au cours de cette thèse, ont été concentrées particulièrement sur la synthèse par voie conventionnelle de frittage à l'état solide (1150 et 1200 °C) et l'étude des propriétés microstructurales et physiques des composés PYBZT-PMS. L'influence des différents paramètres comme la température de frittage, la teneur en  $x$ , la température et la fréquence sur la structure, la morphologie, les propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux synthétisés ont été étudiées en détail dans l'objectif d'évaluer la qualité du matériau obtenu et de délimiter ses applications possibles. Ce travail représente un travail expérimental important depuis la préparation des poudres jusqu'à l'obtention géométrique finale des composés en céramiques PYBZT-PMS, en passant par de nombreuses caractérisations spectroscopiques (Raman, XRD), SEM et mesures électriques.

Le frittage des échantillons en céramiques PYBZT-PMS a conduit à des densifications un peu plus élevées de 96.75–97 % des trois compositions où  $x=0.0025, 0.00375$  et  $0.005$  frittées à 1200 °C comparable à celles des céramiques frittées à 1150 °C, ce qui confirme que la température de frittage optimale correspond à 1200 °C par conséquent des produits de meilleure qualité. La caractérisation microstructurale MEB montre que les pastilles de PYBZT-PMS sont très denses, des grains assez homogènes, et la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du taux de  $Y_2O_3$  et de  $Bi_2O_3$ . L'yttrium/bismuth permet de diminuer la taille des grains et d'augmenter la densité apparente de la céramique PYBZT-PMS.

La caractérisation structurale de PYBZT-PMS par diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie Raman, montrent que nos échantillons PYBZT-PMS sont bien cristallisés dans la phase pérovskite pure avec la coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique (FMP) a été observée pour  $x=0.0025-0.005$ . Nous avons mis en évidence que le dopage de

PYBZT-PMS par l'yttrium/bismuth est augmenté le rapport de distorsion  $c_T/a_T$  (la tétragonalité), de la maille cristalline jusqu'à une valeur 1,0225 à  $x=0.00625$ .

Les spectres Raman des céramiques PYBZT-PMS montrent l'existence des raies attribuées aux modes caractéristiques de la phase rhomboédrique, la coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique (FMP) et la phase tétragonale. Cette analyse des spectres Raman confirme les résultats des DRX obtenus sur ces échantillons en céramiques.

Les caractéristiques diélectriques des céramiques PYBZT-PMS a conduit à la mise en évidence des transitions de phases ferroélectrique-paraélectrique de type classique à la température de Curie  $T_c$ . Cette température est dépendant du dopant, ce qui montre que l'yttrium/bismuth influe sur la température de transition  $T_c$ , mais il augmente la valeur de la constante diélectrique et diminue la valeur de la perte diélectrique lorsque la concentration d'yttrium/bismuth augmente. La mesure de la conductivité électrique a montré qu'avec l'augmentation de la température et de la teneur en  $x$ , la conductivité électrique des céramiques PYBZT-PMS augmentait. Le comportement de conduction peut être décrit par le mécanisme de conduction des porteurs de charge intrinsèque et le mécanisme conducteur semi-conducteur extrinsèque dans différentes plages de température.

Les mesures piézoélectrique entreprises à la température ambiante sur les céramiques étudiées PYBZT-PMS, montre bien une forte corrélation avec ces propriétés piézoélectriques. C'est ainsi nous avons obtenu le maximum du facteur de qualité mécanique, du coefficient piézoélectrique de charge, du coefficient piézoélectrique de tension, du facteur de couplage électromécanique planaire et du module de Young pour la céramique où sa valeur de  $x=0.00375$ .

Les liens établis entre les microstructures et les propriétés électriques ont montrés que le maximum de densification n'est pas uniquement le seul but à atteindre mais ont également mis en avant que les propriétés électriques sont reliées à une compétition entre taille de grain et densification.

En conclusion, ces travaux de thèse nous ont permis de répondre à l'objectif fixé au début de cette thèse, qui était de synthétiser de nouveaux composés à structure pérovskite et d'en étudier la structure et les propriétés diélectriques et piézoélectriques. Six nouveaux composés ont ainsi été mis en évidence de manière certaine. Lorsque  $x=0,00375$ , la céramique présente des performances électriques optimales :  $\epsilon_r=1119.397$ ,  $\tan\delta=0.01535$ ,  $T_c=390^\circ\text{C}$ ,  $\rho=7.82 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma=0.709 \text{ (Mohm.m)}^{-1}$ ,  $Q_m=525.232$ ,  $K_p=0.639$ ,  $d_{31}=68.698 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ ,  $g_{31}=11,349 \times$

$10^{-3}$  mV/N et  $Y=11,058 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>. Ces résultats confirment que la céramique a les potentialités pour être appliquée dans les condensateurs céramiques multicouches et les actionneurs électro-strictifs.