



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE DOCTORAT (LMD)

Spécialité : Procédés, Environnement et Matériaux

Intitulé

Elaboration et caractérisation des céramiques piézo-électriques de structure pérovskite : $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3 - x \text{Y} (\text{Ta}_{1/2} \text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$, effet de dopage

Présentée et Soutenue publiquement par :

DJOUDI Yasmina

Le : 26/06/ 2022

Devant le jury composé de :

CHENNOUF Nasreddine	Pr.	Univ. Ouargla	Président
KAHOUL Fares	Pr.	Univ. M'Sila	Directeur de thèse
ZERROUKI Djamel	Pr.	Univ. Ouargla	Examinateur
SELLOUM Djamel	MCA	Univ. Ouargla	Examinateur
ZENKHRI Louiza	MCA	Univ. Ouargla	Examinateur
BENAMOR Loubna	MCA	Univ. Batna 2	Examinateur

Année universitaire : 2021 – 2022

Remerciement

*Je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier, qui m'a guidé avec la bénédiction de mes parents dans la voie de la lumière et de la science et du savoir pour réaliser cette thèse.*

*Au terme de ce travail, je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse **M^R Fares KAHOU**L professeur de l'université Mohamed BOUDIAF de M'SILA, pour ses orientations, sa patience, sa générosité, sa confiance et ses conseils, tout au long de ce parcours scientifique.*

*J'exprime mes remerciements à **M^R D^R Ahmed TABCHOU**CHE qui m'a donné l'accès aux laboratoires pédagogiques du département de génie des procédés de l'université de KASDI Merbah de Ouargla. Qu'il soit assuré de mes reconnaissances.*

*Je n'oublie pas de remercier particulièrement **M^R** le professeur **Laadjel SEGNI** pour sa collaboration et son aide précieux.*

*J'adresse toute ma gratitude à **M^R Nasereddine CHENNOU**F Professeur à l'Université de Ouargla de m'a fait le grand honneur de présider le jury.*

*J'exprime ma profonde gratitude sincèrement et mes respectueux remerciements aux membres de jury, **M^R Djamal ZERROUKI** Professeur à l'Université de Ouargla, **M^{eme} Louiza ZENKHIRI** MCA à l'Université de Ouargla, **M^{eme} Loubna BENAMOR** MCA à l'Université de Batna 2 et **M^R Djamal SELLOUM** MCA à l'Université de Ouargla pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et ont acceptés d'être les examinateurs de cette thèse.*

*Tous mes remerciements à **M^R** le professeur **Messaoud HASSINI** professeur de l'université de KASDI Merbah Ouargla d'e mettre à ma disposition le four à*

moufle, M^{elle} Fadila CHADOU Ingénieur Responsable du laboratoire, trouve ici toute ma gratitude pour son aide à la réalisation du frittage. Merci pour sa patience et sa gentillesse, Je veux également exprimer mes remerciements les plus sincères à M^R Djilali MESSAOUDI.

Je remercie vivement M^R Ali KCHIRD responsable de laboratoire du sol du département de génie civile pour l'accueille dans son laboratoire.

Je remercie M^R BELKHALFA Hakim, M^R Taib et toute l'équipe du centre de la recherche scientifique CRAFC Ouargla qui m'ont accueillie aimablement, dans le centre au sein duquel les analyses du MEB ont été réalisées, qu'ils reçoivent l'expression de toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier le Professeur Hamadi KHEMAKHEM, Directeur du laboratoire des Matériaux Ferroélectriques LMF de l'Université de Sfax/Tunisie, pour la réalisation des analyses de spectroscopie RAMAN.

Je remercie également le directeur et l'ensemble de l'équipe de laboratoire LMOPS Metz, de l'Université de Lorraine, France de m'avoir assuré la caractérisation des Propriétés diélectriques et piézoélectrique, qu'ils trouvent ici toute ma sincère gratitude.

Je remercie toutes personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Merci encore une fois

Dédicace

Avant tout, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de science et de la connaissance, aussi le courage et la volonté pour mener à bien ce travail.

Je dédie cette thèse qui est le fruit de tout un long chemin d'études :

Au plus beau cadeau que ALLAH m'a offert, ceux que je due à leurs faveurs tous ce que je suis maintenant, ceux qui m'ont aidé d'achever mon chemin d'affranchir la vie, ceux qui ont toujours été là pour moi ; à mes très chers parents.

A la mémoire de ma très chère mère HADJA.

Envers qui je ne pourrais jamais solder la dette indéfinie que je le suis due. Que ALLAH lui fasse miséricorde.

A la mémoire de mon très cher père AHMED.

Le meilleur des pères, qui m'a été d'une aide précieuse et dont le sérieux et la discipline ont été et seront toujours pour moi un exemple à suivre. Qui a toujours répondu présent à mon désarroi par son solide soutien et son inébranlable réconfort.

A mon très cher époux RAMDANE

Pour son encouragement, sa patience, et son aide précieuse.

A mes petites fleurs NESRINE MARIA et DJIHANE

A mon très cher petit prince AHMED

A mes très chères sœurs RATIBA, ZOËRA, HINDA, SORJA et leurs époux. Pour leur encouragement, et soutien permanent.

A mes très chers frères NACER, FATHI, OMAR et leurs femmes.

A mes neveux et nièces et à toute ma famille.

A ma belle-mère, mes beaux frères, et mes belles sœurs

A tous mes amis

المخلص

يهدف هذا البحث إلى فهم أفضل لخصائص سيراميك جديد بهيكل بروفيسكيت ABO_3 ، وقد تم عمل بدائل على الموقعين A و B لتحسين خصائصه الفيزيائية.

المحلول الصلب للهيكل $(1-x) Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O_3-xY (Ta_{1/2}Sb_{1/2}) O_3$ باختصار PZT-YTS ، حيث $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ (بعد التوليف بالطريقة الصلبة التقليدية ، تمت معالجة العينات بالحرارة عند 1100 و 1150 و 1180 درجة مئوية ، من أجل الحصول على منتج أكثر كثافة بجودة فيزيائية أفضل. تمت دراسة هيكل الطور والبنية الدقيقة والخصائص الكهربائية المقابلة. تظهر تحاليل حيود الأشعة السينية وتحاليل رامان أنه تم الحصول على بنية الطور الرباعي المتمائل في جميع أنواع السيراميك في درجة حرارة الغرفة. تظهر الصور المجهرية الإلكترونية المسوحة للعينات توزيعاً موحدًا للحبيبات وتثبيتاً لنموها مع زيادة محتوى المضافات. اسفرت النتائج أنه تم الحصول على أفضل الخصائص للسيراميك ذو الكثافة القصوى حيث بلغت الكثافة النسبية 97.7 % مع $x = 0.04$ كالتالي: السماحية العازلة ، عامل التبديد ، عامل الاقتران الكهروميكانيكي ، معامل يونغ ، عامل الجودة الميكانيكية، ثابت الشحنة الكهربائية ، الكثافة الحقيقية ، وثابت الجهد الكهربائي الانضغاطي ، على التوالي هي : $\epsilon_r = 714.9$ ، $d_{31} = 0.03345$ ، $K_p = 0.635$ ، $\tan \delta = 10^{-12} C / N$ ، $\rho_a = 7.67 g/cm^3$ ، $g_{31} = 10.477 \times 10^{-3} mV/N$ ، $Q_m = 622.254$ ، $Y = 10.528 \times 10^{10} N / m^2$ ، $d_{31} = 74.738 \times 10^{-3} mV/N$.

الكلمات المفتاحية: السيراميك PZT ، المضافات ، التليد ، المجهر الإلكتروني الماسح SEM ، انعراج الأشعة السينية XRD ، طيف RAMAN ، الطور الرباعي المتمائل ، الكثافة ، الخصائص الكهربائية ، المقاومة.

Abstract:

This research aims to better understand the characteristics of a new ceramic with a perovskite structure ABO_3 , substitutions have been made on the A and B sites to improve its physical properties.

The solid solution of structure $(1-x) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O_{3-x}Y(Ta_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ (abbreviated as PZT-YTS, where $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05) was obtained after synthesis by conventional solid method, the samples were heat treated at $1100, 1150$ and $1180^\circ C$, in order to obtain a denser product with better physical quality. The phase structure, microstructure and corresponding electrical properties were studied. X-ray diffraction and Raman analyses show that the tetragonal phase structure was obtained in all ceramics at room temperature. Scanning electron micrographs of the samples show uniform grain distribution and grain growth inhibition with increasing doping content. The results show that the best characteristics were obtained for the ceramic of maximum density where the relative density reaches 97.7% with $x = 0.04$ as follows : The dielectric permittivity, dissipation factor, electromechanical coupling factor, Young's modulus, mechanical quality factor, piezoelectric charge constant, true density, and piezoelectric voltage constant, respectively are: $\epsilon_r = 714.9$, $\tan\delta = 0.03345$, $K_p = 0.635$, $Y = 10.528 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, $Q_m = 622.254$, $d_{31} = 74.738 \times 10^{-12} \text{ C/N}$, $\rho_a = 7.67 \text{ g/cm}^3$ and $g_{31} = 10.477 \times 10^{-3} \text{ m-V/N}$.

Key words: PZT ceramic, doping, sintering, scanning electron microscopy SEM, x-ray diffraction XRD, Raman spectrum, tetragonal phase, density, piezoelectric properties, resistivity.

Résumé :

Cette recherche vise à mieux comprendre les caractéristiques d'une nouvelle céramique de structure pérovskite ABO_3 , des substitutions ont été effectuées sur les sites A et B afin d'améliorer ses propriétés physiques.

La solution solide de structure $(1-x) Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O_{3-x}Y(Ta_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ (abrégées en PZT-YTS, où $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.05) a été obtenue après synthèse par une méthode conventionnelle par voie solide, les échantillons ont subi un traitement thermique à $1100, 1150$ et $1180^\circ C$, afin d'obtenir un produit plus dense d'une meilleure qualité physique. La structure de phase, la microstructure et les propriétés électriques correspondantes ont été étudiées. La diffraction des rayons X et les analyses Raman montrent que la structure de phase tétragonale a été obtenue dans toutes les céramiques à température ambiante. Les micrographies électroniques à balayage des échantillons présentent une distribution uniforme des grains et une inhibition de la croissance des grains avec l'augmentation de la teneur en dopage. Les résultats font ressortir que les meilleures caractéristiques ont été obtenues pour la céramique de densité maximale où la densité relative atteint 97.7% avec $x = 0.04$ comme suit : La permittivité diélectrique, le facteur de dissipation, le facteur de couplage électromécanique, le module d'Young, le facteur de qualité mécanique, la constante de charge piézoélectrique, la densité réelle et la constante de tension piézoélectrique, respectivement sont : $\epsilon_r = 714,9$, $\tan\delta = 0,03345$, $KP = 0,635$, $Y = 10,528 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, $Q_m = 622,254$, $d_{31} = 74,738 \times 10^{-12} \text{ C/N}$, $\rho_a = 7,67 \text{ g/cm}^3$ et $g_{31} = 10,477 \times 10^{-3} \text{ m-V/N}$.

Mots clés : Céramique PZT, dopage, frittage, microscopie à balayage électronique MEB, diffraction des rayons x DRX, spectroscopie RAMAN, phase tétragonale, densité, propriétés piézoélectriques, résistivité.

Table des matières

Introduction générale :	1
-------------------------	---

CHAPITRE I: Descriptions et notions de bases

I.1	Introduction:	Erreur ! Signet non défini.
I.2	Matériaux Piézoélectriques :	9
I.2.1	Familles des matériaux piézoélectriques :	9
I.3	Mécanisme de la piézoélectricité	11
I.4	Symétrie et piézoélectricité	12
I.5	La pyroélectricité :	13
I.6	La ferroélectricité	13
I.7	L'effet ferroélectrique	14
I.8	Cycle d'hystérésis	15
I.9	Vieillessement	15
I.10	Equations et coefficients piézoélectriques.	16
I.10.1	Coefficients piézoélectriques	17
I.11	Application des matériaux piézoélectriques	19
I.11.1	Applications de la Piézoélectricité dans les PZT :	19
I.12	Polarisation des matériaux ferroélectriques :	21
I.12.1	Types de polarisation	22
I.13	La diélectricité :	24
I.13.1	Propriétés diélectriques :	24
I.14	Transition de phase	27
I.15	Les pérovskites	28
I.16	La maille pérovskite	29
I.17	Les matériaux piézoélectriques :	30
I.17.1	Les zircono-titanates de plomb :	30
I.17.2	Solution solide de PZT	31
I.17.3	Diagramme de phase des solutions solides de PZT	31
I.18	Contribution intrinsèque et extrinsèque des PZT	32
I.19	Effet de dopage sur les propriétés des matériaux piézoélectriques	33
I.19.1	Dopants isovalents (les dopants de même valence de celle de l'ion substitué)	33
I.19.2	Dopants accepteurs (les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué)	34
I.19.3	Dopants donneurs (les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué)	34
I.20	Travaux antérieurs sur l'influence du dopage sur propriétés des PZT	36

I.21	Conclusion :	38
------	--------------------	----

CHAPITRE II: Procède expérimentales et techniques de caractérisation

II.1	Introduction :	47
II.2	Choix de la technique de synthèse :	47
II.2.1	Synthèse par voie solide :	47
II.2.2	Choix de la composition :	48
	Produits de départ	48
II.3	Elaboration :	50
II.3.1	Préparation des poudres :	52
II.3.2	Calcination :	52
II.3.3	Mise en forme	53
II.3.4	Frittage des échantillons compactés :	54
II.4	Techniques expérimentales de caractérisation :	56
II.4.1	Analyses morphologiques et microstructurale	56
II.4.2	Microstructure :	58
II.5	Caractérisation Diélectriques:	64
II.6	Caractérisation piézoélectrique	66
II.7	Conclusion :	69

CHAPITRE III: Résultats et discussions

III.1	Introduction:	
III.2	Etude morphologique et structurale:	74
III.2.1	Densité :	74
III.2.2	Porosité :	76
III.2.3	Analyse par diffraction des rayons X:	77
III.2.4	Variation des paramètres de mailles :	80
III.2.5	Spectroscopie Raman :	81
III.3	Etude microstructurale:	84
III.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	84
III.4	Propriétés Diélectriques :	89
III.4.1	La constante diélectrique ϵ_r :	89
III.4.2	Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\tan\delta$) :	92
III.4.3	La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ) :	94
III.5	Etude des propriétés piézoélectriques:	97
III.5.1	Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p	97

III.5.1	Coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	99
III.5.1	Coefficient piézoélectrique de tension g_{31} :	101
III.6	Etude des propriétés mécaniques :	102
III.6.1	Le module de Young Y :	102
III.6.2	Le facteur de qualité mécanique Q_m :	104
III.7	Conclusion :	106
	Conclusion generale	110

Liste des figures

Figure I.1 : effets piézoélectriques direct et indirect et indirect	11
Figure I.2: Classes cristallographiques et propriétés piézoélectriques,	12
Figure I.3: Hiérarchie de la classe cristalline	13
Figure I.4: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques	14
Figure I.5 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique [21].....	15
Figure I.7: Briquet piézoélectrique [25].	20
Figure I.8: Tête piézoélectrique pour impression jet d'encre[24]	20
Figure I.9: Fonctionnement d'un sonar [25].....	21
Figure I.10: Domaines ferroélectriques [38]	22
Figure I.11 : Polarisation interfaciale.	23
Figure I.12 : Polarisation par orientation	23
Figure I.13: Polarisation ionique ou atomique.	23
Figure I.14: Polarisation électronique.....	24
Figure I.15 : un condensateur : (a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau diélectrique [46]	25
Figure I.16 : Transition de phase de type displacif dans PbZrTiO_3 de structure pérovskite [52]	28
Figure I.17: structure de la perovskite [53].	29
Figure I.18: Diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 [57]	32
Figure I.19: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par :.....	35
Figure II.1: Schéma représentant les étapes de l'élaboration d'une céramique PZT.	51
Figure II.2: Schéma du dispositif de pressage axial.....	53
Figure III.1: Evolution de la densité en fonction de la composition.....	75

Figure III.2: Evolution de la porosité en fonction de la composition	76
Figure III.3 : Spectres typiques de DRX des phases :.....	77
Figure III.4: Les diagrammes des rayons X des céramiques de PZT-YTS frittés à 1150 °C.	78
Figure III.5: Les diagrammes des rayons X des céramiques de PZT-YTS frittés à 1180 °C.	79
Figure III.6: Variation des paramètres de mailles (a=b et c), du rapport de tétragonalité (c/a) et du volume des cellules unitaire (V) en fonction de la céramique PZT-YTS.	80
Figure III.7 : Spectres Raman de la céramique $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ à 300K [11,12].....	82
Figure III.8: Spectres Raman des céramiques $(1-x) Pb (Zr_{0.52} Ti_{0.48}) O_3 - xY(Ta_{1/2}.....$	83
Figure III.9: Micrographies MEB des céramiques PZT-YTS frittées à 1110 °C en fonction de la teneur en YTS : (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.02, (d) x=0.03, (e) x=0.04, et (f) x=0.05	86
Figure III.10: Micrographies MEB des céramiques PZT-YTS frittées à 1150 °C	87
Figure III.11: Micrographies MEB des céramiques PZT-YTS frittées à 1180°C	88
Figure III.12: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de température.	89
Figure III.13: Evolution de la température de Curie en fonction de la composition.	90
Figure III.14: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition.....	91
Figure III.15 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.....	92
Figure III.16 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température	93
Figure III.17: Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition	93
Figure III.18 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de.....	94
Figure III.19: Variation de la résistivité en fonction de la température	95
Figure III.20: Variation de la conductibilité en fonction de température.	95
Figure III.21 : Variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b)	97
Figure III.22: Dépendance de K_p en fonction de température	98
Figure III.23 : Variation du K_p en fonction de la composition YTS	99

Figure III.24: Variation de d_{31} en fonction de température.....	99
Figure III.25: Variation du coefficient de charge en fonction de la composition.	100
Figure III.26: Evolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de température.	101
Figure III.27: Evolution du coefficient de tension en fonction de composition.	102
Figure III.28: Dépendance de $Y(T)$ en fonction de température.....	103
Figure III.29: L'évolution de $Y(T)$ en fonction de la composition (pour $x=0-0.05$).....	104
Figure III.30: Dépendance de Q_m à la température.....	104
Figure III.31: Evolution du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition	105

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés diélectriques et piézoélectriques de trois types de PZT (P, HP, SP)[79]	35
Tableau I.2 : Comparaison de ϵ , $\tan\delta$, T_c et d_{33} de compositions PRZT [81].	37
Tableau II.1: Caractéristiques des produits de départ.	48
Tableau III.1 : composition des échantillons	74
Tableau III.2: valeurs de la densité réelle à différentes températures de frittages.....	75
Tableau III.3: Valeurs de densité théorique, densité réelle, densité relative et la porosité des céramiques PZT-YTS.	76
Tableau III.4 : Déplacements et modes Raman en Pb (Zr _{0.48} Ti _{0.52}) O ₃ dans la gamme de fréquence de 200–1000 cm ⁻¹ [7-10].....	81
Tableau III.5: Distribution du mode actif Raman, du décalage Raman et de la structure de phase des céramiques PZT-YTS à température ambiante [14-19].	84
Tableau III.6 : Propriétés physiques des céramiques PZT-YTS en fonction de la teneur en YTS	105

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

Les progrès technologiques sont extrêmement dépendants des matériaux qu'ils utilisent et de leurs caractéristiques. A ce titre, l'exemple le plus convaincant de ces dernières décennies est celui de la révolution numérique. En fait, cela a été rendu possible par la présente invention et la production de masse subséquente d'ordinateurs personnels. Ces progrès ont bénéficié du développement de matériaux semi-conducteurs utilisés pour fabriquer des transistors, notamment des matériaux à base de silicium.

Plus prudemment, les matériaux piézoélectriques ouvrent la porte à des applications nécessitant un couplage électromécanique. Ainsi, l'existence de matériaux piézoélectriques a conduit Paul Langevin à créer le premier sonar à quartz en 1917 [1].

C'est cette application qui a incité les gens à s'intéresser à la recherche des matériaux piézoélectriques, et qui a d'abord découvert le titanate de baryum BaTiO_3 (BT) et ses propriétés diélectriques, puis les ferroélectriques monocristallins [2]. Le développement suivant fut la découverte de processus de polarisation des matériaux ferroélectriques polycristallins. Par conséquent, cela permet l'utilisation de matériaux céramiques, qui sont mécaniquement plus durables et moins chers que les monocristaux. Dans la continuité directe, l'avancée la plus importante est la découverte de la solution solide PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT), et les hautes propriétés électromécaniques du PZT, qui est une composition proche de $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$. Cette percée a permis d'utiliser ces céramiques comme matériaux transducteurs [3]. Par conséquent, au cours des cinquante dernières années environ, les PZT sont devenus comme matériaux piézoélectriques standard car ils ont d'excellents coefficients piézoélectriques et coefficients de couplage, et sont faciles à préparer diverses formulations.

Les céramiques $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) ont une structure pérovskite (ABO_3), présentent d'excellentes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques et une température de Curie (T_C) élevée. Cela les rend adaptés à une large gamme d'applications, y compris les actionneurs, les transducteurs, les dispositifs acoustiques et les résonateurs, le sonar militaire et le soudage par ultrasons, la découpe par ultrasons, l'allumage au gaz, la mémoire ferroélectrique, l'accès aléatoire (FeRAM), les systèmes microélectromécaniques (MEMS), etc [4-11].

Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃ a d'excellentes propriétés piézoélectriques, et la composition en x est d'environ 0,48, ce qui correspond à la limite de phase homomorphe (MPB) où coexistent la phase tétragonale (riche en Ti) et la phase rhomboédrique (riche en Zr) [8-13].

Il a été observé que les performances de ces céramiques sont très sensibles aux fluctuations de composition, à la température de frittage et à la concentration en dopant proche du MPB. Afin d'atteindre un degré élevé de mélange moléculaire, d'uniformité chimique, de contrôle stoechiométrique et de basses températures de calcination et de frittage, diverses méthodes chimiques ont été utilisées [14] pour synthétiser ces composés. Cependant, l'utilisation d'un processus de mélange de solution solide pour traiter les céramiques PZT présente les avantages d'une préparation pratique et d'un faible coût [15]. Comme nous le savons tous, les performances des céramiques piézoélectriques peuvent être améliorées par dopage [16,17].

Dans le PZT, il a été démontré que le dopage du donneur ou le dopage avec des ions de valence plus élevée au site A ou au site B provoque un « ramollissement ». Ses caractéristiques typiques sont l'activité piézoélectrique, la constante diélectrique (ϵ_r) et la perte diélectrique ($\tan\delta$). Réduire le champ coercitif (E_C) et le facteur de qualité mécanique (Q_m). Une combinaison de défauts et de dipôles constitués d'ions accepteurs et de lacunes d'oxygène compensatrices peut être formée puis alignée le long de l'axe de polarisation, résultant en une configuration de domaine stable. Par conséquent, le matériau présente un "durcissement", caractérisé par une diminution de l'activité piézoélectrique, une diminution de la constante diélectrique (ϵ_r) et de $\tan\delta$, et une augmentation de Q_m et E_C .

Les céramiques piézoélectriques sont généralement obtenues par dopage de plusieurs cations, puis transformées en polycristallines par frittage à haute température et réaction en phase solide [18-21].

Ils sont polarisés dans de l'huile de silicone sous haute pression, ce qui leur confère des propriétés électriques haute tension, de sorte que les céramiques piézoélectriques peuvent convertir avec succès l'énergie mécanique et l'énergie électrique.

Les dopants peuvent être divisés en trois catégories : i) dopants donneurs, tels que La³⁺, Bi³⁺, Nd³⁺ dopé au site A, et Nb⁵⁺ dopé au site B [22-25],
ii) dopants accepteurs, tels que Mn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ dopant au site B [26-29].

Dopants équivalents, tels que Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} au site A, Sr^{4+} au site B [30,31]. Le PZT dopé avec des ions donneurs, tels que Y^{3+} et le site B du site A Ta^{5+} et Sb^{5+} , réduit la concentration des lacunes intrinsèques en oxygène causées par l'évaporation de PbO et compense les trous formés par les lacunes en plomb, augmentant ainsi le volume de la résistance de l'échantillon.

Dans cette thèse, l'accent sera gravé dans le cadre de la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale en abrégée PZT-YTS dopée par Y, Sb et Ta. Le but de ce travail sera de déterminer l'influence des dopants sur la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques et sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Différentes méthodes sont utilisées pour localiser les compositions correspondantes à une qualité meilleure des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants). Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- L'analyse par diffraction des rayons X (analyse des spectres des R-X)
- L'analyse par microscopie électronique à balayage
- L'analyse par Raman
- L'analyse par étude des propriétés physiques (mesure des propriétés piézoélectriques et diélectriques)

Cette thèse comporte trois chapitres :

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

Le chapitre II décrit le travail réalisé pour la mise en place d'un protocole de synthèse de la technique expérimentale pour l'élaboration des échantillons en céramiques par vois solide, la caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) la caractérisation structurale diffraction des rayons X et un exposé des différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques.

Le chapitre III expose les résultats avec discussions des études morphologiques et structurales du système ternaire PZT-YTS et également l'étude des propriétés diélectriques, des PZT-YTS avec l'influence de la composition, la température et la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques.

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

Référence :

- [1] A. Prato, “Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores.” Université de Limoges, 2019.
- [2] B. M. Randjelović *et al.*, “Ceramics, materials, microelectronics and graph theory new frontiers,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 34, no. 34, p. 2150159, 2020.
- [3] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, “Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 55, no. 5, pp. 239–254, 1955.
- [4] P. D. Gio, N. D. V. Quang, T. Dai Hieu, and T. P. Nam, “Development of 0.8 Pb (Zr_{0.48} Ti_{0.52}) O₃–0.2 Pb [(Zn_{1/3} Nb_{2/3})_{0.625} (Mn_{1/3} Nb_{2/3})_{0.375}] O₃ Ceramics for High-Intensity Ultrasound Applications,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 10, pp. 5944–5951, 2018.
- [5] X. Huang, J. Zeng, X. Ruan, L. Zheng, and G. Li, “Structure, electrical, and thermal expansion properties of PZ nTe–PZT ternary system piezoelectric ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 1, pp. 274–282, 2018.
- [6] C.-H. Hong *et al.*, “Lead-free piezoceramics—Where to move on?,” *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–24, 2016.
- [7] P. Kour, S. K. Pradhan, P. Kumar, S. K. Sinha, and M. Kar, “Effect of Nd Doping on Dielectric and Impedance Properties of PZT Nanoceramics,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 5, pp. 2861–2870, May 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6151-7.
- [8] Y. Yue *et al.*, “Influence of sintering temperature on phase structure and electrical properties of 0.55 Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3}) O₃–0.45 Pb (Zr_{0.3}Ti_{0.7}) O₃ ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 92, pp. 123–128, 2017.
- [9] M. A. Qaiser *et al.*, “CuO added Pb_{0.92}Sr_{0.06}Ba_{0.02} (Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25} (Ti_{0.53}Zr_{0.47})_{0.75} O₃ ceramics sintered with Ag electrodes at 900° C for multilayer piezoelectric actuator,” *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 3, p. 37702, 2017.
- [10] L. D. Vuong, P. D. Gio, N. T. Tho, and T. Van Chuong, “Relaxor ferroelectric properties of PZT-PZN-PMnN Ceramics,” 2013.
- [11] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, and X. Geng, “Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers—A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 68, pp. 1–66, 2015.
- [12] A. Kumar and S. K. Mishra, “Effects of Sr²⁺ substitution on the structural, dielectric, and piezoelectric properties of PZT-PMN ceramics,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 175–180, 2014.
- [13] L. Hamzioui, F. Kahoul, and A. Boutarfaia, “The effect of Nb₂O₅ addition on the

- structural, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}_{0.98} \text{Ba}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.98} (\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]$ ceramics,” *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 198–204, 2015.
- [14] F. Kahoul, L. Hamzioui, A. Guemache, M. Aillerie, and A. Boutarfaia, “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*, vol. 572, no. 1, pp. 229–237, 2021.
- [15] F. Kahoul, L. Hamzioui, Z. Necira, and A. Boutarfaia, “Effect of Sintering Temperature on the Electromechanical Properties of $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y}) \text{O}_{3-x} \text{Sm} (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5}) \text{O}_3$ Ceramics,” *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 1050–1059, 2013.
- [16] T. Stevenson *et al.*, “Piezoelectric materials for high temperature transducers and actuators,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 12, pp. 9256–9267, 2015.
- [17] Q. Liao, X. Chen, X. Chu, F. Zeng, and D. Guo, “Effect of Fe doping on the structure and electric properties of relaxor type BSPT-PZN piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 201, pp. 222–229, 2013.
- [18] H.-W. Zhu, D.-Y. Zheng, X.-J. Wang, L. Yang, C. Fang, and Z.-H. Peng, “Effects of Ta 2 O 5 addition on relaxation behavior and electric properties of PMS–PNN–PZT ceramics,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16864–16871, 2018.
- [19] Z. Liu, Z. G. XING, and H. D. WANG, “Current Investigation of Doping Modification of PZT [J],” *J. Funct. Mater.*, vol. 4, pp. 4009–4014, 2015.
- [20] M. A. Qaiser *et al.*, “0–3 type $\text{Bi}_3\text{TaTiO}_9$: 40wt% BiFeO_3 composite with improved high-temperature piezoelectric properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 1–6, 2018.
- [21] Y. Yan, Z. Liu, Z. Li, M. Zhang, D. Zhang, and Y. Feng, “Improving piezoelectric properties of $\text{Pb} (\text{Ni}, \text{Nb}) \text{O}_3$ - $\text{Pb} (\text{Hf}, \text{Ti}) \text{O}_3$ ceramics by LiF addition,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5790–5793, 2018.
- [22] X. Xing, X. Zhu, and J. Li, “Structure of $\text{Pb} (\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$ (PZT) for power ultrasonic transducer,” *J. Wuhan. Univer. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 33, no. 4, pp. 884–887, 2018.
- [23] M. Prabu, I. B. S. Banu, S. Gobalakrishnan, and M. Chavali, “Electrical and ferroelectric properties of undoped and La-doped PZT (52/48) electroceramics synthesized by sol–gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 200–207, 2013.
- [24] J. S. Cross *et al.*, “Characterization and ferroelectricity of Bi and Fe co-doped PZT films,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 173, no. 1–3, pp. 18–20, 2010.
- [25] U. Helbig, “Size effect in low grain size neodymium doped PZT ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 7, pp. 2567–2576, 2007.
- [26] C. Pientschke *et al.*, “Bipolar strain hysteresis of poled composites with Nd–Mn-doped

- PZT fibres,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 9, pp. 1713–1720, 2009.
- [27] S. R. Shannigrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and R. N. P. Choudhary, “Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 163–170, 2004.
- [28] V. Kayasu and M. Ozenbas, “The effect of Nb doping on dielectric and ferroelectric properties of PZT thin films prepared by solution deposition,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 6, pp. 1157–1163, 2009.
- [29] J. K. Juneja, S. Singh, K. K. Raina, and C. Prakash, “Study on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of Ba doped Lead Zirconate Titanate Ceramics,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 431, pp. 109–114, 2013.
- [30] C. Bedoya, C. Muller, J.-L. Baudour, V. Madigou, M. Anne, and M. Roubin, “Sr-doped $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramic: structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 75, no. 1, pp. 43–52, 2000.
- [31] 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.*, vol. 29, no. 21, pp. 18011–18019, 2018.

CHAPITRE I
Descriptions et Notions
de Bases

I.1 Introduction :

Ce chapitre présente spécifiquement les matériaux ferroélectriques étudiés, un bref descriptif de la famille des matériaux piézoélectriques de différentes natures : polymères, semi-conducteurs, monocristaux, céramiques avec leurs avantages et leurs inconvénients, nous passons ensuite en revue des définitions de la piézoélectricité, de la pyroélectricité et de la ferroélectricité, puis nous décrivons le comportement linéaire de ces matériaux piézoélectriques en décrivant l'origine de la ferroélectricité, les cycles d'hystérésis et les propriétés diélectriques. Nous introduirons également les applications les plus étendues de ce dernier. En l'occurrence une partie sur les matériaux de type PZT, le diagramme de phases, et surtout la partie de la structure pérovskite.

Terminons par le phénomène de dopage et ses différents effets selon le type du dopant utilisé, un aperçu sur les travaux antérieurs.

I.2 Matériaux Piézoélectriques :

I.2.1 Familles des matériaux piézoélectriques :

On trouve des matériaux piézoélectriques de différentes natures : polymères, semi-conducteurs, monocristaux, céramiques, les matériaux composites.

I.2.1.1 Les polymères :

Kawai a découvert les polymères piézoélectriques en 1969 [1] sous forme de polyfluorure de vinylidène, films semi-cristallins de type PVDF. Leur coefficient de couplage et leur constante diélectrique sont assez faibles, mais leurs possibilités de réalisation sont variées. De plus, la faible impédance acoustique qu'ils fournissent les rend attrayants pour les applications d'imagerie à haute fréquence et sous-marine (hydrophone). Un copolymère de type P (VDF-Tr FE) (Poly Vinyl Dène-Tri Fluoro Ethylène Fluorure ($d_{33} = 38 \text{ p C/N}$) [2] est de meilleures performances.

I.2.1.2 Les semi-conducteurs :

Tels que GaN, AlN et ZnO ont une auto-polarisation et une faible perte diélectrique. Ils sont notamment utilisés pour les filtres à ondes de volume sur couches minces [3]. Les nanofibres

piézoélectriques de GaN et ZnO ont été activement étudiées, notamment en raison de leur flexibilité et de leurs performances supérieures (applications en détection et en récupération d'énergie). Ces fibres sont produites, par exemple, par croissance de fibres sur saphir par MOVPE [4] (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy).

I.2.1.3 Les monocristaux :

Ils sont formés de monocristaux, ce qui leur confère de très bonnes propriétés. A ce titre, ils sont très appréciés pour développer des matériaux performants de haute technologie, difficiles à produire et dont les technologies impliquées sont délicates et coûteuses. Cependant, les monocristaux ont des propriétés piézoélectriques très importantes. Ils bénéficient aujourd'hui d'un regain d'intérêt depuis les années 1990, notamment pour les PMN-PT et PZN-PT aux excellentes propriétés piézoélectriques.[5]. Certains cristaux peuvent être utilisés pour des capteurs de pression (quartz) ou des filtres à ondes de surface (LiNbO_3).

I.2.1.4 Les céramiques :

La collection de cristallites microscopiques reliées par des joints de grains sont les matériaux les plus courant dans le champ piézoélectrique. Ils sont plus faciles à produire, il suffit de les obtenir en chauffant des poudres d'oxyde à des températures élevées. Leurs propriétés piézoélectriques sont généralement plus faibles que les monocristaux, mais leurs mises en formes sont diverses. Les composants de son réseau cristallin sont généralement très fermement reliés les uns aux autres par des liaisons fortes (liaisons ioniques et covalentes)[6]. La structure pérovskite, où la plupart des matériaux piézoélectriques commercialisés font partie est particulièrement la plus connue. En plus d'avoir de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, ces derniers sont faciles à ajuster entre dopage et solution solide. Ce sont des pérovskites à base de plomb, dont le plus courant est le PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), qui possèdent les propriétés les plus intéressantes.

I.2.1.5 Les Composites :

Le matériau composite est une combinaison de deux phases différentes, qui peuvent réaliser la synergie de ses performances et a une grande adaptabilité à l'utilisation prévue. Par conséquent, la céramique piézoélectrique et la phase polymère constituent un matériau d'impédance accordable avec des caractéristiques de haute qualité, qui peuvent être meilleures

que la céramique seule. L'association poudre et liant céramique confère également des propriétés intéressantes, notamment les propriétés mécaniques permettant de réaliser des couches épaisses. Le degré d'influence de la structure composite sur les propriétés du matériau dépend de l'arrangement spatial entre les différentes phases. Ces arrangements sont définis par les connectivités entre ces phases [7].

I.3 Mécanisme de la piézoélectricité :

On l'appelle piézoélectricité, ce qui signifie que certains matériaux (cristaux, céramiques et polymères ou matériaux composites) ont la capacité de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique. La charge est proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée : il s'agit d'un effet piézoélectrique direct, effet de réciprocité, également appelé effet inverse, qui provoque une déformation mécanique du matériau provoquée par l'application d'un champ électrique externe. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Mais Lippmann a proposé un effet inverse en théorie, et les frères Curie l'ont confirmé par des expériences.

La piézoélectricité peut être définie comme le phénomène de couplage entre l'énergie élastique et l'énergie électrique (relation entre deux variables : électricité et machinerie, et vice versa).

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

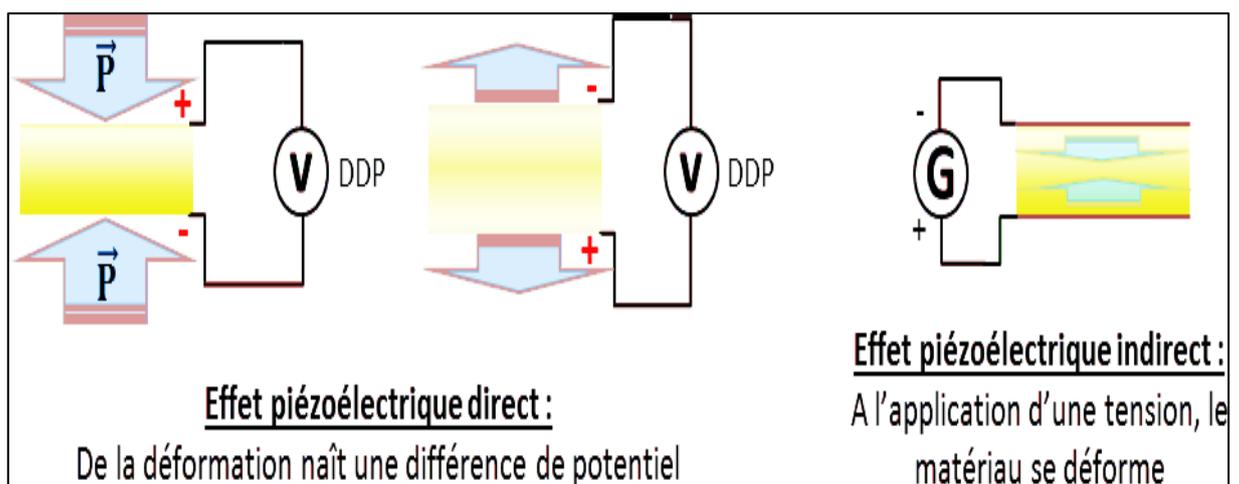


Figure I. 1: effets piézoélectriques direct et indirect et indirect

I.4 Symétrie et piézoélectricité :

La symétrie du cristal est cruciale pour l'existence de la piézoélectricité. Tout objet avec un centre de symétrie ne peut pas être un corps piézoélectrique, et un cristal sans centre de symétrie peut être un corps piézoélectrique.

La piézoélectricité apparaît comme une polarisation de maille à l'échelle cristalline.

A l'échelle de la maille, du fait de la déformation sous l'action de contraintes externes, le déplacement relatif des ions positifs et négatifs produit des dipôles internes.

Pour être un cristal piézoélectrique, la structure cristalline doit être non centrosymétrique (pas de centre de symétrie). Ainsi, il existe 32 classes de symétrie cristallines, dont 21 n'ont pas de centre de symétrie. Sur ces 21, 20 présentent l'effet piézoélectrique. (Figure I.2) [8]

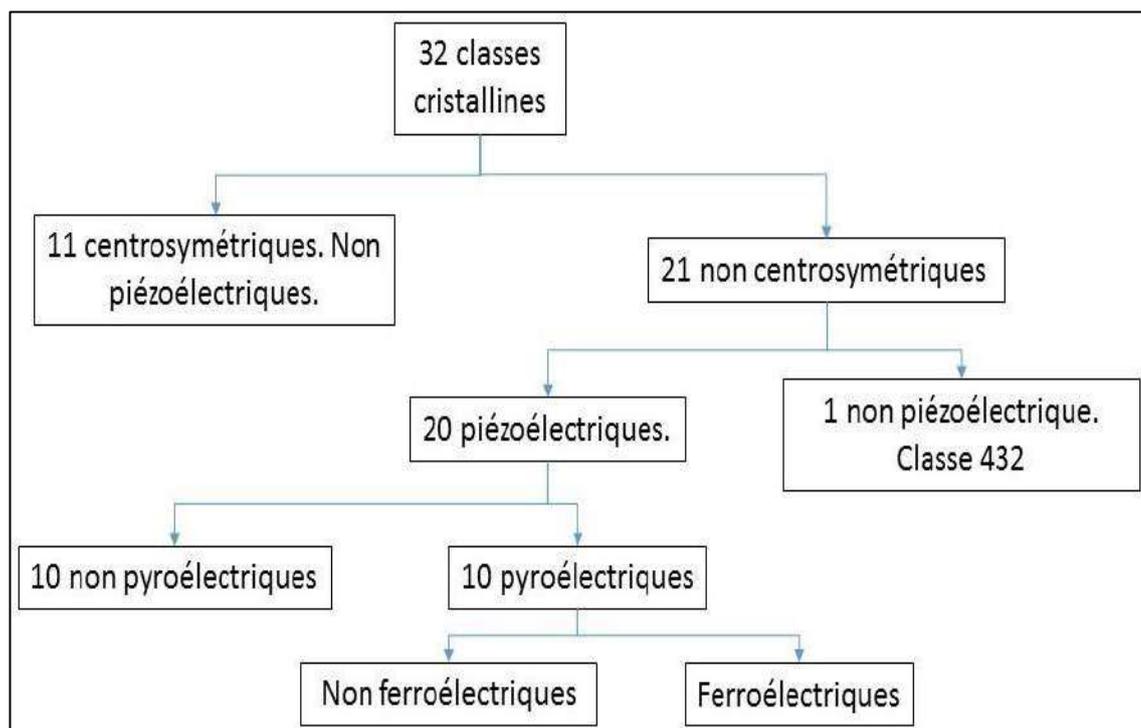


Figure I. 2: Classes cristallographiques et propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques

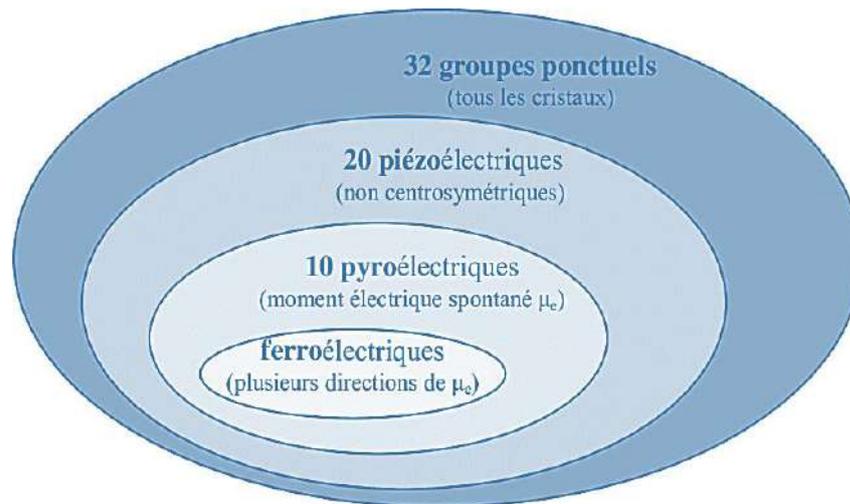


Figure I. 3: Hiérarchie de la classe cristalline

I.5 La pyroélectricité :

La piézoélectricité présente une polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent)[9]. L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, ces catégories sont dites polaires et pyroélectriques en raison de l'effet de la température sur leur polarisation spontanée.

On peut donc dire que la pyroélectricité est un phénomène de changement de polarisation provoqué par l'absorption d'énergie thermique par certains cristaux. Le changement de polarisation est proportionnel au changement thermique et à son signe (chauffage ou refroidissement). Le phénomène inverse, généralement sans importance, est appelé effet électro-calorique. [10]

I.6 La ferroélectricité :

Matériaux ferroélectriques, formant un sous-groupe de matériaux pyroélectriques. Ce sont des matériaux isolants qui présentent une macro polarisation spontanée, qui peut être inversée par l'action d'un champ électrique externe. La polarisation spontanée et la redirection de polarisation sont des conditions nécessaires à la classification des ferroélectriques [7 ,8].

I.7 L'effet ferroélectrique :

La plupart des matériaux ferroélectriques sont constitués de céramiques polycristallines, et ils peuvent être obtenus sous forme de monocristaux, qui sont très fragiles [13]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains cristallins reliés par des joints de grains. Pour des raisons énergétiques, les grains cristallins sont divisés par des domaines qui peuvent avoir des dipôles dans la même direction. Par conséquent, chaque domaine a sa propre polarisation spontanée, et deux domaines adjacents avec des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par une paroi appelée « paroi de domaine » (Figure I.4)[14]. En l'absence de champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée aléatoirement, rendant le matériau généralement non polaire. Cependant, lorsqu'un champ électrique est appliqué, une réorientation de la direction de polarisation se produit. On observe donc une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est proche du champ appliqué et/ou la disparition des domaines dont la direction de polarisation est opposée au champ extérieur.

Dans le matériau de structure pérovskite, le domaine à 180° est complètement incliné car le réseau cristallin ne subit pas de déformation structurale [15]. En revanche, les domaines de 71° , 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) provoquent une déformation importante du réseau cristallin [12,13], conduisant à une réorientation partielle de ces domaines [15]. Le mouvement des murs de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques [16].

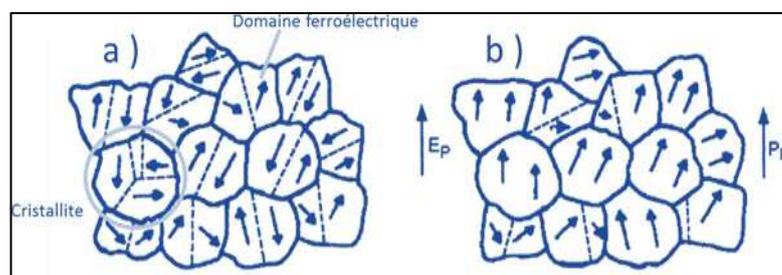


Figure I. 4: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique [18]

I.8 Cycle d'hystérésis :

Les ferroélectriques peuvent être identifiés par une boucle d'hystérésis qui apparaît pendant le balayage en tension. Ce phénomène peut s'expliquer par des fluctuations locales de polarisation au sein du réseau cristallin [15]. L'évolution de la polarisation P du matériau en fonction du champ électrique appliqué E (Figure I.5)

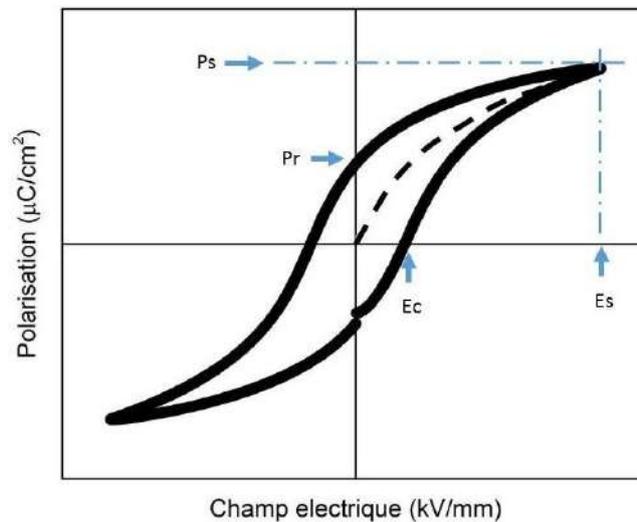


Figure I. 5: Cycle d'hystérésis ferroélectrique [21].

La ligne pointillée décrit la réponse du matériau ferroélectrique initialement non polarisé à l'action du champ électrique. C'est la courbe de première polarisation. Par la suite, le matériau suit la courbe en gras (cycle d'hystérésis). Sur cette figure, trois valeurs caractéristiques des matériaux ferroélectriques ont été déterminées : (1) le matériau est saturé sous des valeurs de champ électrique élevées, et la valeur atteinte est appelée la polarisation saturée P_s , (2) lorsque le champ externe est annulé, le matériau maintient le pôle P_r polarisation rémanente et (3) le champ minimum requis pour inverser la polarisation est appelé champ coercitif E_c . Ce cycle est caractéristique de l'existence d'un ordre polaire. Ceci n'est possible que lorsqu'elle est inférieure à une certaine température, appelée température de Curie T_c . [16]

I.9 Vieillessement :

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des contraintes mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être changer et diminuer considérablement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est lié aux changements progressifs de la configuration des parois du domaine au cours du temps.

Ils sont réarrangés dans une configuration plus stable, minimisant l'énergie des céramiques piézoélectriques. Dans certains matériaux, cela peut faire apparaître un champ interne E_i dans la direction opposée à l'axe de polarisation, ce qui peut réduire sensiblement la polarisation rémanente d'abord rapidement, puis plus lentement, ce phénomène, généralement observé dans les solutions solides de PZT, stabilise le matériau vis-à-vis des sollicitations extérieures [19].

L'évolution des caractéristiques piézoélectriques avec le temps s'exprime généralement de la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)$$

où t_0 : est le point de départ de la mesure.

A : correspond à la vitesse de vieillissement.

X : représente la grandeur piézoélectrique considérée.

I.10 Equations et coefficients piézoélectriques :

Les caractéristiques des matériaux piézoélectriques varient sous l'influence de la température, des contraintes et du champ électrique. Ces changements peuvent provoquer des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles entre ces effets sont représentées par le diagramme [20] de la Figure I.6

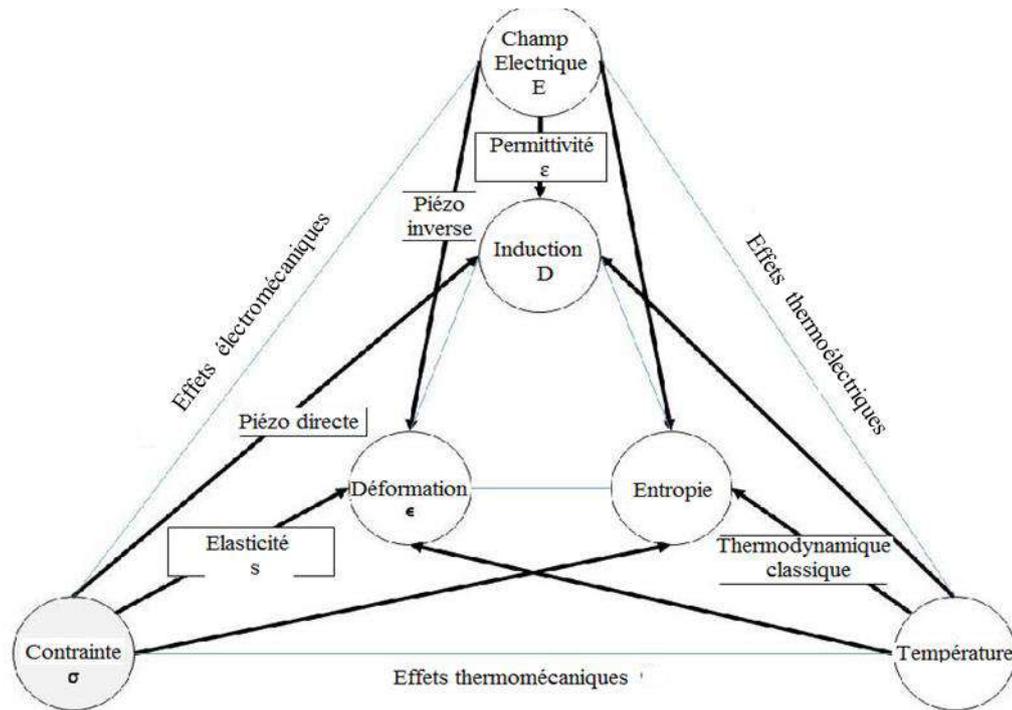


Figure I. 6: Relations entre les propriétés thermiques, Electriques et mécaniques d'un cristal [20] .

I.10.1 Coefficients piézoélectriques :

Le phénomène piézoélectrique est la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique, et vice versa. Trois types de coefficients sont impliqués :

- Coefficient électrique pur.
- Coefficient mécanique pur.
- Coefficient mixte qui reflète le couplage entre la grandeur électrique et la grandeur mécanique.

I.10.1.1 Constante de charge piézoélectrique d_{mn} :

Il représente la charge générée par une force unitaire ou la déformation générée par un potentiel donné.

- Effets directs (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{Densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad (\text{Eq.I.1})$$

- Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad (\text{Eq.I.2})$$

I.10.1.2 La constante piézoélectrique de tension g_{mn} :

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

- Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V} \cdot \text{m/N}) \quad (\text{Eq.I.3})$$

- Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2/\text{C}) \quad (\text{Eq.I.4})$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de l'échantillon. [13]

I.10.1.3 Coefficient de couplage électro mécanique k :

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique \mathbf{K} . Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [21] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (\text{Eq.I.5})$$

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

Le coefficient K est calculé à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont : K_p , d_{31} , g_{31} .

I.10.1.4 Coefficient de surtension mécanique :

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

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{Energie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{Energie dissipée pendant une période}} \quad (\text{Eq.I.6})$$

I.11 Application des matériaux piézoélectriques :

Si les céramiques ferroélectriques de PZT sont aujourd'hui largement utilisées, c'est grâce à leurs excellentes propriétés diélectriques et de couplage électromécanique, ainsi qu'à leurs caractéristiques multifonctionnelles et prix de revient. Ils recouvrent actuellement la plus grande source de céramiques piézoélectriques à structure pérovskite, notamment grâce à leurs diverses compositions chimiques, qui produisent un large éventail de propriétés, qui couvrent une large gamme d'applications à hautes et basses températures.

Les céramiques piézoélectriques PZT sont souvent intégrées mais essentielles dans de nombreuses applications industrielles, telles que les capteurs, les actionneurs, les transducteurs, les résonateurs, les condensateurs, les moteurs piézoélectriques, etc. Ils couvrent un grand nombre de domaines d'activité : des microsystemes à la microélectronique en passant par la médecine et l'industrie nucléaire ou l'industrie aéronautique [20, 21] .

I.11.1 Applications de la Piézoélectricité dans les PZT :

Effet direct :

Cet effet exploite l'aptitude du matériau à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Les matériaux piézoélectriques peuvent générer suffisamment de potentiel électrique pour générer un arc électrique, ce qui aide à déclencher la combustion de gaz ou de liquide. Par rapport à d'autres systèmes utilisant des batteries ou des générateurs magnétoélectriques, les systèmes basés sur l'effet piézoélectrique présentent des avantages en

termes de taille. Ce système est utilisé par exemple pour les briquets [24], Microphones, Accéléromètres, Hydrophones, Récupération d'énergie, Capteurs, ...

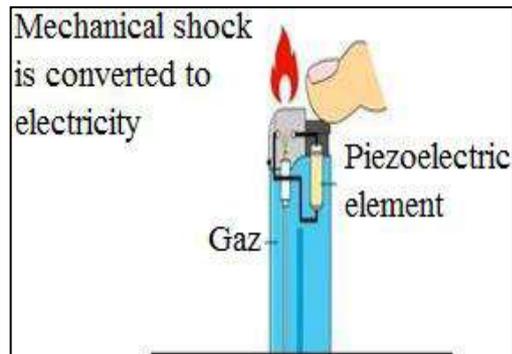


Figure I. 7: Briquet piézoélectrique [25].

Effet inverse :

Cet effet utilise la capacité du matériau à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. Un matériau piézoélectrique peut être utilisé comme un actionneur, qui est un dispositif responsable d'un mouvement dans une machine., ils présentent des avantages en termes de précision et de vitesse de réponse [26]. L'effet inverse est également utilisé pour des dispositifs comme les moteurs ultrasonores [27] ou les têtes d'imprimantes à jet d'encre [28], Actionneurs, Haut- parleur, Sonar, Moteurs,.....

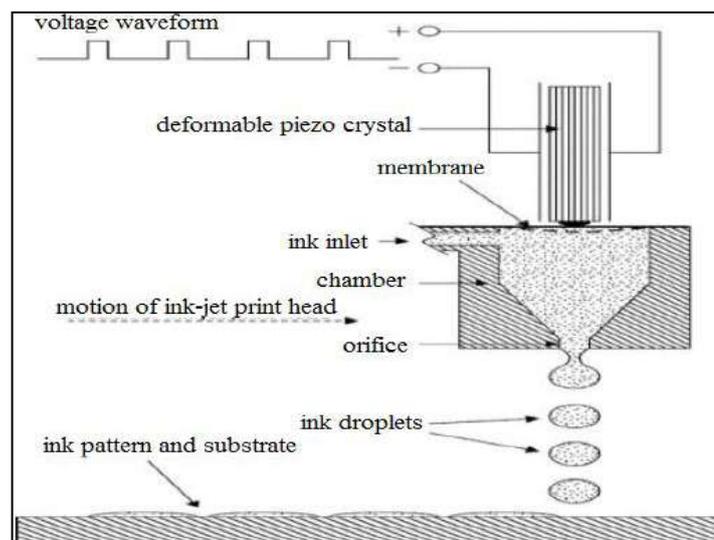


Figure I. 8:Tête piézoélectrique pour impression jet d'encre[24]

Deux effets combinés :

Certaines applications nécessitent une combinaison des deux effets piézoélectriques directs et inverses, comme les filtres de fréquence [30], les lignes acoustiques à retard [31] et les transformateurs piézoélectriques [32]. Parmi les applications utilisant les deux effets de manière combinée : Transducteurs ultrasonores, Horloge, Filtrage en électronique, Capteurs fonctionnalisés,....

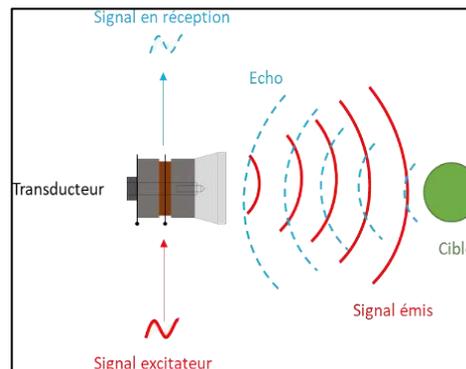


Figure I. 9: Fonctionnement d'un sonar [25]

I.12 Polarisation des matériaux ferroélectriques :

La plupart des matériaux ferroélectriques sont constitués de céramiques polycristallines, mais ces matériaux peuvent également être transformés en monocristaux, qui sont par ailleurs très fragiles [13]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains cristallins et de joints de grains, et sont formées de domaines qui peuvent avoir des dipôles dans la même direction.

Par conséquent, chaque domaine présente sa propre polarisation spontanée, et deux domaines adjacents avec des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par des parois appelées parois de domaine. Le déplacement du mur de domaine et son mouvement sont l'origine de certaines pertes dans les céramiques [30, 31]. Mais il existe des composants (matériaux dopés) avec une faible mobilité des parois du domaine.

En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée aléatoirement, rendant le matériau généralement non polaire. Cependant, lorsqu'un champ électrique est appliqué, le processus de réorientation de la direction de polarisation est initié. On observe donc une augmentation du nombre de domaines dont

l'orientation est proche de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines dont la direction de polarisation est opposée au champ extérieur.

Dans les matériaux à structures tétraogonales et rhomboédriques, le domaine à 180° est complètement incliné, car le réseau ne sera pas structurellement déformé [14]. En revanche, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétraogonale) provoquent une déformation importante du réseau cristallin [12, 32], conduisant à une réorientation partielle de ces domaines (Figure I.10) [17]. Le mouvement de la paroi du domaine à 90° constitue le mécanisme principal des pertes diélectriques et mécaniques des céramiques [36]. Les ferroélectriques doivent être piézoélectriques (et non l'inverse) [37].

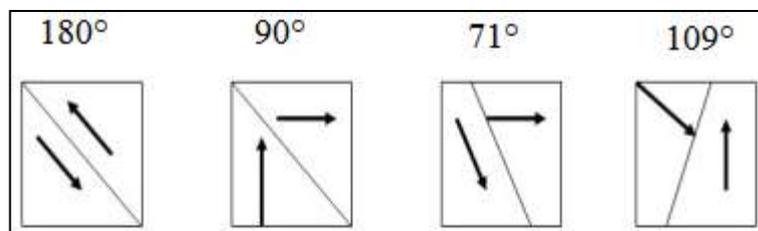


Figure I. 10: Domaines ferroélectriques [38]

I.12.1 Types de polarisation :

La polarisation désigne l'alignement des moments dipolaires atomiques ou moléculaires, permanents ou induits, sur un champ électrique externe appliqué [39].

Les différents types de polarisation (électronique, ionique, dipolaire et par charge d'espèce), dans un diélectrique, apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes [37,38] .

I.12.1.1 Polarisation interfaciale :

Elle se manifeste aux basses fréquences (autour de 100 Hz). Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, joints de grains, surfaces, créant une polarisation aux interfaces.

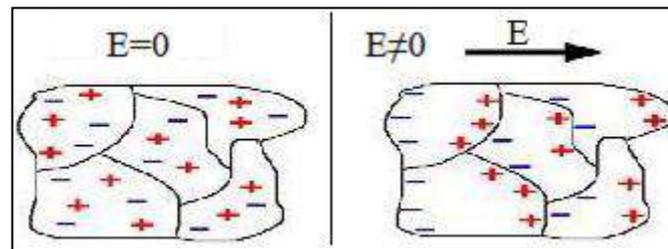


Figure I. 11: Polarisation interfaciale.

I.12.1.2 Polarisation par orientation (dipolaire) :

Les moments dipolaires peuvent être orientés sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^5 Hz (100 kHz). Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèles au champ.

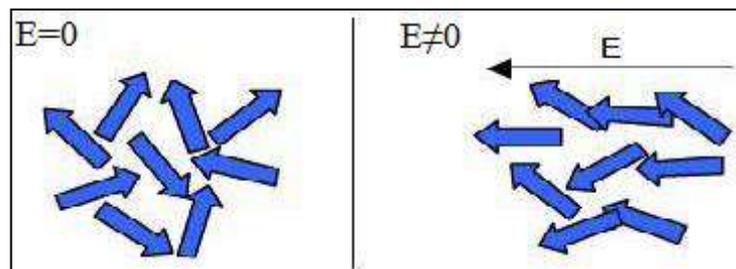


Figure I. 12: Polarisation par orientation

I.12.1.3 Polarisation ionique :

Cette polarisation se manifeste à hyperfréquence. Déplacement relatif des ions de charges opposées les uns par rapport aux autres.

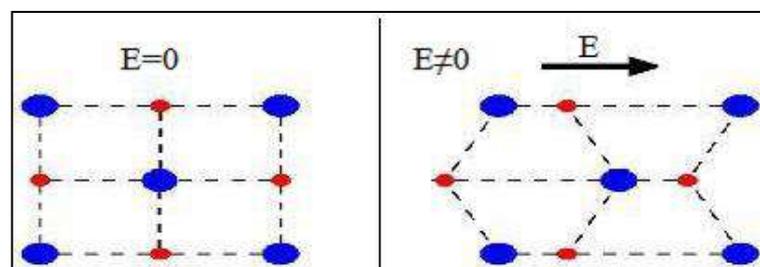


Figure I. 13: Polarisation ionique ou atomique.

I.12.1.4 Polarisation électronique :

Cette polarisation se manifeste autour des fréquences de 10^{18} Hz. Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes.

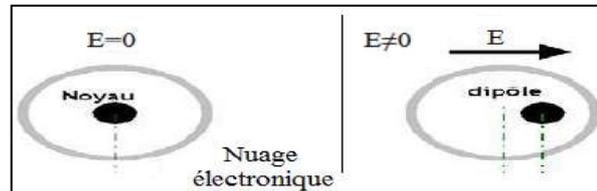


Figure I.14: Polarisation électronique.

I.13 La diélectricité :

Lorsqu'un matériau est polarisé sous un champ électrique, on parle de diélectrique, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un ensemble de dipôles élémentaires orientés dans le sens du champ électrique [42]. Contrairement aux ferroélectriques, lorsqu'il n'y a plus de champ électrique, un diélectrique parfait annule sa polarisation.

I.13.1 Propriétés diélectriques :

Les caractéristiques électriques des céramiques sont liées aux caractéristiques suivantes ou à leurs combinaisons. [35,36]

I.13.1.1 Rigidité diélectrique :

Si le champ électrique dépasse la valeur critique, tout matériau diélectrique affecté par le champ électrique perdra définitivement ses propriétés isolantes. Cette valeur correspond à la tension de claquage, appelée rigidité diélectrique et exprimée comme tension par unité de longueur. [30]

La rigidité électrique consiste à déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant utilisé à une tension donnée pour éviter le claquage (le passage soudain du courant à travers l'isolant). Lorsque la température augmente, la tension de claquage diminue.

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

I.13.1.2 Résistivité :

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, etc. [43]

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [44].

I.13.1.3 La permittivité diélectrique ϵ_r :

La constante diélectrique ϵ_r représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique) (figure I.15). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [45].

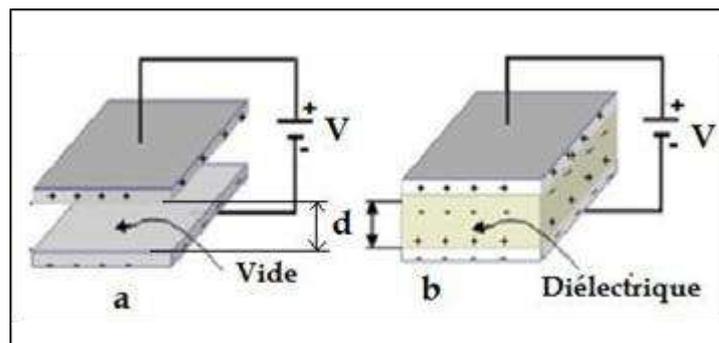


Figure I.15 : un condensateur : (a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau diélectrique [46]

La capacité de ce condensateur mesurée dépend linéairement de la permittivité et des coefficients géométriques (l'épaisseur d et la surface S) [47] (Eq.I.7)

$$C = \epsilon(S/d) \quad (\text{Eq.I.7})$$

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 ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m) et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0(S/d) \quad (\text{Eq.I.8})$$

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

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad (\text{Eq.I.9})$$

La constante diélectrique ϵ_r symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Cependant, 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 ϵ' et ϵ'' sont, respectivement, la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique) et la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu. ϵ'' traduit la conductivité du milieu et est donc à l'origine des pertes diélectriques. On quantifie les pertes par la tangente de perte $\tan\delta$.

I.13.1.4 L'angle de perte ($\tan\delta$) :

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

Les pertes augmentent dans les diélectriques selon leur nature aux basses fréquences et aux fréquences élevées. Ceci limite le domaine d'utilisation des condensateurs [48].

I.13.1.5 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 :

$$E = \frac{\text{Contrainte}}{\text{déformation}} \quad (N/m) \quad (\text{Eq.I.10})$$

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

I.13.1.6 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), est la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [42, 43].

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(T-T_0)} \quad (\text{Eq.I.11})$$

- Où :
- ε : la permittivité diélectrique du matériau,
 - ε_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 ε est maximale). Pour les transitions de premier ordre, $T_0 < T_C$ alors que pour des transitions de second ordre, $T_0 = T_C$ [51].

I.14 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 peut être de type ordre-désordre [52].

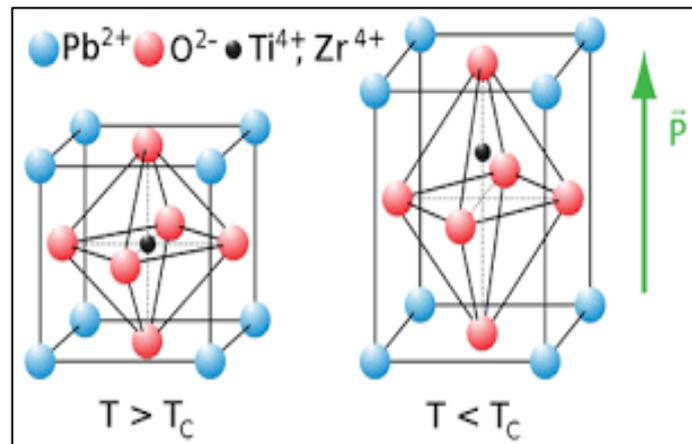


Figure I. 16: Transition de phase de type displacif dans PbZrTiO_3 de structure pérovskite [52]

I.15 Les pérovskites :

A l'origine, la pérovskite était le nom du minéral CaTiO_3 découvert par **LEV ALEKSEVICH VON PERVOSKI**. Étant donné que la structure du réseau du titanate de calcium est la même que celle de nombreux autres minéraux, le nom de pérovskite a été choisi pour représenter cette structure de réseau cristallin.

Les minéraux à structure pérovskite sont les plus abondants sur terre, sous forme de pérovskite de silicate. Avant d'essayer de les synthétiser, ils existent des pérovskites naturelles, beaucoup d'entre eux ont montré des caractéristiques intéressantes, et le large éventail d'applications possibles les rend d'une grande importance industrielle. Encore aujourd'hui, ce système particulièrement célèbre continue d'être étudié avec attention.

La maille typique des pérovskites a une symétrie cubique, mais quelques exceptions sont connues, qui présentent des structures adjacentes plus ou moins torsadées. La composition chimique des oxydes à structure pérovskite se compose généralement de cations de métaux alcalino-terreux (A), de cations de transition tétravalents (B) et des anions d'oxygènes. Cette description ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$) correspond à la composition de référence de CaTiO_3 , dont la structure est orthorhombique.

I.16 La maille pérovskite :

Le composé ionique dont la formule moléculaire est ABO_3 est disposé en octaèdres BO_6 reliés par des sommets. Le cation A avec un plus grand rayon ionique est situé à la position du dodécaèdre, c'est-à-dire entre les octaèdres (Figure I.17).

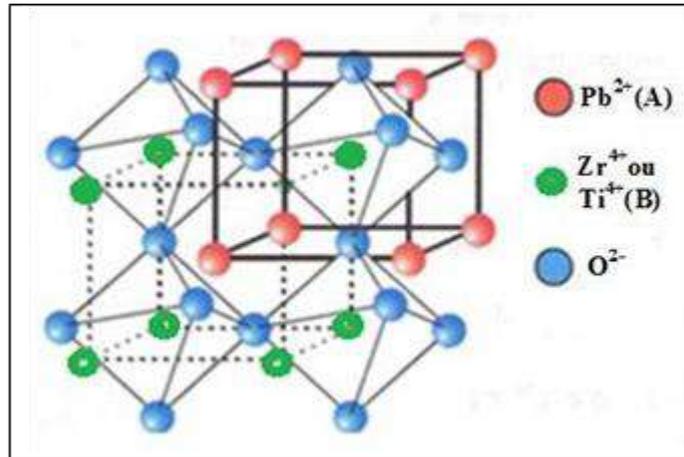


Figure I. 17: structure de la pérovskite [53].

L'interaction entre l'oxygène et les cations A et B n'est pas équivalente : la liaison B-O est essentiellement une liaison covalente, tandis que la liaison A-O a des propriétés plus ioniques. La stabilité thermodynamique de la grille pérovskite provient de l'équilibre entre la force coulombienne des liaisons chimiques (favorisant l'état ferroélectrique) et la forte force répulsive à courte portée favorisant la structure cubique [53]. Le facteur de tolérance de Goldschmidt, nommé t , est utilisé pour évaluer la différence entre la structure réelle et la structure idéale. Une zone de stabilité peut également être définie par :

$$t = \frac{r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{B^{m+}} + r_{O^{2-}})} \quad (\text{Eq.I.12})$$

Dans le cas des pérovskites : $0,88 < t < 1,09$

Avec $t = 1$ empilement parfait, cubique :

$t > 1$ l'ion B a de l'espace pour se mouvoir. On favorise les distorsions de type quadratique à température ambiante ;

$t < 1$ l'ion A a plus d'espace. Les symétries plus basses sont favorisées

(orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique).

Le cas de $t = 1$ correspond à un empilement parfait : la maille a une structure cubique, a une symétrie $P3m\bar{3}$, et a des propriétés ioniques très évidentes. C'est dans cette configuration que la maille est centrosymétrique et n'a pas de polarisation spontanée, ce qui ne l'empêche pas de s'orienter en présence d'un champ électrique. Cependant, il n'a pas beaucoup de caractéristiques de pérovskite non centrosymétrique.

Pour cette raison, il est nécessaire de rendre la structure instable, de provoquer la déformation de la maille et de générer une polarisation spontanée. Plusieurs paramètres peuvent provoquer des mécanismes de déplacement, comme la pression [54] ou la température. Par conséquent, si la pérovskite est cubique à une température supérieure à sa température de Curie, l'abaissement de la température en dessous de T_c est bénéfique pour les interactions de Coulomb, empêchant une distorsion de la maille.

La distorsion est générée le long d'un certain axe, résultant en une direction de polarisation précise. Ils se résument généralement à la rotation de l'octaèdre d'oxygène :

- Selon (100), donnant une symétrie quadratique avec 3 directions équivalentes ((100), (010), (001)), permettant 6 polarisations spontanées possibles ;
- Selon (110), donnant une symétrie orthorhombique permettant 12 polarisations spontanées distinctes ;
- Selon (111), donnant une symétrie rhomboédrique permettant 8 polarisations distinctes.

Les symétries monoclinique et triclinique, en raison de leur symétrie de faible ordre, autorisent respectivement 24 et 48 directions de polarisation.

I.17 Les matériaux piézoélectriques :

I.17.1 Les zircono-titanates de plomb :

Le premier matériau piézoélectrique à base de titanate de zirconate de plomb (PZT) a été développé dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été prouvées par Jaffe, Roth et Mazullo [55]. Aujourd'hui, le PZT est largement utilisé dans l'industrie et notamment la fabrication de nombreux dispositifs électroniques, aéronautiques sous-marins ... Leurs applications peuvent être divisées en quatre catégories : actionneurs,

capteurs, transducteurs et générateurs [56]. En fait, en raison de leur plus grande efficacité, ils ont remplacé les céramiques au titanate de baryum dans de nombreux cas.

I.17.2 Solution solide de PZT :

Les titanates de zirconates de plomb (PZT) sont synthétisés à base d'une solution solide de PbZrO_3 (rhomboïque (R3c ou R3m), antiferroélectrique) et de PbTiO_3 (quadratique (P4mm), ferroélectrique). Ils peuvent être miscibles en toutes proportions pour former du PZT. Les propriétés piézoélectriques et diélectriques de la solution solide du $(\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3)$ sont significativement meilleurs que le composé initial [51]. Les caractéristiques de ces PZT sont optimales au voisinage de $\text{Zr/Ti} = 52/48$, ce qui correspond à la transition de phase entre les deux systèmes cristallins.

La réponse électromécanique de la céramique atteint sa valeur maximale à la limite de phase de morphotrope. Cette frontière peut être déplacée en présence de dopants.

I.17.3 Diagramme de phase des solutions solides de PZT :

Pour le PZT $(\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3)$, la température de Curie (T_c) est d'environ 400 °C. de formule cubique à une température supérieure à sa T_c , il prend la structure de son composant majoritaire en-dessous : quadratique si $\text{Ti} > \text{Zr}$, rhomboédrique dans le cas inverse. La structure cristalline du PZT est étroitement liée à la fraction molaire x de PbTiO_3 et à la température. La figure I.18 montre le diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 proposé par Woodward et al. [57].

MPB se situe à la frontière de ces deux phases, plus précisément, à $x = 0,48$. Par conséquent, dans la composition du titanate de zirconate de plomb de stœchiométrie $\text{PbZr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}\text{O}_3$ qui possède les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Les matériaux piézoélectriques commerciaux sont produits à partir de de cette composition, et sont généralement dopés avec d'autres éléments, tels que le calcium ou le lanthane, pour améliorer leurs performances selon l'application envisagée. [49,50,51]

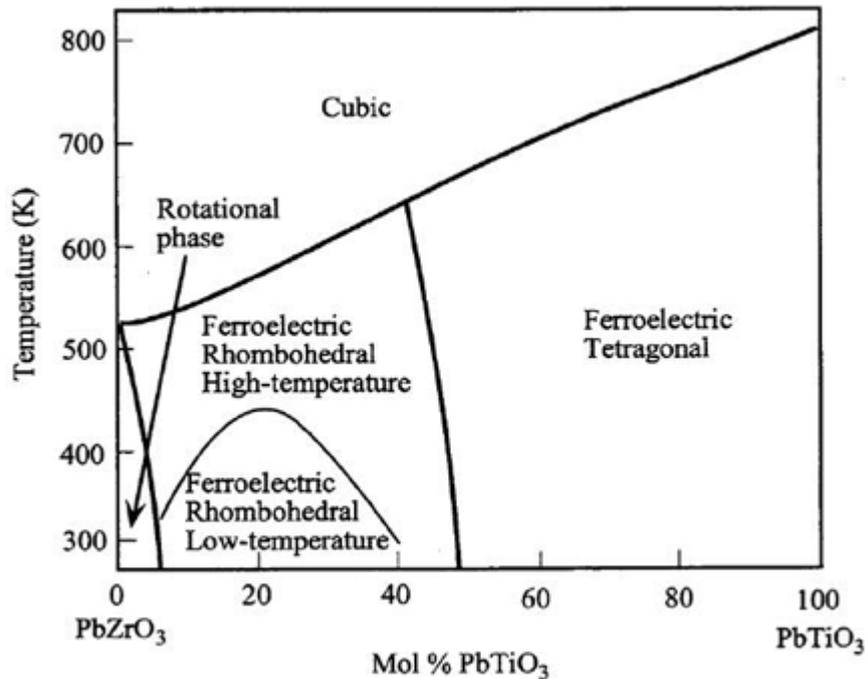


Figure I.18: Diagramme de phase du système binaire $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ [57] .

I.18 Contribution intrinsèque et extrinsèque des PZT :

Les propriétés des matériaux ferroélectriques PZT changent en fonction de température, des contraintes et du champ électrique. Ces changements peuvent entraîner des effets thermiques, mécaniques ou électriques [52,53]. En générale, on distingue deux types de contributions à la réponse diélectrique et piézoélectrique dans le PZT. Le premier est considéré comme intrinsèque et est dû à la distorsion de la maille (rapport ion/cation ; déplacement qui maintient la structure cristalline ferroélectrique) sous l'action d'un champ électrique. L'autre type est dit extrinsèque, et il est affecté par le mouvement des parois de domaines (résultat de l'existence de parois de domaines et de défauts dipolaires), et plus de la moitié des réponses diélectriques et électromécaniques sont attribuées à ce type [54,57].

Tandis que, le mouvement des murs de domaines est un mécanisme thermiquement activé, il est possible de distinguer les deux contributions en mesurant la réponse piézoélectrique des PZT à très basse température, où les parois de domaines sont immobiles et les valeurs des grandeurs mesurées conviennent uniquement à la réponse intrinsèque [66].

Une méthode repose sur la diffraction des rayons X à haute résolution peut distinguer efficacement les deux contributions des céramiques PZT au cours du processus de polarisation [67]. La réponse interne est évaluée sur la base du déplacement du pic de diffraction, tandis que

la réponse externe est déterminée sur la base du changement d'intensité du pic sous l'action d'un champ externe [60,61].

I.19 Effet de dopage sur les propriétés des matériaux piézoélectriques :

La recherche d'une composition optimisée (effet intrinsèque), le réseau cristallin peut être dopé avec des ions dits donneurs (valence supérieure à celle du site substitué), accepteurs (valence inférieure celle du site substitué) ou des ions isovalents [70]. Il s'agit alors d'un effet extrinsèque, c'est l'effet de dopage. Les propriétés remarquables des céramiques PZT dans la zone morphotrope, peuvent être modifiées de manière significative en remplaçant un ou plusieurs cations étrangers, qui remplaceront en site A le Pb^{2+} de la structure pérovskite (ABO_3) ou la paire (Zr^{4+}/Ti^{4+}) dans la position B, parfois avec de l'oxygène substitué par un anion [13].

Rappelons que les dopants font appel à des affinités différentes, qui sont principalement liées à la différence de taille (rayon ionique) entre deux ions ou à la différence de leur électronégativité.[71]

La présence d'un élément dopant fera apparaître une distorsion de la maille. Rappelons qu'il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite après dopage : le facteur de Goldschmidt et l'ionocité de liaison.

L'effet du dopage a été largement étudié dans le PZT, et la composition $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$ (x proche de 0,5) n'a jamais été purement utilisée dans les piézoélectriques commerciaux. Ces substitutions ou co-substitutions à faible taux ont considérablement modifié les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Dans le cas du PZT, les dopants sont généralement divisés en trois catégories [62,64].

I.19.1 Dopants isovalents (les dopants de même valence de celle de l'ion substitué) :

Pour les dopants isovalents, le cation du site A ou du site B est substitué par un ion de même valence et de taille voisine de celle de l'ion remplacé. Ce type de dopage augmente le caractère ionique des liaisons, abaisse le point de Curie et augmente la permittivité [73] .

C'est le cas par exemple de Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en site A et de Ce^{4+} en site B de la pérovskite.

I.19.2 Dopants accepteurs (les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué) :

L'état de valence du dopant accepteur est inférieur à l'état de valence du site A ou B occupé. Ces dopants sont appelés dopants durs [74]. Dans le cas du PZT, les ions correspondants agissent particulièrement en générant des lacunes d'oxygène (Figure I.19 (a)), ainsi le mouvement des murs de domaines est réduit ce qui rend la polarisation ou la dépolarisation difficile, conduisant donc à un « Durcissement », qui entraîne un vieillissement des propriétés du matériau, ainsi l'existence de champs internes. Cependant leurs caractéristiques restent stables sous un champ élevé ce qui permet de les utiliser dans des applications de puissance.

Ces dopants augmentent le champ coercitif E_c , le facteur de qualité mécanique, la conductivité électrique et réduisant la constante diélectrique, les pertes diélectriques et le coefficient de couplage. On peut citer les K^+ et Na^+ du site A ainsi que $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Mn^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ho^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} dans le site B de la structure pérovskite.

I.19.3 Dopants donneurs (les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué) :

Les dopants donneurs sont des ions avec une valence plus élevée que le site A ou B occupé. Ces dopants sont appelés dopants doux [74], et ils entraînent communément une réduction du champ correctif. Ils fonctionnent en produisant des lacunes cationiques car la charge positive en excès fournie par le dopant donneur est compensée par les lacunes cationiques, telles que les lacunes Pb^{2+} en site A (Figure I.19 (b)) ou la conversion de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} [75]. Ils sont aisément polarisables en raison que les lacunes en plomb n'empêchent pas le déplacement des murs de domaines contrairement aux lacunes d'oxygène. Les PZT obtenus lors du dopage ne sont pas affecté par le vieillissement ou légèrement affecté.

Les dopants donneurs entraînent des accroissements du coefficient de couplage, de la constante diélectrique et des pertes diélectriques. Ils provoquent généralement une réduction du champ coercitif, de la conductivité électrique, de la température de Curie et du facteur de qualité mécanique.

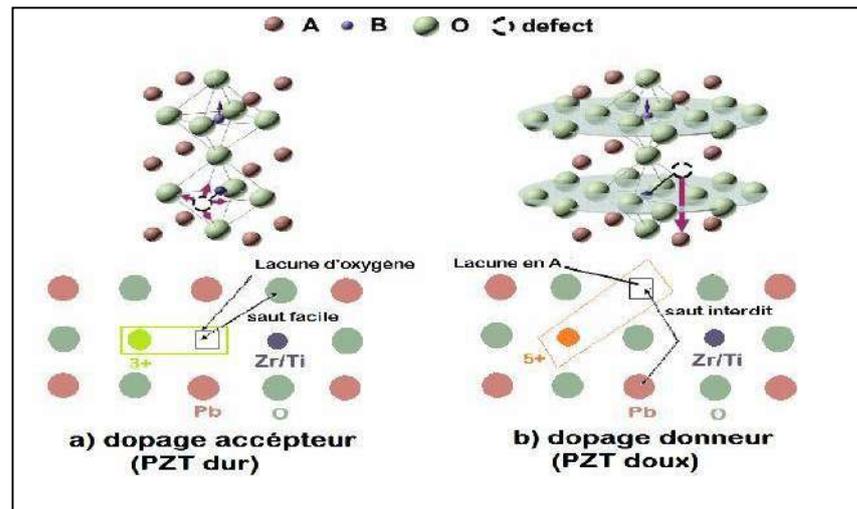


Figure I.19: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par :

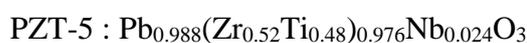
(a) des ions accepteurs (à gauche) (b) des ions donneurs (à droite) [8,71, 72]

Il est à noter que l'on peut aussi doper par plusieurs ions multivalents instables plusieurs fois, qui peuvent modifier la valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence de la lacune occupée [77] ou plusieurs ions à valence stable. L'effet global sur les propriétés dépend de la concentration et de la valence de chaque ion.[67, 69,70]

Le tableau I-B.3 montre l'ordre de grandeur des paramètres de base des composés de PZT non dopé (P), de PZT dur dopé accepteur (HP) et de PZT doux dopé donneur (SP), au autour de la zone homomorphe.

Tableau I.1: Propriétés diélectriques et piézoélectriques de trois types de PZT (P, HP, SP)[79]

Céramique PZT δ	T_c (°C)	ϵ	tg	Coefficient piézoélectrique		Coefficient de couplage	
				d_{31} (pC/N)	d_{33} (pC/N)	k_{31}	k_{33}
PbZr_{0.52}Ti_{0.48} O₃	386	730	0.004	-93	220	0.31	0.67
PZT-4 (dur)	328	1300	0.004	- 123	289	0.33	0.70
PZT-5 (doux)	365	1700	0.02	-171	374	0.34	0.60



I.20 Travaux antérieurs sur l'influence du dopage sur propriétés des PZT :

Comme nous venons de le voir, les propriétés du PZT dépendent en grande partie de la composition notamment autour de la zone morphotropique, de la modification chimique précisément par dopage, de la température et du champ électrique affectant la réorientation du domaine [80].

Nous limiterons notre inventaire à un aperçu sur les travaux antérieurs concernant l'effet du dopage sur les propriétés des solutions solides de PZT, qui fait l'objet de quelques évolutions au cours du temps. Ces changements sont principalement liés à la microstructure des céramiques polycristallines et au réseau cristallin (structure pérovskite), ce qui contribue à modifier ses propriétés fonctionnelles. Par conséquent, il est très important de mieux comprendre ces mécanismes pour contrôler et optimiser les caractéristiques fonctionnelles du PZT.

L'influence du dopage sur les propriétés diélectriques est largement étudié, nous limiterons notre recherche à quelques exemples de dopage PZT.

SHANNIGRAHI et al [81] ont rapporté que l'ajout d'une quantité fixe (8 % en moles) de certains additifs de terres rares au PRZT ($\text{Pb}_{0.92}\text{R}_{0.08}$) ($\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$)_{0.98}O₃ (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb) sont proches de MPB. La recherche sur les propriétés électriques des composés PRZT conduit à des états ferroélectriques stables dans un intervalle très large, et la transition de phase dans ces matériaux est de second ordre de type diffus avec un degré élevé de désordre ($1,4 \leq \gamma \leq 1,9$). De plus, les composés PRZT obtenus d'après les résultats des mesures piézoélectriques indiquent que sont des PZT doux. La diversité dans les paramètres électriques constaté est due à la distorsion de la structure pérovskite, qui peut être liée à la différence des tailles des dopants (**tableau I.2**).

Tableau I.2 : Comparaison de ϵ , $\tan\delta$, T_c et d_{33} de compositions PRZT [81].

R	ϵ_{RT}	$\tan\delta_{RT}$	ϵ_{max}	$\tan\delta_{max}$	$T_c(^{\circ}C)$	γ	$P_r(\mu C/cm^2)$	$E_c(kV/CM)$	$d_{33}(PC/N)$
La	3413	0.072	18924	0.016	156	1.56	21.90	6.65	569
Nd	2148	0.005	6577	0.007	182	1.68	8.84	6.61	269
Sm	737	0.071	5594	0.051	284	1.70	7.58	5.51	151
Eu	404	0.080	7588	0.070	349	1.92	5.41	5.28	53
Gd	187	0.098	12864	0.064	337	1.91	8.31	3.11	-
Dy	528	0.085	12673	0.014	368	1.48	6.75	3.97	84
Er	422	0.046	11123	0.031	354	1.40	10.78	7.22	75
Yb	194	0.029	-	0.086	-	-	-	-	-

Communément, la nature, le type et la concentration des dopants peuvent affecter la stabilité de la phase PZT et ses propriétés. **RAMAM et al.** [82] ont démontré les effets combinés des dopants donneurs (La), accepteurs (Mn) et équivalents (Sr) sur les performances du PZT. Ils recommandent que le pourcentage du dopant ne dépasse pas 1%. La^{3+} et Sr^{2+} assurent la compensation des lacunes en oxygène et en plomb à l'extrémité riche en PT, ce qui augmente le transfert de masse et d'énergie entre les réactifs, améliorant ainsi le frittage et impliquant une croissance de la taille et nécessairement de la densité des grains. L'incorporation de La^{3+} et de Sr^{2+} dans le sous-réseau du site A de la structure pérovskite stabilise la phase tétragonale contre la coexistence de phases MPB. En conséquence, empêche le déplacement de la MPB vers une extrémité riche en PT, consolidant l'existence de la tétragonalité dans le réseau. Cette combinaison des dopants améliore les propriétés di- et piézo- électriques du matériau $Pb_{0.9896-y}La_{0.0104}Sr_y(Zr_{0.529}Ti_{0.471})_{0.9949}Mn_{0.005}O_3$.

Céramique PZT modifiée avec une composition dopée à 1,0 mol% (Mg, Nb) et 1,0 mol%(Ni, Sb) avec $x=50$, les propriétés électriques ont été significativement améliorées. Les principaux paramètres du système sont : $\epsilon_r(max)=16624.79$ à 1 kHz, $T_c=340^{\circ}C$, $\tan\delta=0.86\%$, $\rho=22.85 * 10^6 \Omega \cdot cm$, $d_{31}=120.4 pC/N$, $K_p=0.69$, $Q_m=461.9$. Les propriétés de ce type de céramique en font un matériau piézoélectrique très prometteur pour les applications de dispositifs [83].

NECIRA [84] a rapporté que le dopage par les cations (Gd^{3+} ; Eu^{3+}) (terres rares) améliore les propriétés microstructurales du système par rapport au deux autres cations (Ca^{2+} ; Sr^{2+}), ce qui a été particulièrement observé dans l'évolution de la compacité de plus de 99 % . Du fait de leur forte réponse électrique (résistivité $>10^9 \Omega \cdot cm$ et conductibilité $<10^{-6} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) dans une

large gamme de température et de fréquences, en spécifiant les deux systèmes : P2(*Gd*) ($\rho = 1.167 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, $\sigma = -0.031 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 1kHz) et P(*Eu*) ($\rho = 3.98 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, $\sigma = 0.0639 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 1kHz), qui peuvent être utilisés efficacement dans des équipements où des plages de haute température et de fréquences sont nécessaires. Ainsi, le système P(*Sr*) peut être considéré comme un matériau potentiel pour les applications de mémoire non volatile, en raison de son aspect relaxeur ($\gamma = 1.84$).

Les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la céramique Pb [(Zr_{0.45}, Ti_{0.5})(Mn_{0.5},Sb_{0.5})_{0.05}]O₃, ont été étudiées par **HAMZIOUI et al** [85]. La région présentant les meilleures performances électriques a été considérée comme le cœur du MPB. La taille des grains était de l'ordre de 1.35 μm avec une distribution uniforme, le facteur de couplage planaire de 0.70, la constante diélectrique polarisée de 8215, une température de Curie de 345 °C et une perte diélectrique de 6%.

Des recherches sur le dopage du PZT avec des ions donneurs, tels que Y³⁺ au site A, et Ta⁵⁺, Sb⁵⁺ au site B, réduit la concentration des lacunes d'oxygène intrinsèques créées par l'évaporation du PbO et compense le trou formé par les lacunes de plomb, ce qui augmente la résistance globale de l'échantillon. La céramique PZT modifiée avec Y présente de bonnes réponses diélectriques et piézoélectriques (PZT (52/48) + 2 at.% Y a $\epsilon_{\text{max}} = 2100$, Pr = 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) [86]. De même, le PZT modifié avec Ta et Sb présente des propriétés piézoélectriques améliorées (PZT + 0.1 at.% Sb a $\epsilon_{\text{max}} = 2663$, Pr = 1.26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, T_C = 415.0 °C, alors que PZT + 0.1 at.% Ta a $\epsilon_{\text{max}} = 5893$, Pr = 2.69 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, T_{Ce} = 388.5 °C) [87].

I.21 Conclusion :

Ce premier chapitre a été consacré spécifiquement à la présentation des matériaux ferroélectriques, une description de la famille des matériaux piézoélectriques, ensuite une revue de définitions de la piézoélectricité, l'origine de la ferroélectricité, les cycles d'hystérésis et les propriétés diélectriques. Les applications les plus étendues de ces matériaux, une partie dédiée aux matériaux de type PZT, diagramme de phases, structure pérovskite.

Et enfin le phénomène de dopage et ses différents effets selon le type du dopant utilisé ont été décrit.

Référence:

- [1] H. Kawai, "The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 7, p. 975, 1969.
- [2] K. Omote, H. Ohigashi, and K. Koga, "Temperature dependence of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of "single crystalline" films of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 6, pp. 2760–2769, 1997.
- [3] A. Müller *et al.*, "GaN micromachined FBAR structures for microwave applications," *Superlattices Microstruct.*, vol. 40, no. 4–6, pp. 426–431, 2006.
- [4] P. Kuznetsov *et al.*, "MOVPE growth and study of ZnO, ZnMgO epilayers and ZnO/ZnMgO MQW structures," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 8, no. 1, p. 12040.
- [5] S.-E. Park and T. R. Shrout, "Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 44, no. 5, pp. 1140–1147, 1997.
- [6] W. R. Jaffe, "Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics." Academic Press, New York, 1971.
- [7] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 5, pp. 525–536, 1978.
- [8] A. Benayad, "Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application," *Insa Lyon*, 2005.
- [9] D. Kobor, "Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux." PhD thesis, INSA Lyon, 2005.
- [10] S. Choucair, "Elaboration, dopage et caractérisations de matériaux types PMN-PT et PZN-PT à activités piézo-électriques, électro-optiques et acousto-optiques géantes." INSA de Lyon, 2009.
- [11] C. Laulhé, "Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur: BaTi (1-x) Zr (x) O3." Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2007.
- [12] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 1999.
- [13] B. Guiffard, "Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure." Lyon, INSA, 1999.
- [14] G. Arlt, "The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 104, no. 1, pp. 217–227, 1990.

- [15] A. E. Glazounov *et al.*, “Contribution from Ferroelastic Domain Switching Detected Using X-ray Diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 12, pp. 2921–2929, 2001.
- [16] T. Ogawa, “How Can Be Realized High Piezoelectricity from Measuring Acoustic Wave Velocities?,” in *Advances in Science and Technology*, 2014, vol. 90, pp. 33–42.
- [17] P. Gerthsen, K. H. Härdtl, and N. A. Schmidt, “Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 1131–1134, 1980.
- [18] H.-S. Lee, “Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance en composite piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques,” *These Dr. Inst. Natl. des Sci. Appliquées Lyon*, 2003.
- [19] I. Tkuro, “Fundamentals of piezoelectricity, press edition.” Oxford, 1990.
- [20] P. Y. E. C. TR, “S€ PTEHBER,” *11. Lit. Guid. TO PYROELECTRICITY 1972-1973*, vol. 9, p. 25, 1975.
- [21] B. Nogarede, *Meteurs Piezoelectriques*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [22] M. Lines and A. Glass, “Ferroelectrics and Associated Materials,” 1981.
- [23] T. Li, R. Y. Gianchandani, and Y. B. Gianchandani, “A bulk PZT microsensor for in-situ tissue contrast detection during fine needle aspiration biopsy of thyroid nodules,” in *19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 2006, pp. 12–15.
- [24] A. N. Rybyanets and A. A. Rybyanets, “Ceramic piezocomposites: modeling, technology, and characterization,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 58, no. 9, pp. 1757–1773, 2011.
- [25] A. Prato, “Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores.” Université de Limoges, 2019.
- [26] N. Ledermann *et al.*, “{1 0 0}-Textured, piezoelectric Pb (Zrx, Ti1-x) O3 thin films for MEMS: integration, deposition and properties,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 105, no. 2, pp. 162–170, 2003.
- [27] K. Uchino, “Piezoelectric ultrasonic motors: overview,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 7, no. 3, p. 273, 1998.
- [28] J. Heinzl and C. H. Hertz, “Ink-jet printing,” *Adv. Electron. electron Phys.*, vol. 65, pp. 91–171, 1985.
- [29] N. E. Sanjana and S. B. Fuller, “A fast flexible ink-jet printing method for patterning dissociated neurons in culture,” *J. Neurosci. Methods*, vol. 136, no. 2, pp. 151–163, 2004.

- [30] R. G. Kinsman, *Crystal filters: design, manufacture, and application*. John Wiley & Sons, Inc., 1986.
- [31] A. B. Smith and R. W. Damon, "A bibliography of microwave ultrasonics," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, vol. 17, no. 2, pp. 86–111, 1970.
- [32] S. K. Ghosh, S. Saha, T. P. Sinha, and S. K. Rout, "Large electrostrictive effect in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_{2x/3})\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ relaxor towards moderate field actuator and energy storage applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 20, p. 204101, 2016.
- [33] P. V Lambeck and G. H. Jonker, "Ferroelectric domain stabilization in BaTiO_3 by bulk ordering of defects," *Ferroelectrics*, vol. 22, no. 1, pp. 729–731, 1978.
- [34] G. SEBALD, "Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique: croissance, modélisation et caractérisation," *Inst. Natl. des Sci. appliquées Lyon, Lyon*, 2004.
- [35] T. Ogawa, "Domain switching and rotation in lead zirconate titanate ceramics by poling fields," *Ferroelectrics*, vol. 240, no. 1, pp. 1341–1348, 2000.
- [36] H. Wang and W. A. Schulze, "The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 4, pp. 825–832, 1990.
- [37] Z. Kighelman, "Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques." éditeur non identifié, 2002.
- [38] J. C. Niepec and J. M. Haussonne, "BaTiO₃: Matériau de Base pour le Diélectrique des Condensateurs Céramiques." BaTiO₃, Base Material for Ceramic Capacitors). Septima, Paris, France, 1994.
- [39] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. PPUR presses polytechniques, 2002.
- [40] S. Orłowska, "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale." Ecole Centrale de Lyon, 2003.
- [41] L. Yu *et al.*, "Influence of B site-cations on phase transition, magnetic switching and band-gap modulation in $\text{Pb}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 2372–2378, 2017.
- [42] S.-H. Park, S. Ural, C.-W. Ahn, S. Nahm, and K. Uchino, "Piezoelectric Properties of Sb-, Li-, and Mn-substituted $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics for High-Power Applications," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 4R, p. 2667, 2006.

- [43] J. L. Butler, K. D. Rolt, and F. A. Tito, "Piezoelectric ceramic mechanical and electrical stress study," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 96, no. 3, pp. 1914–1917, 1994.
- [44] B. Tiwari and R. N. P. Choudhary, "Frequency–temperature response of Pb (Zr_{0.65}–x CexTi_{0.35}) O₃ ferroelectric ceramics: Structural and dielectric studies," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 21, pp. 4111–4116, 2009.
- [45] K. Ralls, T. H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to materials science and engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [46] G. Chanussot, "Étude expérimentale de certains défauts dans le titanate de baryum monocristallin," in *Annales de Physique*, 1973, vol. 14, no. 8, pp. 81–106.
- [47] C. Huber, "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences." Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2003.
- [48] M. H. MERAZIG, M. A. BOUTARFAIA, M. M. OMARI, M. C. BOUDAREN, and M. B. BOUDINE, "Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des céramiques: XPbZrO₃-YPbTiO₃-ZPb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5}) O₃."
- [49] J. Yin and W. Cao, "Domain configurations in domain engineered 0.955 Pb (Zn 1/3 Nb 2/3) O₃-0.045 PbTiO₃ single crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 10, pp. 7438–7441, 2000.
- [50] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park, "A monoclinic ferroelectric phase in the Pb (Zr 1– x Ti x) O₃ solid solution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 14, pp. 2059–2061, 1999.
- [51] M. Shuaib and D. A. Hall, "Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics," in *Key Engineering Materials*, 2010, vol. 442, pp. 415–421.
- [52] C. Millon, "Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques." Lyon, INSA, 2003.
- [53] R. E. Cohen, "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides," *Nature*, vol. 358, no. 6382, pp. 136–138, 1992.
- [54] K. Datta, R. B. Neder, J. Chen, J. C. Neufeind, and B. Mihailova, "Atomic-level structural correlations across the morphotropic phase boundary of a ferroelectric solid solution: x BiMg 1/2 Ti 1/2 O₃-(1– x) PbTiO₃," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [55] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 55, no. 5, pp. 239–254, 1955.

- [56] W. P. Mason and H. Baerwald, "Piezoelectric crystals and their applications to ultrasonics," *Phys. Today*, vol. 4, no. 5, p. 23, 1951.
- [57] D. I. Woodward, J. Knudsen, and I. M. Reaney, "Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 10, p. 104110, 2005.
- [58] N. Setter, "Ceramics Laboratory," *EPFL Swiss Fed. Inst. Technol. Lausanne [Google Sch.]*, 2005.
- [59] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [60] M. Dupeux, "Aide Mémoire-Science des Matériaux, Dunod," *Repub. Alger. Democr. Pop. Minist. L'ENSEIGNEMENT Super. LA Rech. Sci. Repub. Alger. Democr. Pop. Minist. L'ENSEIGNEMENT Super. LA Rech. Sci.*, 2004.
- [61] H. Zhou, Q. Sun, and C. Lu, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Praseodymium Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics," in *Key Engineering Materials*, 2005, vol. 280, pp. 211–214.
- [62] D. Damjanovic and M. Demartin, "Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 23, p. 4943, 1997.
- [63] E. I. Bondarenko, V. Y. Topolov, and A. V. Turik, "The role of 90 domain wall displacements in forming physical properties of perovskite ferroelectric ceramics," *Ferroelectr. Lett. Sect.*, vol. 13, no. 1, pp. 13–19, 1991.
- [64] X. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, "Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 19, pp. 2421–2423, 1998.
- [65] Y. Ishibashi and M. Iwata, "Morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 8B, p. L985, 1998.
- [66] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, and W. A. Schulze, "Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300 K," *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 968–972, 1983.
- [67] A. Endriss, M. Hammer, M. J. Hoffmann, A. Kolley, and G. A. Schneider, "Microscopic and macroscopic ferroelectric–ferroelastic and piezoelectric behavior of PZT ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 6–7, pp. 1229–1231, 1999.
- [68] J.-T. Reszat, A. E. Glazounov, and M. J. Hoffmann, "Analysis of intrinsic lattice deformation in PZT-ceramics of different compositions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21,

- no. 10–11, pp. 1349–1352, 2001.
- [69] R. Waser, U. Böttger, and S. Tiedke, *Polar oxides*. Wiley Online Library, 2005.
- [70] Y. H. Song, J. H. Hwang, and Y. H. Han, “Effects of Y₂O₃ on temperature stability of acceptor-doped BaTiO₃,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 3R, p. 1310, 2005.
- [71] T. Horita, “LaCrO₃-Based Perovskite for SOFC Interconnects,” in *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, 2009, pp. 285–296.
- [72] Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun, and R. Xu, “Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–NaNbO₃ ceramics,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 112, no. 1, pp. 5–9, 2004.
- [73] M. S. Mirza, T. Yasin, M. Ikram, M. N. Khan, and M. Shuaib, “Fabrication of 1–3 connectivity (Ba_{0.95}Pb_{0.05})(Ti_{0.99}Co_{0.01})O₃/monothane-A70 composites by diepressing method and their electrical characterizations,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 11477–11484, 2014.
- [74] G. Picht, N. H. Khansur, K. G. Webber, H. Kungl, M. J. Hoffmann, and M. Hinterstein, “Grain size effects in donor doped lead zirconate titanate ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 21, p. 214105, 2020.
- [75] A. Hizebry, “Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de type PZT: effets du dopage au potassium et au niobium.” Thèse de l’INSA Lyon soutenue le 6 Novembre, 2007.
- [76] C.-H. Hong *et al.*, “Lead-free piezoceramics—Where to move on?,” *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–24, 2016.
- [77] A. Elmsbahi, “Elaboration par voie sol-gel et étude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO₃ Dopé au calcium et au lanthane.” Thèse doct., Université FSDM Fès, 2006.
- [78] W. J. Merz, “Double Hysteresis Loop of BaTiO₃ at the Curie Point,” *Phys. Rev.*, vol. 91, no. 3, p. 513, 1953.
- [79] C. A. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, “Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 3, pp. 677–688, 1998.
- [80] I. El Harrad, “Contribution à l’étude structurale et spectroscopique de céramiques pérovskites PLZT [...] et PZTN [...] et de leurs transitions de phases.” Université Paul Verlaine-Metz, 1994.
- [81] S. R. Shannigrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and R. N. P. Choudhary, “Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and

- electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 163–170, 2004.
- [82] K. Ramam and K. Chandramouli, “Dielectric and piezoelectric properties of combinatory effect of A-site isovalent and B-site acceptor doped PLZT ceramics,” *Ceram. Silikaty*, vol. 53, p. 189, 2009.
- [83] N. Zelikha *et al.*, “PHASE STRUCTURE, DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF MODIFIED-PZT CERAMICS NEAR THE MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY,” *Int. J. Pharm. Chem. Biol. Sci.*, vol. 4, no. 3, 2014.
- [84] Z. Necira, “Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb (Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb (Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM).” UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [85] L. Hamzioui, F. Kahoul, A. Boutarfaia, A. Guemache, and M. Aillerie, “Structure, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.45}, \text{Ti}_{0.5})(\text{Mn}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics,” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 14, no. 1, pp. 19–24, 2020, doi: 10.2298/PAC2001019H.
- [86] A. Dalakoti, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, “Effect of Zn, Sr, and Y addition on electrical properties of PZT thin films,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 3, pp. 1140–1143, 2006.
- [87] T. Promjun, N. Funsueb, and A. Ngamjarurojana, “Effect of Nb, Ta and Sb Addition on Structure and Electrical Properties of PZT Ceramics,” *Mater. Today Proc.*, vol. 17, pp. 1602–1606, 2019.

CHAPITRE II
Procédés expérimentales
et techniques de
caractérisation

II.1 Introduction :

Le terme céramique ne représente pas une sorte de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin bien dense obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Dans le cas des céramiques techniques notamment Le titano-zirconate de Plomb (PZT) synthétisé de hautes propriétés électriques, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses. Il est évident que sa diversité de propriétés dépend de sa structure cristalline. Cette dernière est liée du choix de la composition et du choix de la technique de synthèse utilisée [1-8].

II.2 Choix de la technique de synthèse :

On distingue fréquemment deux voies d'élaboration des solides PZT : voie liquide telle que le procédé sol gel [9,10,11], la synthèse hydrothermale [12,13] ou la coprécipitation [14,15] et voie solide conventionnelle [16,17,18] qui est utilisée industriellement. Dans tous les cas, l'objectif d'une technique donnée consiste à maîtriser les tailles de cristallites, la porosité, l'homogénéité et les surfaces spécifiques afin de définir au mieux les propriétés macroscopiques stables et donc durables. A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

On s'intéresse au procédé de synthèse par voie solide parce qu'il est facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT.

II.2.1 Synthèse par voie solide :

Appelé aussi méthode céramique est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [19]. Elle consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes des espèces à introduire.

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

plus rapidement qu'à température ordinaire. La méthode de synthèse par voie solide présente quelques inconvénients [20, 21]

Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent de grande quantité 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 temps de maintien).

L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est 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.

II.2.2 Choix de la composition :

Produits de départ

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

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)	Fournisseur
Pb₃O₄	685.57	97	Accros
TiO₂	79.87	99	Alfa Aesar
ZrO₂	123.22	99	Alfa Aesar
Y₂O₃	225.82	99.6	Alfa Aesar
Sb₂O₅	291.5	99.99	Alfa Aesar
Ta₂O₅	441.893	99.96	Alfa Aesar

Le dioxyde de Titane TiO₂ :

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Le rutile TiO₂ est de structure tétragonale et de paramètres $a = 4,59 \text{ \AA}$ et $c = 2,96 \text{ \AA}$. Sa température de fusion est de 1855°C [22].

L'oxyde de Zirconium ZrO_2

Zirconia (oxyde de Zirconium) de couleur blanche [23], il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et au corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [24].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$ $\beta = 80^\circ 45'$. Sa température de fusion est de 2700°C .

Tétraoxyde de Plomb Pb_3O_4 :

L'oxyde de Plomb Pb_3O_4 , de couleur rouge, est formé à partir du chauffage de PbO ou PbO_2 en l'air [25]. Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique [26]

L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) :

Est un composé chimique de formule Y_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc cristallisé et stable à l'air libre. C'est le plus important composé de l'yttrium du point de vue industriel. Les céramiques en Y_2O_3 offrent des applications potentielles dans la réalisation de lasers à phase solide. Les réalisations incorporant de l'ytterbium comme dopant permettent ainsi un fonctionnement en mode continu et en mode pulsé. Sa température de fusion est de 2425°C .

L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) :

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

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

L'oxyde de tantale (Ta_2O_5) :

Est un composé inorganique ,solide blanc insoluble dans tous les solvants mais attaqué par les bases fortes et l'acide fluorhydrique. Ta_2O_5 est un matériau inerte avec une faible absorption, ce qui le rend utile pour les revêtements [27]. Il est largement utilisé dans l'industrie électronique notamment dans la production des condensateurs , en raison de sa constante diélectrique élevée .Il présente un point de fusion de 1872°C .

Il est connu que le Ta_2O_5 est stable dans la phase romboédrique à 1350 °C, au-delà la phase tétragonale est la plus stable. [28,29].

II.3 Elaboration :

Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et avec des faces bien lisses.

Sur la figure II.1 on peut voir les étapes d'élaboration des céramiques.

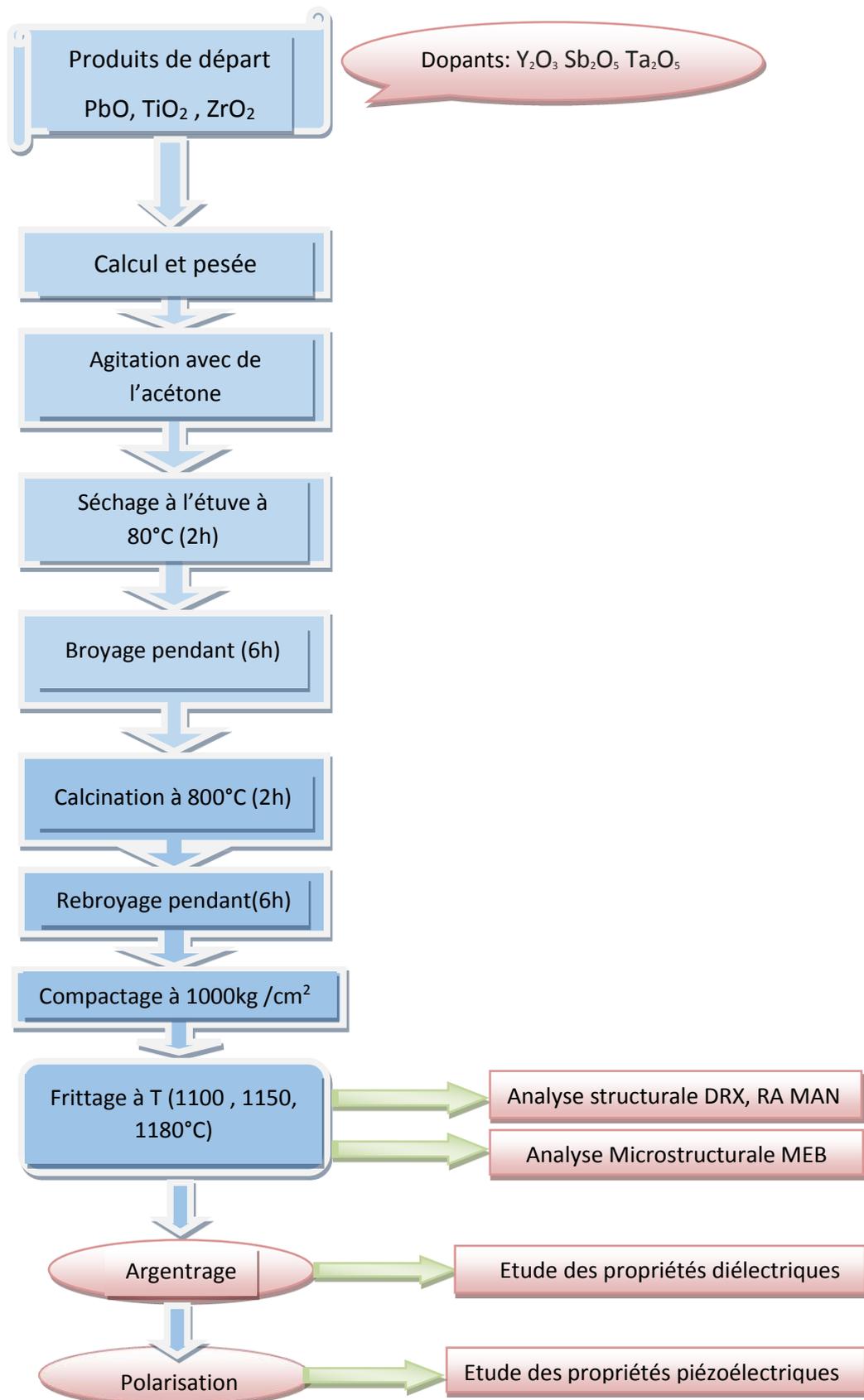


Figure II. 1: Schéma représentant les étapes de l'élaboration d'une céramique PZT.

Spécifiquement, le profil nécessaire à l'obtention d'une céramique de type PZT se décompose en quatre étapes : préparation des poudres, calcination, mise en forme et frittage.

II.3.1 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.

Le mélange des Oxydes, appelés aussi précurseurs, s'effectue 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 de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en céramique pendant six 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 bas, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange.

II.3.2 Calcination :

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 800°C pendant deux heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec une pente de montée en température de 2°C/min.

Généralement, la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée [30].

Ce qui fait un second broyage est nécessaire afin de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a fréquemment pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille

des particules pour augmenter la réactivité de la poudre [31]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.3.3 Mise en forme

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive par le pressage ou encore appelé compactage qui est réalisé d'une manière uniaxiale (Figure II.2) à l'intermédiaire d'une presse qui permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.

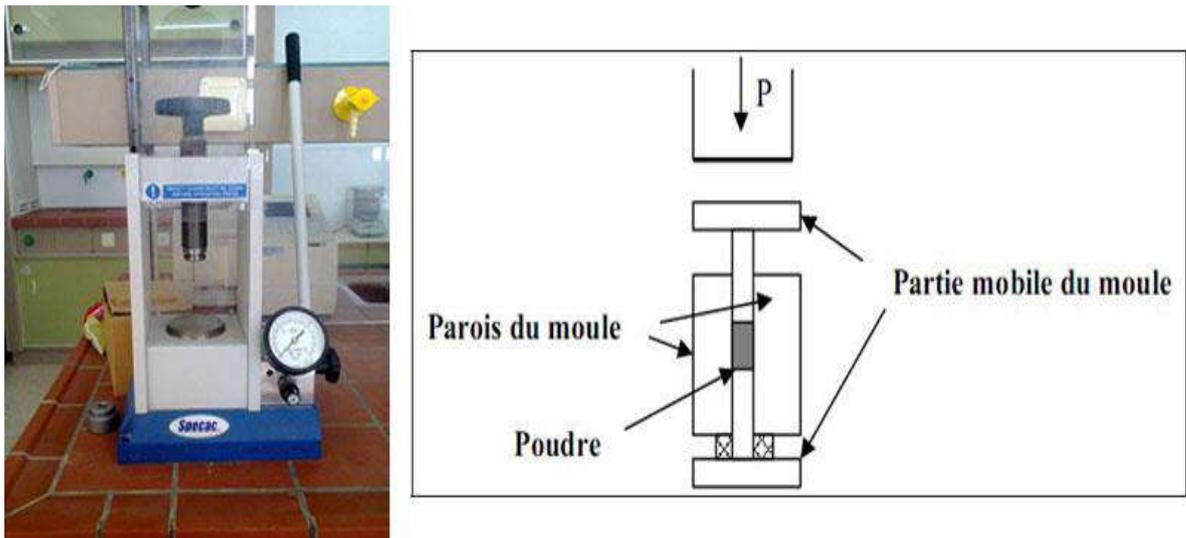


Figure II. 2: Schéma du dispositif de pressage axial.

La pièce obtenue 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. Les compositions de masse de 1 g sont compactées sous 4500 kg/cm^2 à l'aide d'un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles.

Le diamètre de ces derniers est fixé à 10 mm et leur épaisseur est variable selon la force appliqué. Afin d'obtenir la densité visée. 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, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [19].

II.3.4 Frittage des échantillons compactés :

Ce traitement thermique a pour but de compléter 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 est à noter que le frittage est la dernière étape du cycle de préparation des matériaux céramiques à base de PZT. Le frittage peut être défini comme la consolidation d'agglomérats granulaire plus ou moins denses sous l'action de la chaleur. Qu'un ou plusieurs de ses composants soient en fusion ou non, il réduit l'énergie libre de la surface d'un solide et fait contribuer plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure II.3 [32].

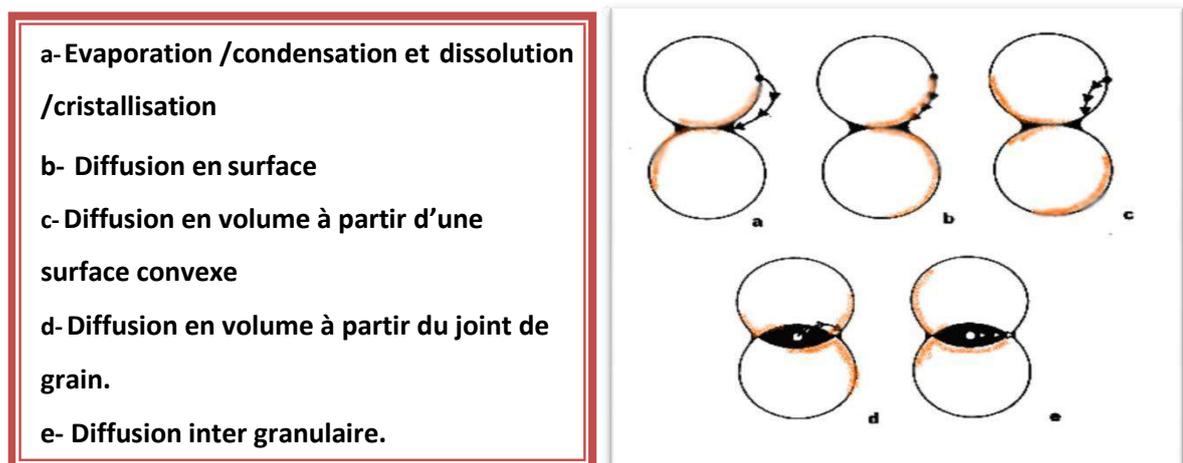


Figure II. 3:Les mécanismes de transfert de matières [33]

Dans le processus de frittage, il y a trois étapes primordiales qui s'engendrent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, en présence d'une phase liquide, les particules vont se réorganiser du fait de la présence de contraintes internes, ces particules vont se coller entre elles en formant une zone de liaison, puis se densifier et éliminer les pores entre les particules. Enfin, les grains cristallins grossissent et les pores fermés sont progressivement éliminés. Dans les deux dernières étapes du frittage, les phénomènes de diffusion en volume et les joint de grains prédominent. [33]

La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C, 1180 et, avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min, pendant deux heures.

L'addition de quantité minimale excessive de PbO, PbTiO₃, PbZrO₃ consiste à augmenter la compacité de la céramique, améliorant ainsi les propriétés diélectriques du produit final.[34,35,36].

La température de frittage supérieure à 1100°C entraîne certainement la volatilisation du PbO et donc la perte du plomb [15,37]. Afin de prévenir que le manque en plomb rend le matériau non stœchiométrique, il est nécessaire de maintenir une atmosphère riche en PbO tout en introduisant des poudres d'oxydes mixtes à base de plomb telles que PbZrO₃, PbTiO₃ ou encore du PZT. Nous préférons utiliser la poudre de PbZrO₃ car son activité PbO est supérieure à celle du PbTiO₃ et du PZT [38], en conséquence la pression de vapeur dans la pièce de frittage est plus élevée.

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO₃ est introduite à l'intérieur du creuset qui contient de la poudre en Al₂O₃. On isole la tranche de PbZrO₃ de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO₃. La poudre en Al₂O₃ qui entoure les échantillons à frittés sert également un rôle 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. II. 4 donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO.



Figure II. 4: Dispositif de frittage

II.4 Techniques expérimentales de caractérisation :

II.4.1 Analyses morphologiques et microstructurale

II.4.1.1 Morphologie :

II.4.1.1.1 Densité :

La densité de la céramique, également appelée masse volumique, est une propriété physique primordiale car elle affecte la structure et les propriétés électriques de la céramique. Elle dépend en vigoureusement de la température de frittage, et peut également être affectée par les densités des éléments constituants ou dopants.

Les mesures de la densité de nos échantillons ont été effectués par la méthode d'Archimède elle repose sur le principe de poussée d'Archimède, tout corps plongé entièrement ou partiellement dans l'eau est soumis à une poussée ascendante. Cette force est équivalente au poids du liquide déplacé par ce corps. Le corps solide est pesé dans l'air (A), puis dans un liquide auxiliaire (B) de masse volumique connue.

La masse volumique ρ d'un solide peut être calculée comme suit :

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$

ρ : Masse volumique de l'échantillon

A: Poids de l'échantillon dans l'air

B: Poids de l'échantillon dans le liquide auxiliaire

ρ_0 : Masse volumique du liquide auxiliaire

ρ_L : Masse volumique de l'air

Dans notre cas, le liquide auxiliaire utilisé est l'éthanol qui possède une tension interfaciale avec les céramiques plus faible que l'eau ce qui facilite sa pénétration dans tous les pores même de petite taille.

La densité relative D_r (appelée aussi compacité %) est définie par le rapport de la densité obtenue expérimentalement (d_{exp}) par celle obtenue théoriquement ($d_{thé}$). Elle est donnée par la relation suivante :

$$D_r = \frac{d_{exp}}{d_{thé}} \quad (\text{Eq II.1})$$

d_{exp} : densité expérimentale de la composition (g/cm³).

$d_{thé}$: densité théorique de la composition (g/cm³).

- **La densité théorique** ($d_{thé}$) est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, en appliquant la relation suivante :

$$d_{thé} = \frac{MZ}{\mu VN} \quad (\text{Eq II.2})$$

D'où :

M : Masse molaire de l'échantillon.

Z : Nombre d'unités formulaires par maille.

N : Nombre d'Avogadro.

V : Volume de la maille.

Porosité (P) :

Est un paramètre inversement proportionnel à la densité, par lequel on peut vérifier la densification de nos céramiques. Elle est donnée par la formule suivante :

$$P = 1 - \frac{d_{exp}}{d_{thé}} \quad (\text{Eq II.3})$$

d_{exp} : densité expérimentale de la composition (g/cm³).

$d_{thé}$: densité théorique de la composition (g/cm³).

II.4.1.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse permet de visualiser la microstructure des échantillons. Elle est basée sur les interactions électron-matière et consiste à générer des électrons secondaires qui sont détectés et récoltés par bombardement de l'échantillon, afin de produire des images topographiques à haute résolution d'une surface ou d'une section d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement repose sur la formation du faisceau d'électrons émis par le canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon. En réponse, le détecteur collecte les électrons secondaires, rétrodiffusés, et le signal obtenu est converti en une image topographique correspondant à la surface de l'échantillon (forme, la taille des grains et microporosité) dans une large plage de grossissement.

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage au centre de recherche scientifique CRAPC de ouargla.

Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type ZEISS EVO 15 à filament de tungstène.

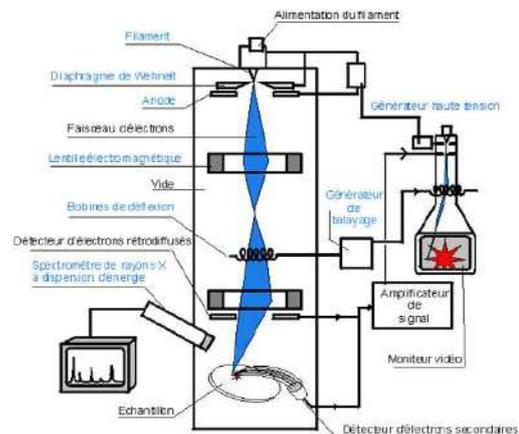


Figure II. 5: microscope électronique à balayage MEB

II.4.2 Microstructure :

II.4.2.1 Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus couramment utilisée pour résoudre les structures cristallines, car elle est très sensible aux modifications du réseau qui affecte la maille élémentaire des cristaux ou des matériaux polycristallins.

Le diagramme de diffraction permet donc d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires et de déterminer les paramètres de maille.

Un diffractomètre de configuration Bragg-Brentano 2θ équipé d'un monochromateur est utilisé pour identifier les différentes phases formées et déterminer leur structure cristalline sur poudre et céramiques frittées (pour différentes compositions). Utilise le rayonnement $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) d'une anticathode de cuivre.

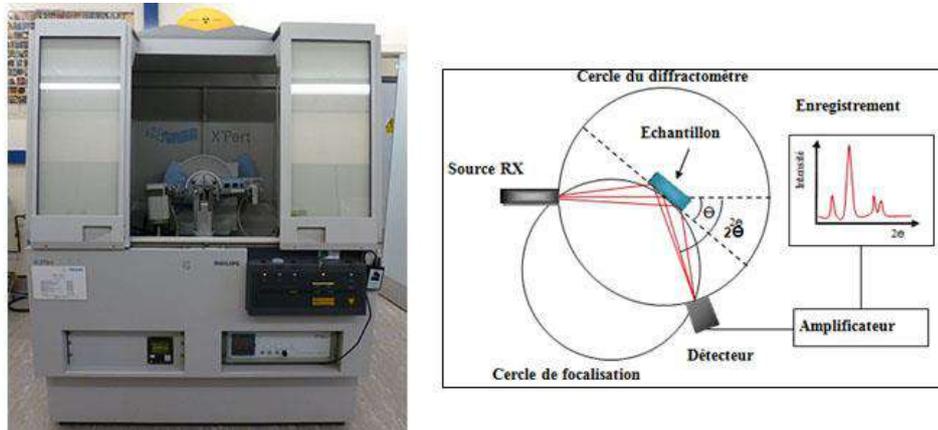


Figure II. 6: Diffraction des rayons X

Dans la configuration dite 2θ , le tube à rayons X et le détecteur se déplacent symétriquement, formant chacun un angle (variable) avec le plan horizontal de l'échantillon. Lorsque l'angle correspondant à la famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité de diffraction. Ceci obtient le diagramme de diffraction ($I = f(2\theta)$), et le compare avec le spectre de diffraction des rayons X du matériau de référence en poudre collecté dans la base de données de cristallographie JCPDS, de sorte qu'une ou plusieurs étapes de cristallisation de l'échantillon puissent être comprises.

La loi de Bragg est une loi empirique, elle explique les interférences constructives entre les faisceau diffusé; il peut corrélérer la périodicité du réseau à l'angle sous lequel la diffraction maximale est observée [39] :

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

D_{hkl} : la distance réticulaire caractéristiques des plans atomiques (hkl)

n : l'ordre de l'interférence (nombre entier)

λ : la longueur d'onde de rayonnement

θ est l'angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl)

II.4.2.2 Analyse par Spectroscopie RAMAN

Depuis de nombreuses années, la spectroscopie Raman a toujours été une technologie optique d'analyse physique et chimique dans la méthode d'analyse des instruments de spectroscopie de vibration. Cela comprend la détermination de la composition chimique d'une substance et sa quantification. Il s'agit d'une analyse spectroscopique non destructive et non invasive de milieux très divers (solide ou liquide, organique ou minéral, semi-conducteur ou isolant, etc.) basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière (interaction de la matière lumière et des échanges d'énergie) très sensible à l'ordre de grandeur des courtes distances, ce qui permet d'obtenir des informations différentes et complémentaires pour les techniques de diffraction et de mesure diélectrique. Il peut détecter de très petits changements structurels en fonction de paramètres externes (température, pression, contrainte, etc.), ce qui en fait un outil idéal pour étudier les changements de phase structurale.

Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%).

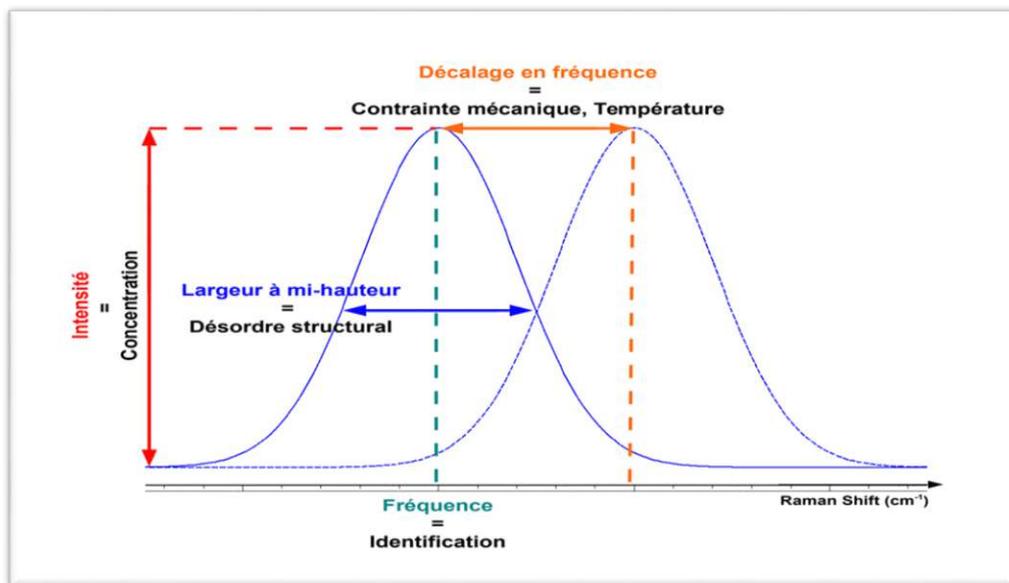


Figure II. 7: Informations fournies par une raie Raman via la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur.

a. Principe de l'analyse :

L'application de la méthode *RAMAN* à l'étude des céramiques ferroélectriques repose sur le principe des vibrations des atomes dans le réseau cristallin (grâce au lien étroit entre la ferroélectricité et la dynamique du réseau cristallin). Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_0} \quad (\text{Eq II.4})$$

ν_0 : fréquence de la radiation incidente,

h : constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s),

λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente,

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

Les photons incidents sont en grande partie réfléchis, transmis ou absorbés et une partie plus faible est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique) :

Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion **Rayleigh** qui est élastique.

Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion **Raman** qui est inélastique : elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité du composé avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans le composé et l'émission d'un photon Raman. La figure II.7 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h \nu$.

Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour le composé (et perte d'énergie pour le photon): on parle de **raie Stokes**.

Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour le composé (et gain d'énergie pour le photon) : on parle *de raie anti-Stokes*.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue (conformément à la loi de Boltzmann). C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

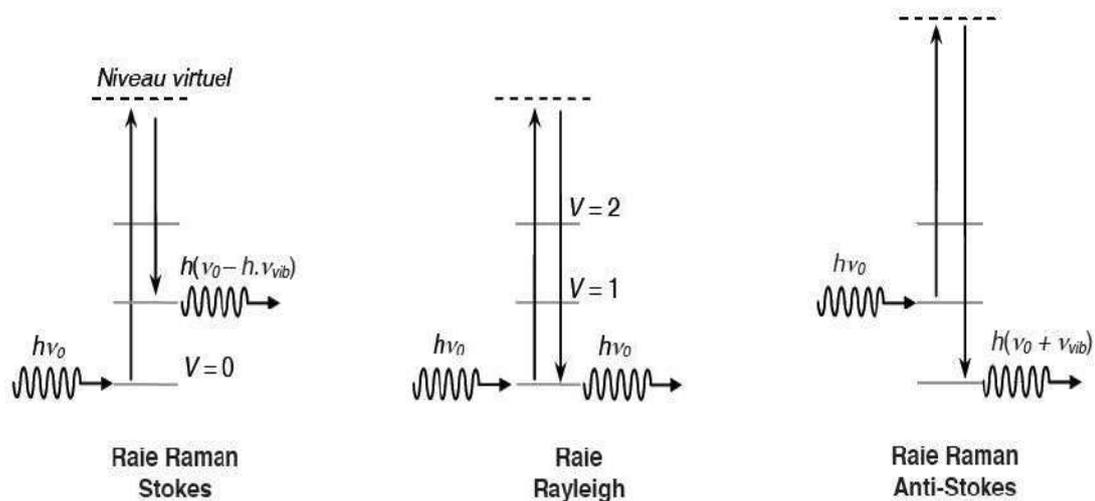


Figure II. 8: Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et elle est nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (Figure II.9)

Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Eq II.5})$$

Avec λ : longueur d'onde de la radiation (cm), ν : fréquence de la radiation (Hz).

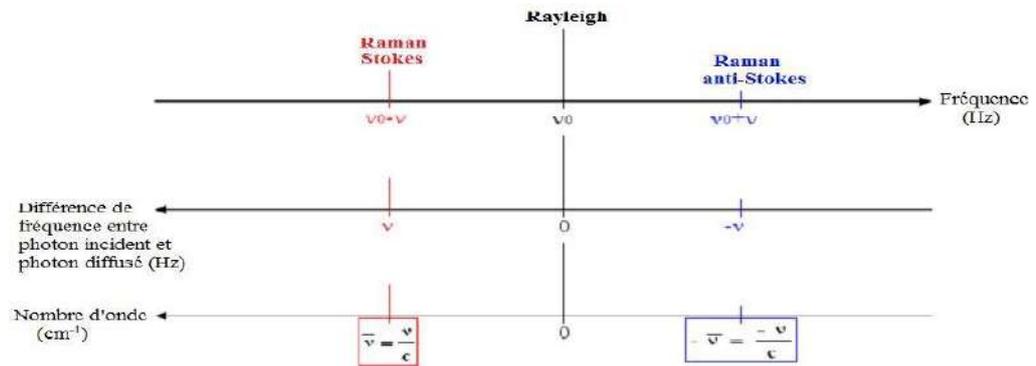


Figure II. 9: Correspondance entre fréquence et nombre d’onde.

b. Dispositif expérimental :

Les spectres Raman pour nos échantillons sont enregistrés à température ambiante en fonction de la composition à l’aide d’un spectromètre Raman HR800. Ils sont réalisés au laboratoire des Matériaux Ferroélectriques **LMF** de l’Université de Sfax-Tunisie.

L'appareillage de spectrométrie Raman est schématisé sur la figure II.10 et il est constitué de quatre parties :

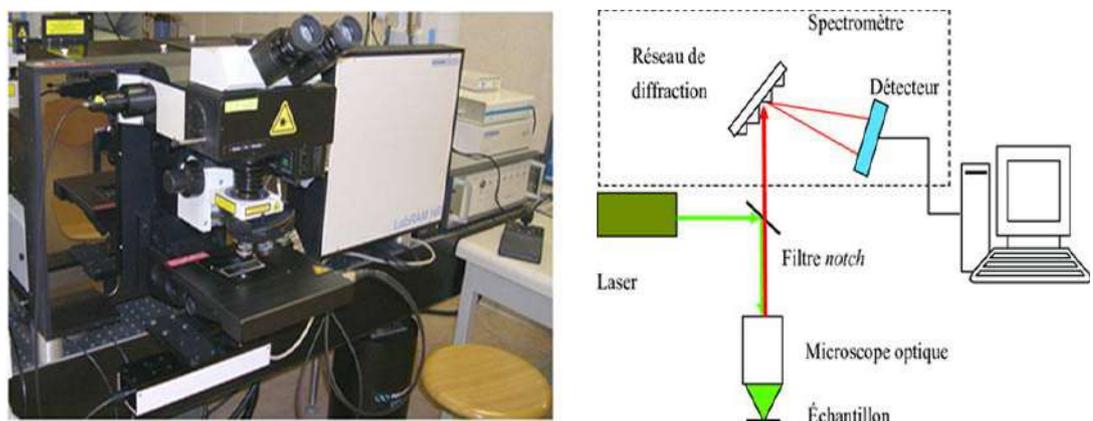


Figure II. 10: Spectromètre Raman HR800.

- Lumière excitatrice : La source de lumière est un laser Hélium polarisé de longueur d’onde $\lambda = 632.81nm$ (rouge).
- Microsonde à effet Raman : Elle est constituée par l'association d'un microscope optique à un spectromètre Raman. La microsonde permet une résolution spatiale (taille du spot du faisceau incident) de l'ordre du mm. Toutes nos mesures sont réalisées en utilisant la

microsonde avec l'objectif x50. Ce dernier focalise le faisceau laser incident au niveau de l'échantillon. La lumière diffusée est collectée par le même objectif (il s'agit donc d'une rétrodiffusion) puis transmise à travers la lame séparatrice du microscope vers l'entrée du spectromètre.

- Spectromètre : Nous avons utilisé un spectromètre (HR800) possédant un filtre Notch (50 cm^{-1}). Pour la dispersion de lumière rétrodiffusée, nous avons utilisé le réseau plan de 600 traits/mm.
- Capteur CCD (Charged Coupled Device), Dispositif à Transfert de Charges : La lumière diffusée sortant de la fente de sortie du spectromètre est reçue par un photomultiplicateur refroidi à l'aide d'un réfrigérateur à effet Peltier. Ce détecteur est associé à un système de comptage de photons. L'ensemble du spectromètre est piloté par un micro-ordinateur.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

II.5 Caractérisation Diélectriques :

Avant de procéder aux mesures, il est recommandé d'effectuer d'abord un placage d'argent. En effet, pour assurer un meilleur contact avec l'électrode (équipement de mesure), les deux faces de la pastille sont plaquées d'une fine couche de pâte d'argent pour la métallisation.

La méthode de mesure utilisée est l'impédance complexe. Elle procède à l'étude de la réponse d'échantillons céramiques sous l'action d'un champ alternatif à fréquence variable. Cette réponse est une propriété diélectrique de la céramique, appelée constante diélectrique ϵ . elle reflète l'état de polarisation du diélectrique. Polarisation macroscopique P provoquée par le champ électrique appliqué E est :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \chi E \quad (\text{Eq.II.6})$$

Avec :

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$: constante diélectrique du vide

χ : susceptibilité du matériau

Dans le cas général, la permittivité est une grandeur complexe :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (\text{Eq.II.7})$$

La partie imaginaire traduit les pertes diélectriques. Le facteur de dissipation diélectrique est défini

$$D = \text{tg}(\delta) = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (\text{Eq.II.8})$$

Pour effectuer des mesures diélectriques, il est recommandé d'assurer un contact électrique parfait, l'échantillon métallisé se comporte comme un condensateur traversé par un courant. Il est placé entre deux électrodes cylindriques en cuivre isolées électriquement, situées à l'intérieur d'une cellule en verre, reliés à un pont d'impédance LCR mètre A-4284 et reçoivent un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence réglable allant de 1 KHz jusqu'à 1000 KHz [37]. Ces mesures peuvent également être effectuées à différentes températures de l'ambiante à 400°C. Le pont d'impédance et la cellule sont pilotés par un microordinateur à l'aide d'un programme permettant l'acquisition et l'enregistrement des mesures.

Par conséquent, la méthode de mesure du pont d'impédance est très efficace pour déduire diverses propriétés diélectriques de nos échantillons, c'est-à-dire leur transition de phase (température de transition T_C , nature de la transition (premier ou deuxième ordre), pertes diélectriques.....) et leurs propriétés (classique ou relaxeur).

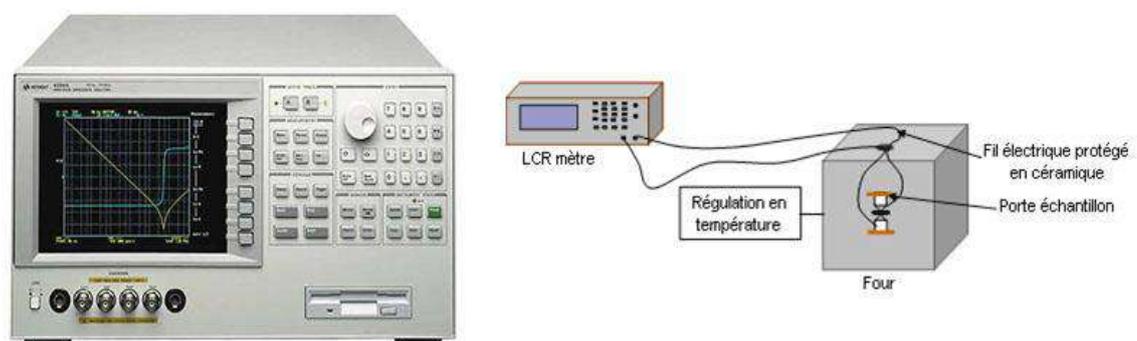


Figure II. 11: a- Impédancemètre HP Agilent 4284A. b-Schéma du dispositif de mesures diélectriques

II.6 Caractérisation piézoélectrique

Avant de faire des mesures piézoélectriques, une polarisation d'abord effectuée. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, le matériau diélectrique "se polarise". Celui-ci vise à obtenir des céramiques utilisables comme matériaux piézoélectriques. En effet, la polarisation aligne les moments dipolaires, augmentant ainsi les caractéristiques piézoélectriques. La méthode de polarisation consiste à plonger les pastilles dans de l'huile de silicone et à chauffer à 110°C, puis à appliquer un champ électrique continu de l'ordre de 3,5 KV pendant 45 minutes.

Il est considéré que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires. Plusieurs paramètres piézoélectriques : 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 antirésonance après 24 heures de polarisation.

Cette méthode repose sur la mesure de la résistance de **résonance** R_r par substitution de l'échantillon (la pastille) par une résistance adaptable qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance, les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie.

La fréquence de résonance f_r : est la fréquence de signal d'excitation qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.

La fréquence d'antirésonance f_a : est la fréquence de signal d'excitation qui correspond à une amplitude minimale du signal de sortie.

Le principe de cette méthode est illustré dans le schéma dans la figure 2.12 [40]

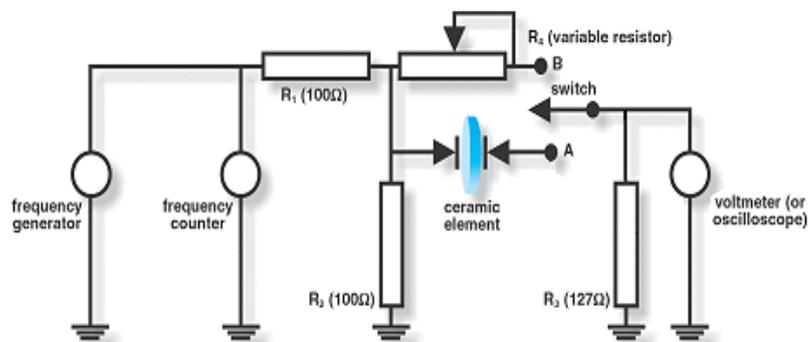


Figure II. 12: Schéma de principe de la méthode de résonance – antirésonance [40]

Appareillage utilisé :

- ✓ Générateur de fonction numérique (TG 1010) programmable 50 kHz – 10MHz DDS).
- ✓ Oscilloscope (phywe 11448.93.0-10MHz).
- ✓ Résistances variables (R D 6 E 05 A Resistor Decade).
- ✓ 3 résistances fixes (R D 6 E 05 A Resistor Decade).

- ✓ Etuve avec thermocouple numérique (Heraeus, T 50 50 EK).

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés par les formules suivantes [38-41] :

Facteur de couplage électromécanique planaire K_p :

$$K_p^2 = \frac{\eta_2 - (1 - \alpha^E)^2}{2(1 + \alpha^E)} \cdot \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} \cdot \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad (\text{Eq II.9})$$

Module de Young E:

$$E = \frac{\pi \Phi f_r^2}{\eta} \cdot (1 - \alpha^E)^2 \cdot d \quad \left(\frac{N}{m^2}\right) \quad (\text{Eq II.10})$$

La constante piézoélectrique de charge d_{31} :

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

La constante de tension g_{31} :

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

Le calcul de d_{31} et de g_{31} à températures élevées est effectué à l'aide des relations suivantes :

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_P^B \cdot F_r^A}{K_P^A \cdot F_r^B} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad (\text{Eq II.13})$$

Et

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

Avec :

A : Température ambiante (C°).

B : La température évaluée (C°).

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

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

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

d : Densité (kg/m³).

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

ϵ_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance (kHz).

f_a : Fréquence d'antirésonance (kHz).

Le facteur de qualité mécanique Q_m :

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

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

Avec :

C_1 : Capacité (F)

R_1 : Résistance de résonance (Ohm)

II.7 Conclusion :

Dans ce deuxième chapitre, les procédés de synthèse, et de la mise en forme employées lors de l'élaboration et la préparation des céramiques PZT ont été exposé en premier lieu. Ensuite, une description des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques électromécaniques des matériaux obtenus, permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales, électriques et électromécaniques, afin d'acquérir des matériaux conformément denses performants, de propriétés optimales.

Référence:

- [1] D. Hong, G. Yerubandi, H. Q. Chiang, M. C. Spiegelberg, and J. F. Wager, “Electrical modeling of thin-film transistors,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 101–132, 2008.
- [2] J. Frantti, “Notes of the recent structural studies on lead zirconate titanate,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 21, pp. 6521–6535, 2008.
- [3] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, and F. Boey, “Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 207–322, 2008.
- [4] E. Defaÿ, “Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes.” Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 1999.
- [5] E. Boucher, “Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique.” Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2002.
- [6] B. Y. ACHOUR Ilhem, “Effet du taux de Gd sur les propriétés physico-chimiques de la solution solide Pb [(Zr, Ti)_{0,48} (Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,01} (Ni_{1/3}Sb_{2/3})_{0,01}] O₃,” 2011.
- [7] C. Castille, “Etude de MEMS piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie. Application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide.” Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2010.
- [8] S. A. Sharif, J. J. Mohamed, H. Mohamed, Z. A. Ahmad, and W. A. Wan Yusoff, “Synthesis and Characterization of Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ Properties via High Planetary Mill,” in *Materials Science Forum*, 2017, vol. 888, pp. 96–102.
- [9] J. Schäfer, W. Sigmund, S. Roy, and F. Aldinger, “Low temperature synthesis of ultrafine Pb (Zr, Ti) O₃ powder by sol-gel combustion,” *J. Mater. Res.*, vol. 12, no. 10, pp. 2518–2521, 1997.
- [10] Q. F. Zhou, A. X. Kuang, T. S. Zhou, and X. Wang, “Study of preparation and properties of PZT ceramic by sol-gel method,” *Ferroelectr. Lett. Sect.*, vol. 14, no. 3–4, pp. 73–78, 1992.
- [11] S. P. Zhang, X. H. Wang, and L. T. Li, “Synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders by a simple sol-gel method,” in *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 512, pp. 147–152.
- [12] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu, and Y. Cui, “Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 3, pp. 625–629, 1993.
- [13] W. L. Suchanek and R. E. Riman, “Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders,” in *Advances in Science and Technology*, 2006, vol. 45, pp. 184–193.
- [14] J.-H. Choy, Y.-S. Han, and J.-T. Kim, “Hydroxide coprecipitation route to the

- piezoelectric oxide Pb (Zr, Ti) O₃ (PZT),” *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 65–69, 1995.
- [15] K. R. M. Rao, A. V. P. Rao, and S. Komarneni, “Reactive PZT precursor powder by coprecipitation,” *Mater. Lett.*, vol. 28, no. 4–6, pp. 463–467, 1996.
- [16] T. B. Weston, A. H. Webster, and V. M. McNamara, *Variations in properties with composition in lead zirconate-titanate ceramics*. Queen’s Printer, 1967.
- [17] Y. Leyet-Ruiz, A. Pérez-Rivero, M. Fernández, E. Pérez-Delfín, F. Guerrero, and J. A. Eiras, “Preparation and characterization of PZT nanopowder using high energy ball milling,” *Rev. Cuba. Quim.*, vol. 21, no. 3, pp. 15–24, 2009.
- [18] B. K. Bongane, N. P. Pawar, U. B. Tumberphale, R. S. Kawale, and P. G. Gawali, “Dielectric Behaviour of Pzt Ceramics at Microwave Frequencies.”
- [19] F. KAHOUL, “Elaboration et caractérisation de ceramiques PZT dope et détermination de la frontiere morphotropique.” thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [20] M. ABBA, “Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: Pb_{1-y} Lay [Zrx Tiz (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}] 1-y/4 O₃.” Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [21] K. Kakegawa, M. Kawakami, and Y. Sasaki, “Determination of the Compositional Fluctuation in the Perovskite Ternary System PbZrO₃–PbTiO₃–Pb (Mg_{1/3}Ta_{2/3}) O₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 10, pp. C444–C446, 1988.
- [22] M. Tokurakawa *et al.*, “Diode-pumped 188 fs mode-locked Yb³⁺: Y₂O₃ ceramic laser,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 7, p. 71101, 2007.
- [23] L. Yu *et al.*, “Influence of B site-cations on phase transition, magnetic switching and band-gap modulation in Pb (B’_{0.5} B_{0.5}) O₃–Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 2372–2378, 2017.
- [24] S. Kalpakjian, *Manufacturing processes for engineering materials*. Pearson Education India, 1984.
- [25] J. Dai *et al.*, “Some thoughts on the existence of ion and water channels in highly dense and well-ordered CH₃-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on gold,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 5, pp. 1074–1082, 2009.
- [26] J. G. Chen, “NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 30, no. 1–3, pp. 1–152, 1997.
- [27] A. Reisman, F. Holtzberg, M. Berkenblit, and M. Berry, “Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates. III. Thermal and X-Ray phase diagrams of the system K₂O or K₂CO₃ with Ta₂O₅,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 18, pp. 4514–4520, 1956.
- [28] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, A. Awasthi, and M. Venkatraman, “The O-Ta (oxygen-tantalum) system,” *J. phase equilibria*, vol. 17, no. 1, pp. 63–77, 1996.
- [29] J.-H. Hur, “The origin of the exceptionally low activation energy of oxygen vacancy in tantalum pentoxide based resistive memory,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.

- [30] J. M. Haussoune, “Technique de l’ingénieur,” *EI820*, vol. 2, no. 5, 1996.
- [31] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l’électronique et l’électrotechnique*. PPUR presses polytechniques, 2002.
- [32] S. Yun *et al.*, “New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 476–526, 2018.
- [33] E. BOUCHER, “Nd’ordre: 2002ISAL0088 Année 2002.” INSA Lyon, 2002.
- [34] M. Lejeune and J. P. Boilot, “Optimization of dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 65, no. 4, pp. 679–682, 1986.
- [35] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, and L. E. Cross, “Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 5, pp. 311–314, 1984.
- [36] H. Wang and W. A. Schulze, “The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 4, pp. 825–832, 1990.
- [37] S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout, and S. Venkataramani, “Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcination,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 16, pp. 4411–4415, 1991.
- [38] E. C. Subbarao, “Studies on lead titanate ceramics containing niobium or tantalum,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 3, pp. 119–122, 1960.
- [39] F. Benabdallah, “Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ /Corrélations structures et propriétés.” Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.

III. CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Les étapes de synthèse des échantillons par voie solide ont été détaillés dans le chapitre précédent, ainsi les différentes méthodes d'analyse cristallographiques, microstructurales et mesures diélectriques utilisés pour caractérisation. Nous procédons dans ce chapitre à la présentation des résultats des études structurales et morphologiques obtenus par diffraction des rayons x et microscope électronique à balayage pour différentes températures de frittage, mesures diélectriques et piézoélectriques, en fonction de la température et de la fréquence.

Les céramiques obtenues lors de la synthèse étaient $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3 - x \text{Y} (\text{Ta}_{1/2} \text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$ avec x variant respectivement de 0,1, 2, 3,4 et 5% en poids. Les compositions sont résumées dans le tableau III.1

Tableau III.1 : composition des échantillons

Echantillon	Matrice
1	$\text{Pb} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})]\text{O}_3$
2	$\text{Pb}_{0.99} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.99} - \text{Y}_{0.01} (\text{Ta}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})]\text{O}_3$
3	$\text{Pb}_{0.98} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.98} - \text{Y}_{0.02} (\text{Ta}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})]\text{O}_3$
4	$\text{Pb}_{0.97} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.97} - \text{Y}_{0.03} (\text{Ta}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})]\text{O}_3$
5	$\text{Pb}_{0.96} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.96} - \text{Y}_{0.04} (\text{Ta}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})]\text{O}_3$
6	$\text{Pb}_{0.95} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.95} - \text{Y}_{0.05} (\text{Ta}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})]\text{O}_3$

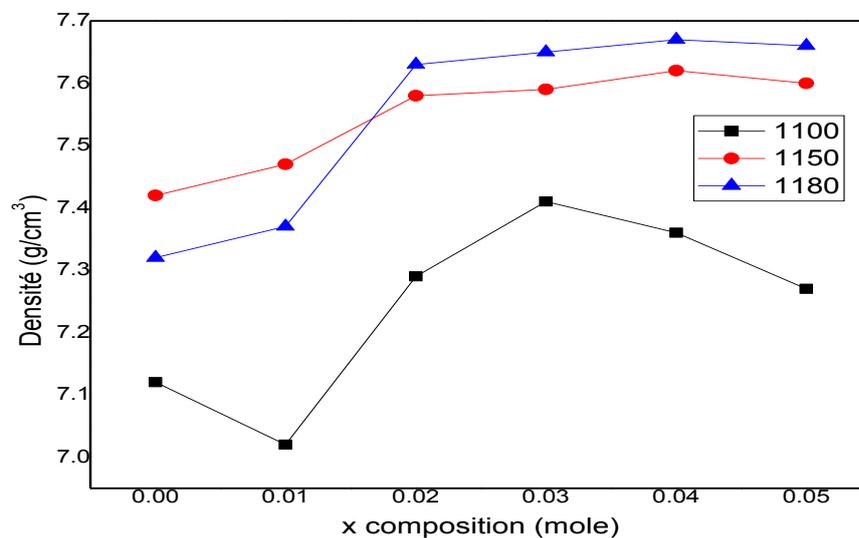
III.2 Etude morphologique et structurale :

III.2.1 Densité :

En utilisant la méthode d'Archimède, la densité réelle des céramiques PZT-YTS est mesurée, les résultats sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : valeurs de la densité réelle à différentes températures de frittages.

Echantillons	Densité (g/cm ³)	Densité (g/cm ³)	Densité (g/cm ³)
	1100°C	1150°C	1180°C
0	7.12	7.42	7.32
0.01	7.02	7.47	7.37
0.02	7.29	7.58	7.63
0.03	7.41	7.59	7.65
0.04	7.36	7.62	7.67
0.05	7.27	7.60	7.66

**Figure III. 1:** Evolution de la densité en fonction de la composition.

La figure III.1 montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la composition pour différentes températures de frittage. L'augmentation de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une diminution du nombre et de dimension des pores. Postérieurement, la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1180°C pour l'échantillon $x = 0.04$.

La densité réelle, la densité théorique, la densité relative et la porosité des échantillons du céramique $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0,52} \text{Ti}_{0,48}) \text{O}_3 - x\text{Y} (\text{Ta}_{1/2} \text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.05) pour la température de frittage 1180°C sont représentés dans le tableau III.3. Selon les résultats rassemblés dans ce tableau, la densité réelle présente une valeur maximale (7.67), lorsque $x = 0.04$, ou la densité relative atteint 97.7%.

Tableau III.3 : Valeurs de densité théorique, densité réelle, densité relative et la porosité des céramiques PZT-YTS.

x	Densité théorique (g/cm ³)	Densité réelle (g/cm ³)	Densité relative (%)	Porosité
0	8.04	7.32	91.04	0.0896
0.01	7.95	7.37	92.7	0.073
0.02	7.93	7.63	96.21	0.0379
0.03	7.9	7.65	96.83	0.0317
0.04	7.85	7.67	97.7	0.023
0.05	7.88	7.66	97.20	0.028

III.2.2 Porosité :

L'évolution de la porosité en fonction de la composition x à différentes températures de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes dans la figure III.2

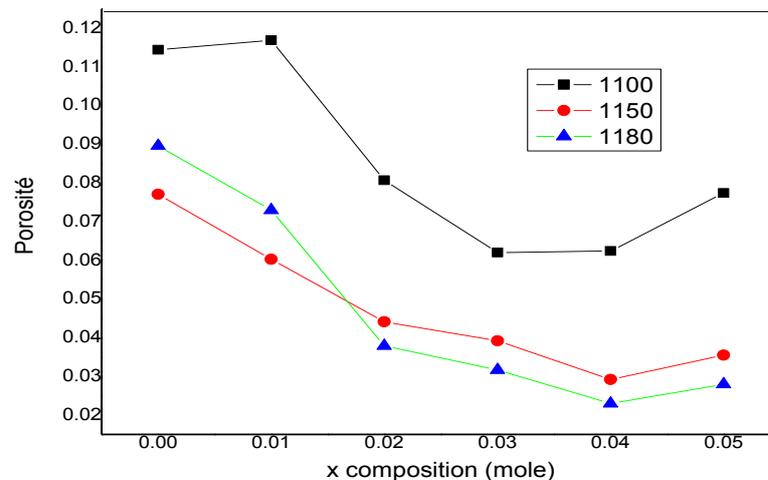


Figure III. 2: Evolution de la porosité en fonction de la composition

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, la porosité diminue, lorsque la composition augmente jusqu'à atteindre un minimum avec $x=0.04$, qui correspond à la densité maximale à 1180°C puis augmente.

III.2.3 Analyse par diffraction des rayons X :

Les céramiques obtenues après frittage ont été conduites pour examiner par la diffraction des rayons X afin d'attester leur pureté et d'identifier la structure cristalline, leurs diffractogrammes ont été comparés par le diffractogramme typique de PZT démontré dans la figure III.3.

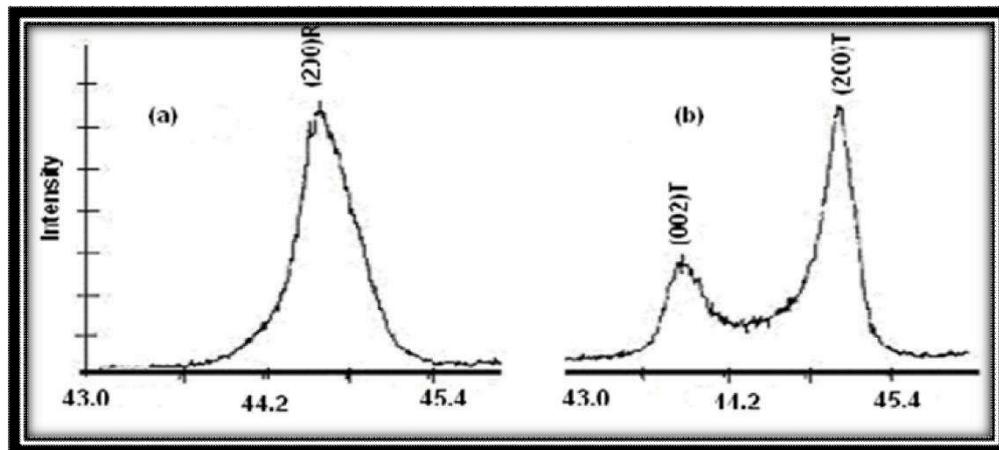


Figure III. 3: Spectres typiques de DRX des phases :

a) Rhomboédrique (R) ; b) Tétragonale (T).

Les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T), au-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 PbTiO_3 , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en PbZrO_3 . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé (figure III.3.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (figure III.3.b) [1,2].

Les résultats de diffraction des rayons X des échantillons frittés à différentes températures (1150°C et 1180°C) pendant deux heures, sont rassemblés dans les deux figures III.4 et III.5.

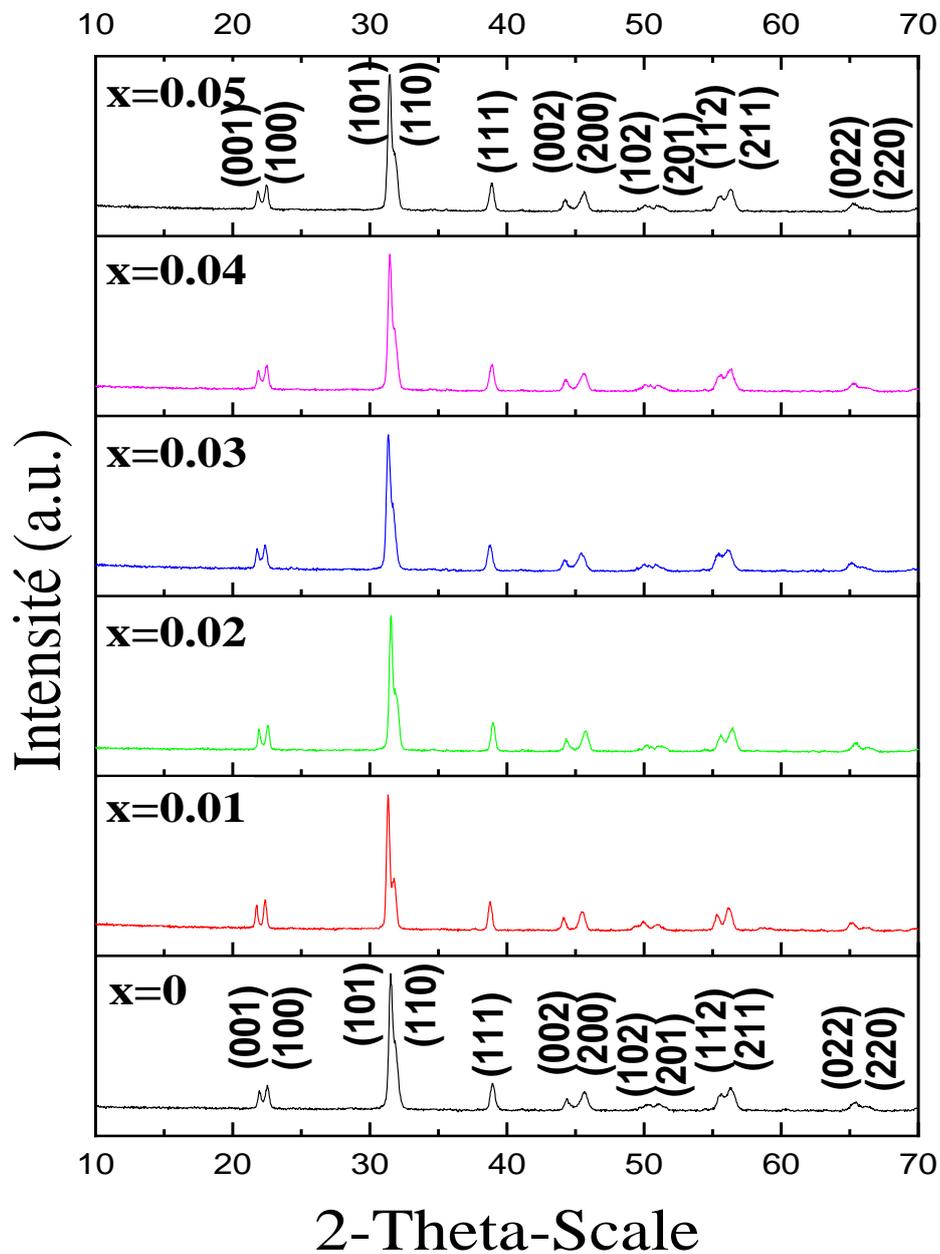


Figure III. 4: Les diagrammes des rayons X des céramiques de PZT-YTS frittés à 1150 °C.

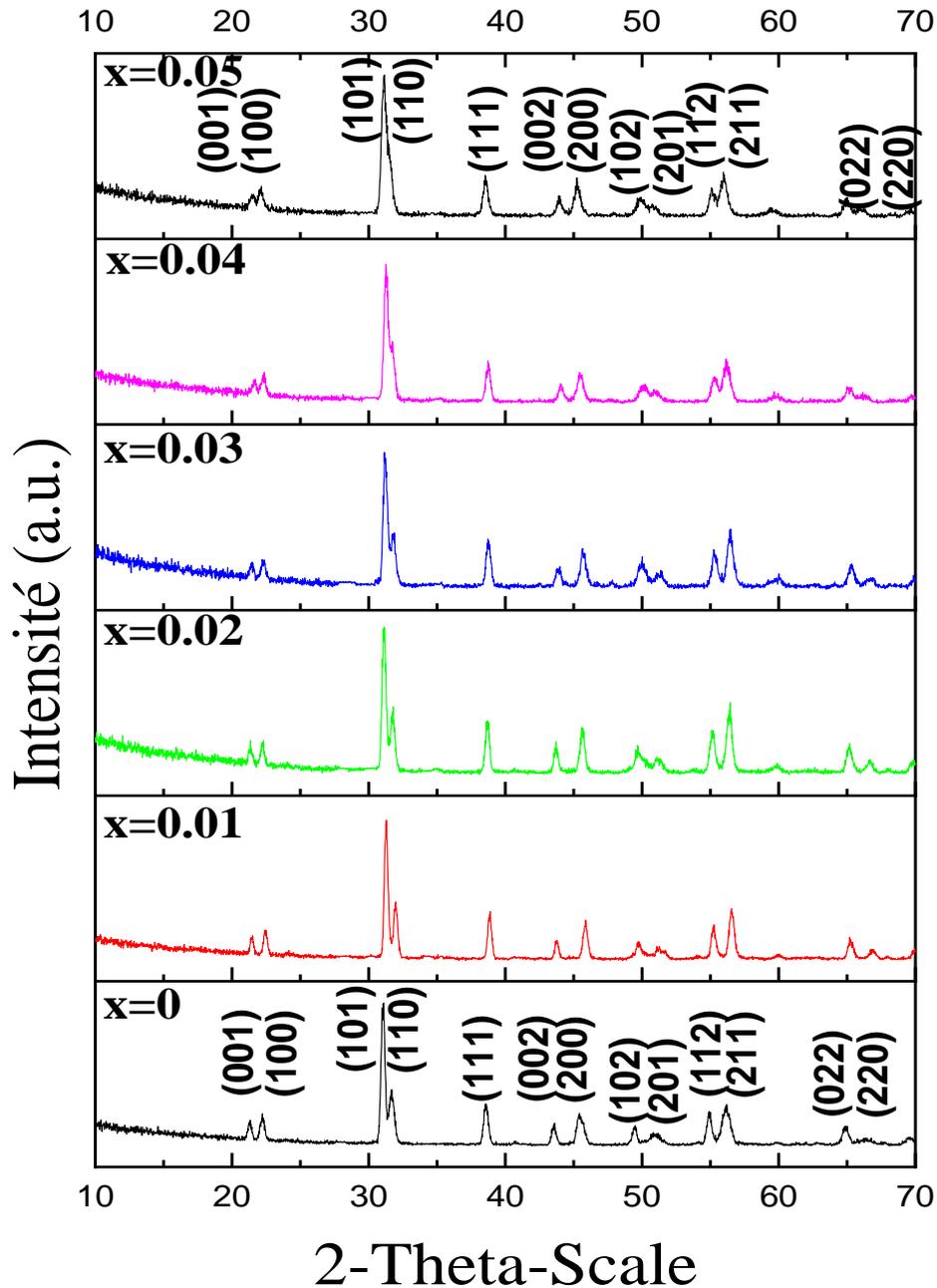


Figure III. 5: Les diagrammes des rayons X des céramiques de PZT-YTS frittés à 1180 °C.

Les diagrammes XRD confirment que toutes les poudres de PZT-YTS ont une structure pure de perovskite monophasée sans aucun pic de phases pyrochlore pour toutes les compositions. La division des pics des réflexions (002) et (200) autour de $2\theta = 45^\circ$ suggère que la structure cristalline des céramiques PZT-YTS est tétragonale. Avec l'augmentation de la teneur en YTS, l'intensité accrue des pics XRD indique que la cristallinité devient meilleure pour la température de frittage $T^\circ 1180^\circ\text{C}$.

Les résultats de la DRX indiquent que les dopants Y^{3+} (0.106 nm), Ta^{5+} (0.068 nm) et Sb^{5+} (0.062 nm) diffusent dans le réseau PZT pour former des solutions solides homogènes. Compte tenu de leur rayon ionique et de leur valence chimique, il est raisonnable que les ions Ta^{5+} et Sb^{5+} occupent le site B des ions Zr^{4+} (0.072 nm) / Ti^{4+} (0.060 nm), et que Y^{3+} occupe le site A de l'ion Pb^{2+} (0.119 nm).

III.2.4 Variation des paramètres de mailles :

Les paramètres de mailles sont certainement affectés par la composition, ils se dilatent et se compriment le long de l'axe. Il est remarquable aussi que ces paramètres sont très sensibles au dopage et leur évolution dépend fortement de l'incorporation en YTS, et de la déformation de la pérovskite.

Ces paramètres sont calculés à l'aide du logiciel High Score XPert sur la base des données recueillies par les résultats radiographiques.

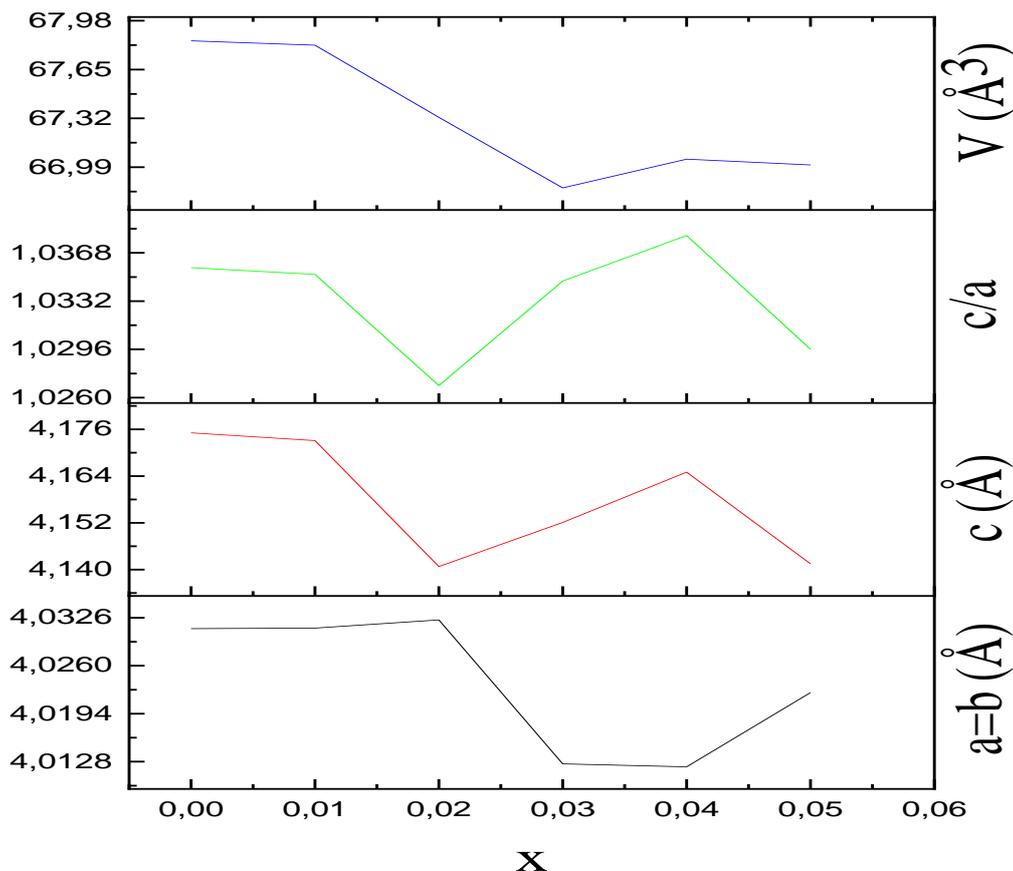


Figure III. 6: Variation des paramètres de mailles ($a=b$ et c), du rapport de tétragonalité (c/a) et du volume des cellules unitaire (V) en fonction de la composition PZT-YTS.

La figure III.6 montre l'évolution des paramètres de mailles unitaires ($a = b$ et c), du rapport de tétragonalité (c/a) et du volume des mailles unitaires (V) en fonction de la composition des céramiques PZT-YTS. Constatons que les quatre paramètres de la maille élémentaire : ($a=b$), (c), (c/a) et (V) diminuent d'abord puis augmentent. Ce résultat montre que le rapport (c/a) diminue puis augmente et présente un maximum pour $x=0.04$

En raison du déplacement excentrique des cations B dans la cage octaédrique [BO₆], l'existence d'une polarisation ferroélectrique spontanée dans les ferroélectriques pérovskites est bien connue, qui est proportionnelle à (c/a). Par conséquent, une grande distorsion tétragonale c/a est une condition importante pour obtenir de bonnes performances ferroélectriques. Puisque la séparation des porteurs de charge dépend du champ électrique interne dérivé de la polarisation électrique [3].

III.2.5 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman semble un outil d'analyse convenablement adapté à l'étude des matériaux ferro-piézoélectriques de la famille des PZT [4,5,6], elle est très sensible à la symétrie de la structure cristalline, c'est donc une technique appropriée pour étudier la structure et l'évolution de phase de nos composés. Le Tableau 3.4, présente les modes de vibration Raman de la composition PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ mesurés dans une gamme de fréquence de 200-1000 cm⁻¹ [7-10].

Tableau III.4 : Déplacements et modes Raman en Pb (Zr_{0.48}Ti_{0.52}) O₃ dans la gamme de fréquence de 200–1000 cm⁻¹ [7-10].

Raman Shift (cm ⁻¹)	Raman mode	Vibration mode	Phase structure
825	A ₁ (3LO)	B-O stretching	Tetra
765	R _h	B-O stretching	Rhom
700	E(4LO)	B-O stretching	Tetra
600	A ₁ (3TO)	O-B-O bending	Tetra
565	R ₁	O-B-O bending	Rhom
530	E(4TO)	O-B-O bending	Tetra
425	E(2LO)	O-B-O bending	Rhom or tetra
324	A ₁ (2TO)	BO ₆ rotation	Tetra
265	Silent E+B ₁	B-localized	Rhom or tetra
225	E(2TO ₂)	BO ₆ rotation	Rhom
205	E(2TO ₁)	BO ₆ rotation	Tetra

(TO) : mode transverse optique. (LO) : mode longitudinal optique.

La Figure III.7 montre également, les spectres Raman de la composition $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ avec $0,40 \leq x \leq 0,60$ [11].

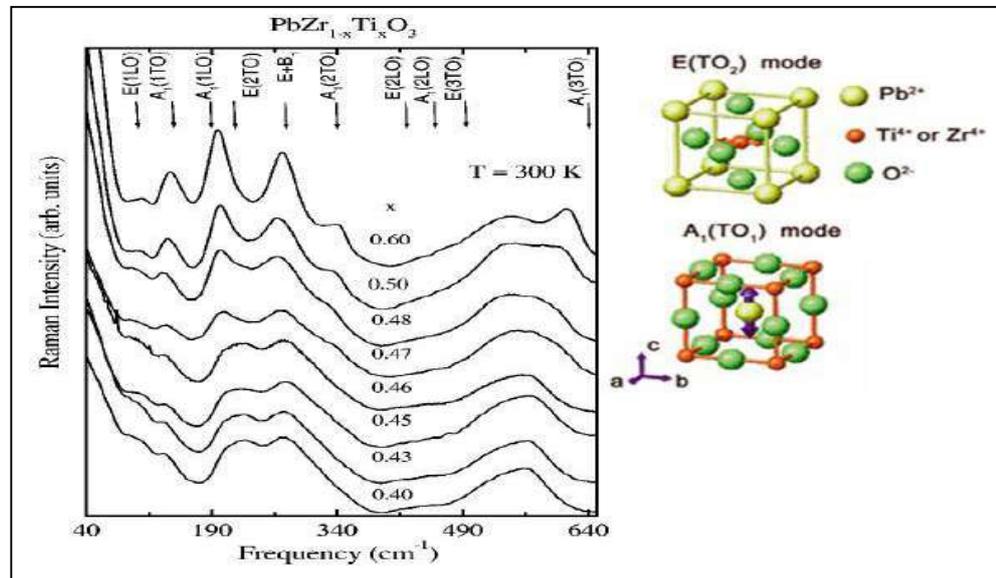


Figure III. 7: Spectres Raman de la céramique $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ à 300K [11,12]

Le spectre Raman du PZT est couramment utilisé dans les études des nouveaux PZT pour obtenir des informations structurales détaillées, Cependant, l'incorporation d'un dopant produit un désordre qui rompt la symétrie cristalline et déplace certains modes de vibration.

Dans notre cas, la spectroscopie Raman a été utilisée pour mieux connaître la structure de phase de nos composés et pour attester et compléter les résultats DRX.

Les spectres Raman à température ambiante enregistrés dans la gamme de nombres d'onde $50-1000 \text{ cm}^{-1}$ pour les céramiques $(1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}) \text{O}_3-x\text{Y}(\text{Ta}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$ pour les compositions $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$ et $0,05$ sont représentés dans la Figure III.8. Les spectres Raman expérimentaux sont fondamentalement en bon accord avec les données publiées qui confirment que la phase stable PZT-YTS s'est déjà formée dans ces céramiques frittées [13,14,15]. Tous les résultats des spectres Raman du système sont comparés aux spectres Raman des céramiques PZT non dopées. Il existe 9 pics distincts, situés respectivement à environ $63, 137, 199, 276, 333, 554, 611, 718$ et 755 cm^{-1} . Chaque pic représente le mode de vibration actif Raman d'un échantillon donné, ce qui suggère que les échantillons sont purs et ne contiennent aucune inhomogénéité de composition.

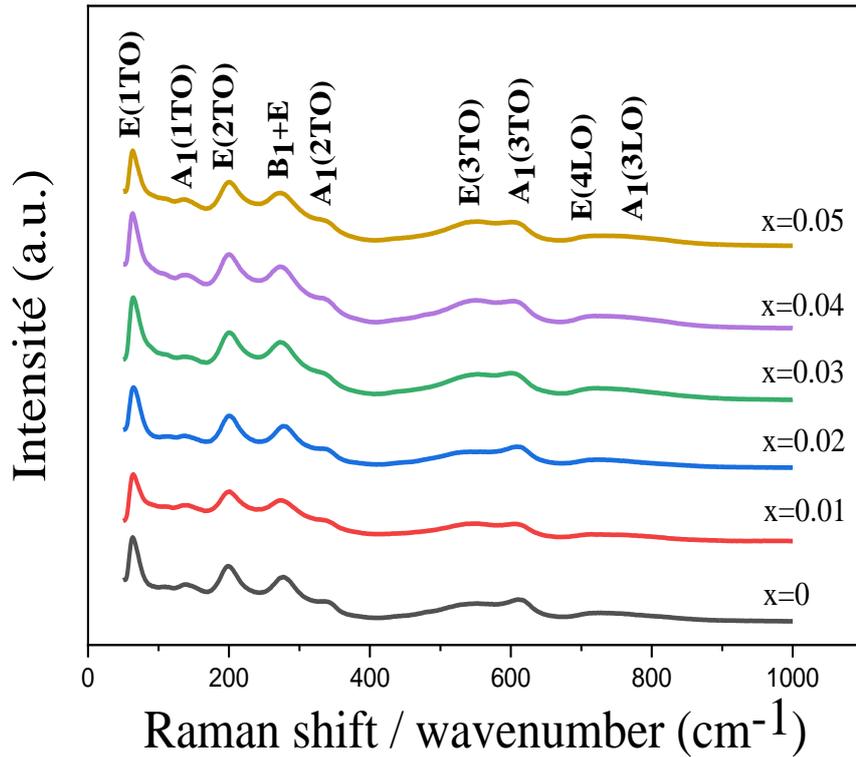


Figure III. 8: Spectres Raman des céramiques $(1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3 - x\text{Y}(\text{Ta}_{1/2}$

$\text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$ à température ambiante avec diverses compositions x .

Afin de mettre en évidence la position et l'élargissement du pic Raman obtenu selon le système PZT-YTS. Cela montre également l'effet du nouveau dopage YTS. En effet, l'évolution de l'intensité du graphène donne des informations qualitatives sur la composition, qui ressemble à un épaulement à 100 cm^{-2} , avec l'augmentation relative de la concentration en éléments liants YTS dans le système. Cependant, avec l'augmentation de la concentration en YTS, la dispersion progressive des modes E (1TO) et A1 (1TO) s'accompagne de la diminution relative de l'intensité des modes E (2TO) et (B1 + E) et de la diminution relative de l'intensité des bandes de fréquences E (3TO), E (4LO) et A1 (3LO), les modes A1 (3TO) et A1 (2TO) sont progressivement apparus. L'apparition du motif A1 (2TO) est due à la phase tétragonale ; ce motif est en effet un signal clair de tétragonalité [13].

La distribution du mode actif Raman et le décalage Raman sont répertoriés dans le tableau III.5. Les valeurs de ce tableau confirment que les échantillon PZT-YTS étaient exempts de l'inhomogénéité de la composition et contiennent la phase tétragonale qui s'est produites pour toute les céramiques.

Tableau III.5 : Distribution du mode actif Raman, du décalage Raman et de la structure de phase des céramiques PZT-YTS à température ambiante [14-19].

Raman shift PZT-YTS(cm^{-1})	Raman shift PZT (cm^{-1})	Mode Active	Assignments	Phase structure
63	82	E(1TO)	Pb-BO ₆ stretching	Tetragonal ou Rhombohedral
137	146	A ₁ (1TO)	BO ₆ rotation	Tetragonal ou Rhombohedral
199	205	E(2TO)	BO ₆ rotation	Tetragonal
276	265-287	B ₁ +E	BO ₆ rotation	Tetragonal ou Rhombohedral
333	324-346	A ₁ (2TO)	BO ₆ rotation	Tetragonal
554	502-530	E(3TO)	O-B-O bending	Tetragonal
611	600	A ₁ (3TO)	O-B-O bending	Tetragonal
718	700-734	E(4LO)	O-B-O bending	Tetragonal
755	825-870	A ₁ (3LO)	B-O stretching	Tetragonal

III.3 Etude microstructurale :

III.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour permettre d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage MEB sont représentées dans les figures.

Les figures III.9(a)-(f), III.10(a)-(f) et III.11(a)-(f) montrent les images MEB des céramiques PZT-YTS avec différents teneurs en YTS frittées pendant 2 h à 1100, à 1150 et à 1180 °C respectivement. Les microstructures des céramiques PZT-YTS sont bien cristallisées avec des distributions de taille de grain homogènes et très denses. La taille moyenne des grains de la céramique est influencée par le changement de la teneur en YTS. La vitesse de migration des joints de grains est améliorée après l'ajout de YTS, et l'augmentation de la température de frittage (1100, 1150, 1180°C) a mené à une augmentation de la taille des grains. La forme des grains est devenue progressivement plus régulière. Ce qui entraîne une distribution disproportionnée des grains, de sorte que la croissance des grains des céramiques PZT-YTS est accélérée en raison des phases liquides impliquées.

La diminution de la taille des grains peut s'expliquer par la substitution partielle de PZT par YTS qui a entraîné une augmentation de la mobilité moyenne des ions, ce qui a induit un mouvement lent d'inter-diffusion via la limite des grains, empêchant la formation des pores

entre les grains ainsi que leur croissance et inhibant ainsi la croissance des grains. De plus, on constate que la céramique PZT-YTS devient plus dense lorsque la teneur en Y^{3+} , Ta^{5+} et Sb^{5+} augmente.

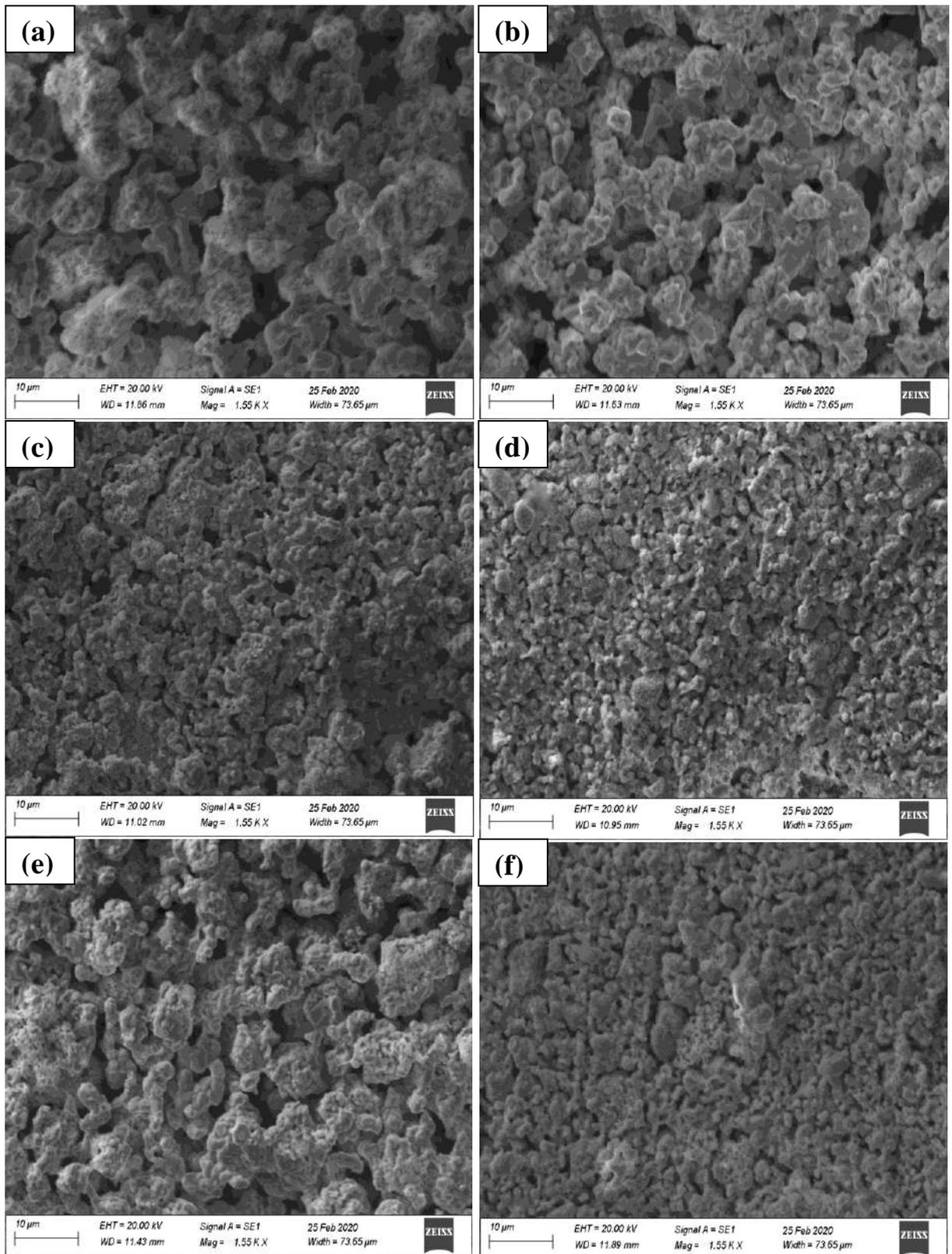


Figure III. 9: Micrographies MEB des céramiques PZT-YTS frittées à 1100 °C en fonction de la teneur en YTS : (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, et (f) $x=0.05$

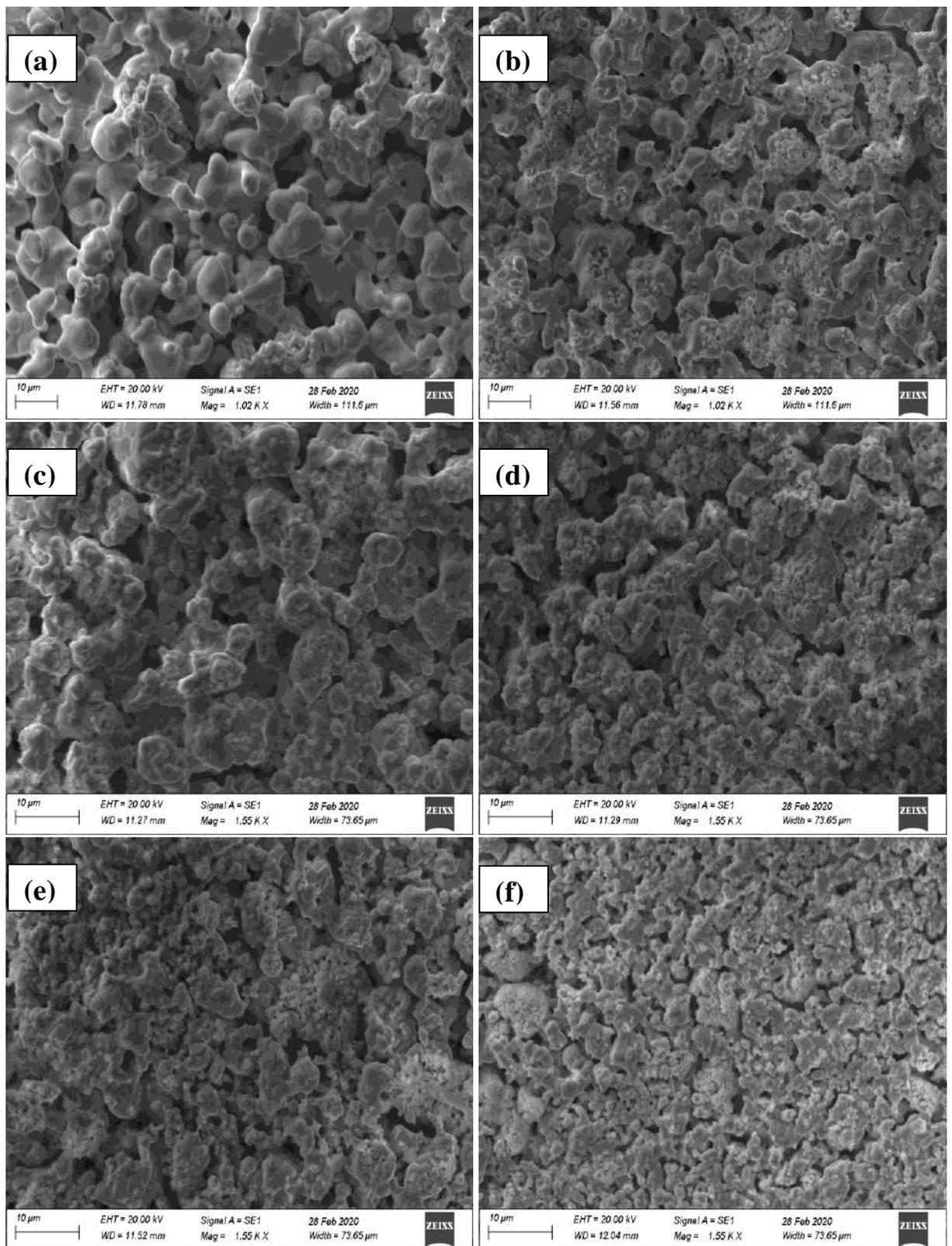


Figure III. 10: Micrographies MEB des céramiques PZT-YTS frittées à 1150 °C en fonction de la teneur en YTS : (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, et (f) $x=0.05$

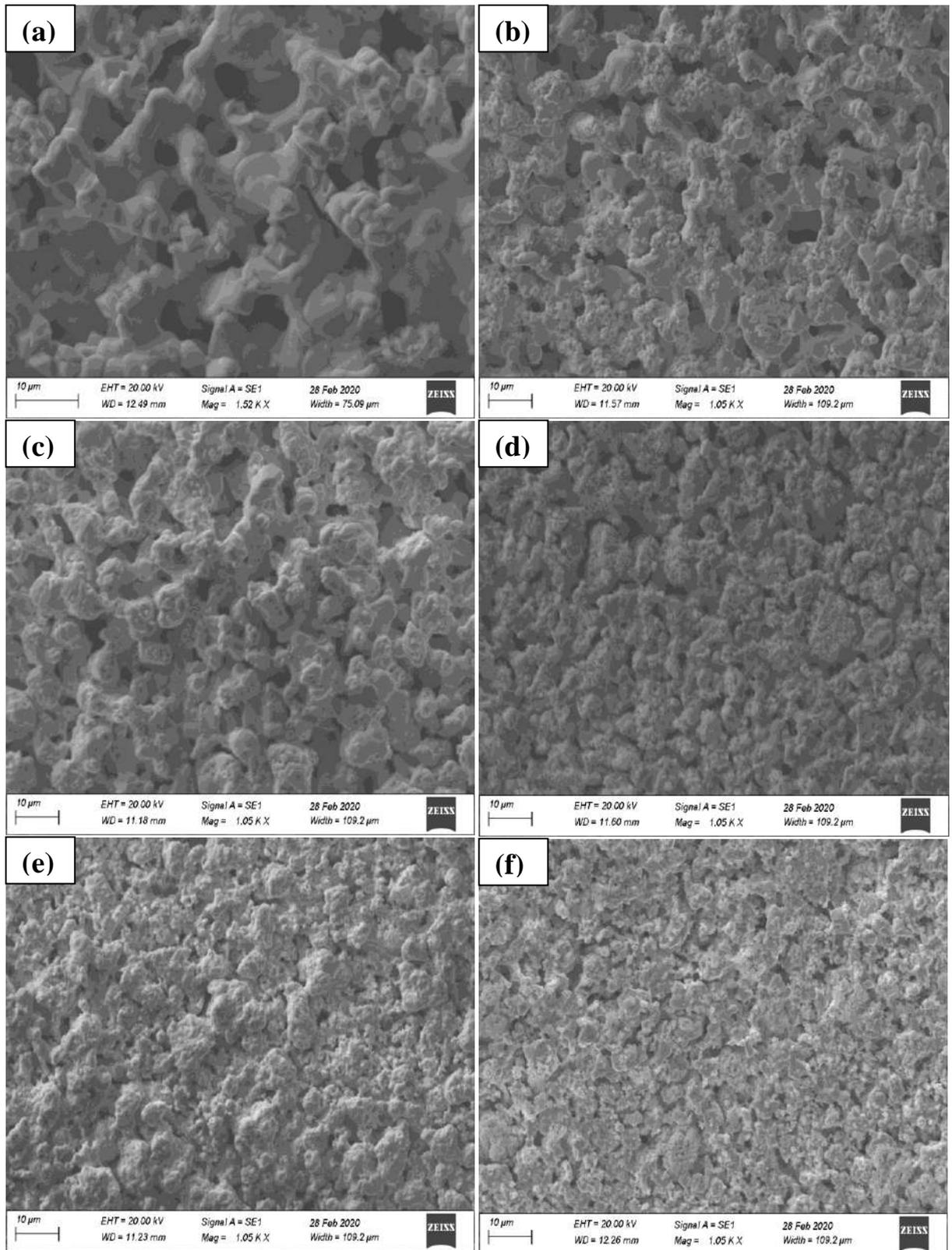


Figure III. 11: Micrographies MEB des céramiques PZT-YTS frittées à 1180°C en fonction de la teneur en YTS : (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, et (f) $x=0.05$

III.4 Propriétés Diélectriques :

III.4.1 La constante diélectrique ϵ_r :

III.4.1.1 Evolution de la constante diélectrique en fonction de température :

L'étude de la variation de la constante diélectrique en fonction de température a pour objectif de déterminer et comparer la température de transition des échantillons dopés.

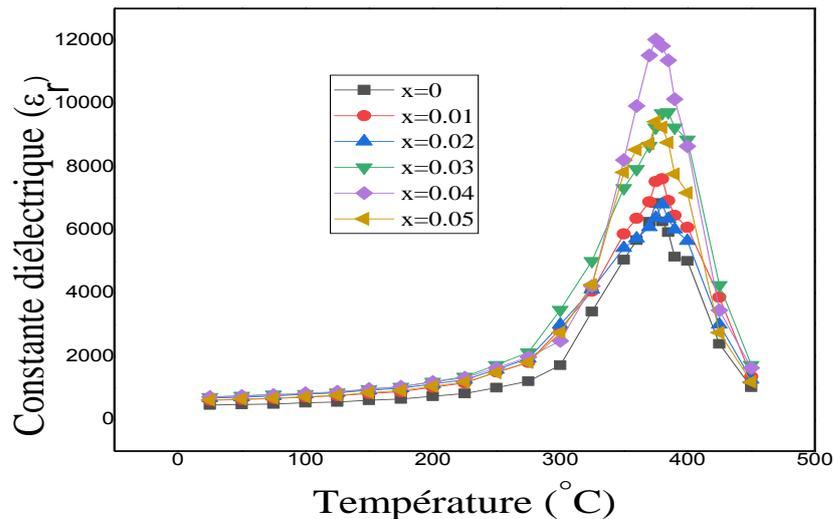


Figure III. 12: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de température.

La figure III.12 montre la dépendance à la température de la permittivité diélectrique (ϵ_r) de la céramique $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3 - x\text{Y}(\text{Ta}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$ avec différentes valeurs de x (0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 et 0.05) mesurées à 1 kHz dans la gamme de température de 25-450 °C. D'après la figure on constate qu'il existe une transition de phase dans la réponse diélectrique-température pour tous les échantillons de céramique à la température de transition de phase tétragonale-cubique (la température de Curie, T_C). On observe que la température de Curie augmente de 375 à 385 °C lorsque x augmente de 0 à 0.03, puis diminue à 375 °C pour $x \geq 0.04$. Une transition de phase est observée pour tous les échantillons de céramique PZT-YTS, ce qui se traduit par une large plage maximale pour la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

L'évolution de la température de Curie en fonction de la composition x est illustré dans la figure III.13 pour les céramiques frittées à la température de frittage 1180°C. A cette

température de frittage, la température de Curie varie linéairement avec la teneur en x c.-à-d. une augmentation de la température de Curie de l'échantillon $x=0$ vers l'échantillon $x=0.01$ et $x=0.02$ où se stabilise puis augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 385°C pour l'échantillon $x=0.03$ puis se diminue pour les échantillons $x=0.04$ et $x=0.05$ ou se stabilise à la valeur $T_C=375^{\circ}\text{C}$.

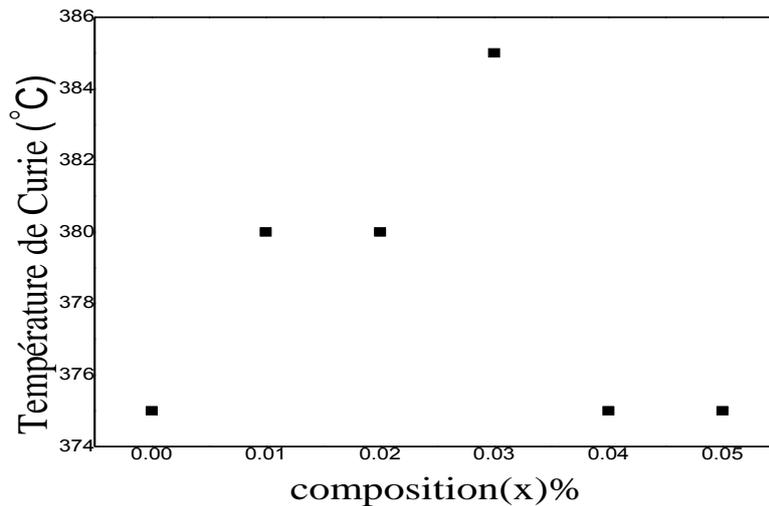


Figure III. 13: Evolution de la température de Curie en fonction de la composition.

III.4.1.2 Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition :

La composition joue un rôle important sur les propriétés diélectriques des céramiques de type PZT, car elle peut atteindre des valeurs de plus en plus élevée [20]. La figure III.14 représente la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition la température de frittage 1180°C .

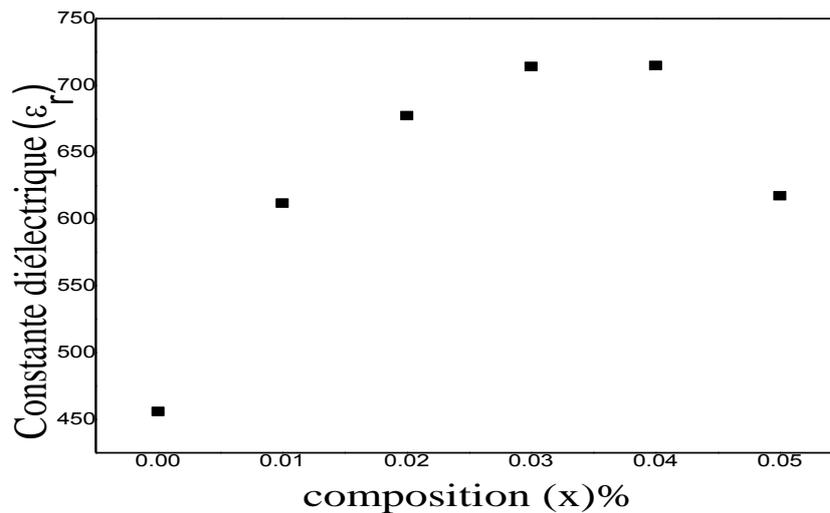


Figure III. 14: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition.

La constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la composition jusqu'à atteindre une valeur maximale de 714.945 pour l'échantillon $x= 0.04$, puis une diminution évidente pour l'échantillon $x= 0.05$.

Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée [21,22] relative à l'existence de la structures tétragonale.

III.4.1.3 Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence :

Le graphe de la permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction de la fréquence pour les céramiques PZT-YTS ($x = 0-0.05$) sont présentés dans la Figure III.15. Dont on peut voir que la permittivité diélectrique de tous les échantillons diminue fortement avec l'augmentation de la fréquence dans la gamme des basses fréquences, alors que la permittivité diélectrique tend à être stable à des fréquences plus élevées. Cela peut être attribué aux différentes réponses des divers mécanismes de polarisation dans les différentes régions de fréquence, et la relaxation de la polarisation est attribuée à ce phénomène [23,24].

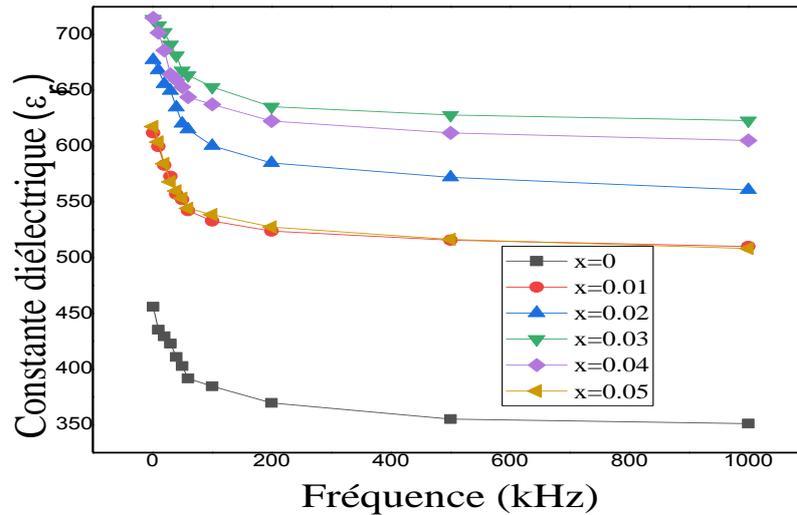


Figure III. 15: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

À basse fréquence, tous les types de polarisation (ionique, électronique, dipôle et charges d'espace) contribuent à la permittivité diélectrique. À des fréquences plus élevées, la dépolarisation facile des dipôles qui existent aux interfaces faiblement liées et aux régions limites entraîne une faible valeur de la permittivité diélectrique. À haute fréquence, seule la polarisation d'orientation contribue à la permittivité diélectrique.

III.4.2 Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\tan\delta$) :

Lorsqu'un matériau ferroélectrique est sollicité électriquement ou mécaniquement, une énergie des pertes diélectrique et mécanique s'est produite au cours de la conversion.

III.4.2.1 Evolution de $\tan\delta$ en fonction de la température :

Le facteur de dissipation $\tan\delta$ joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. La figure III.16 présente la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les échantillons frittés à la température 1180 °C à une fréquence de mesure de 1kHz.

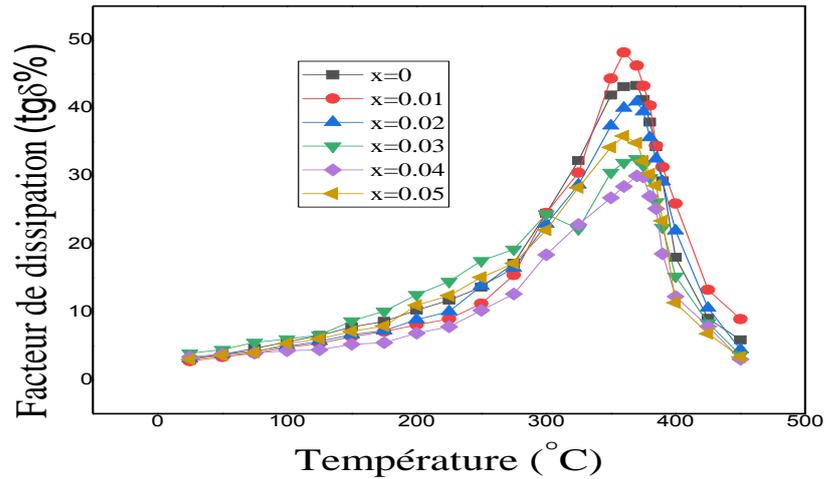


Figure III. 16: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température

Les graphes présentant les variations de $\tan\delta$ gardent la même allure quand on fait varier la température. D'après la figure III.16, on observe que le facteur de dissipation ($\tan\delta$) donne clairement tous les signes des transitions. A haute température, $\tan\delta$ augmente soudainement, ce qui pourrait être dû à la génération d'une charge d'espace à haute température.

III.4.2.2 Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition :

La figure III.17 montre l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la composition en Zr pour l'ensemble des échantillons frittés à la température 1180°C.

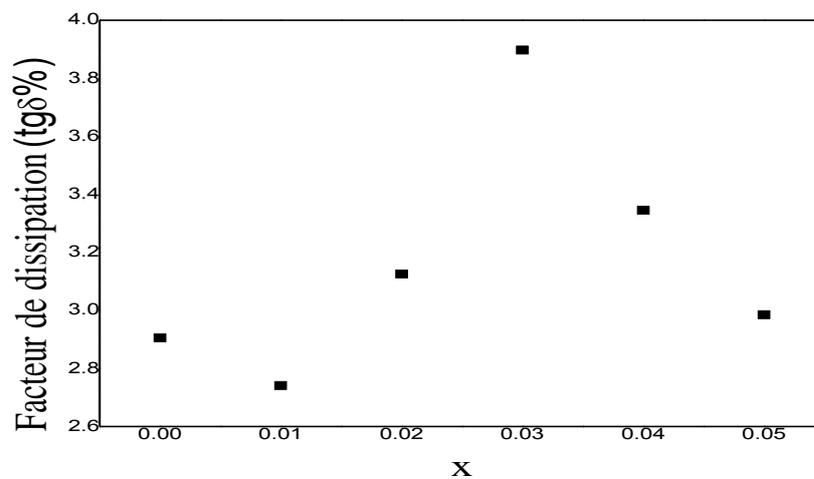


Figure III. 17: Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition

Une augmentation puis une diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation de la composition, jusqu'à atteindre la valeur minimale pour l'échantillon $x = 0.04$.

III.4.2.3 Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence :

La variation du facteur de dissipation pour l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence à la température de frittage 1180°C est démontrée par la figure III.18.

Le graphe montre que dans tous les échantillons, $\tan\delta$ diminue avec l'augmentation des fréquences. Communément, la $\tan\delta$ représente la contribution de la perte de conduction due à la migration des ions, au saut des ions, également à la polarisation des ions et à la perte par vibration.

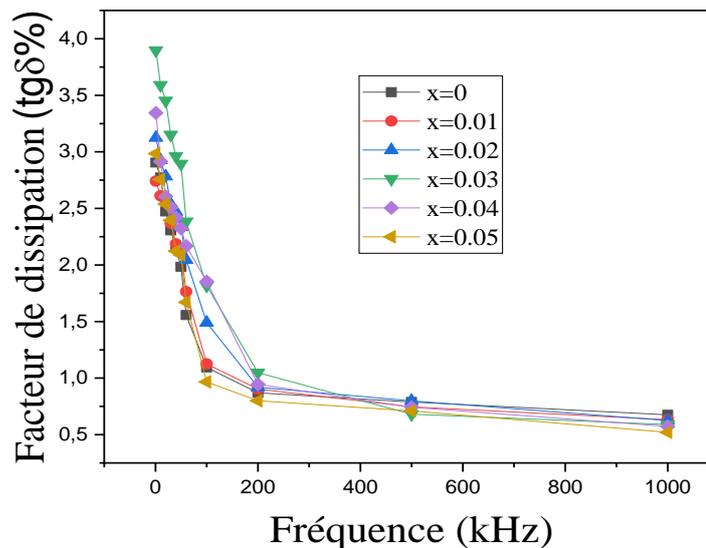


Figure III. 18: Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

III.4.3 La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ) :

III.4.3.1 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de température :

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température contribue à l'évaluation des propriétés diélectriques de nos échantillons de plus des informations peut être découler sur l'influence des dopants sur l'effet de la conduction. Les

résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C sont représentés sur les figures III.19 et III.20.

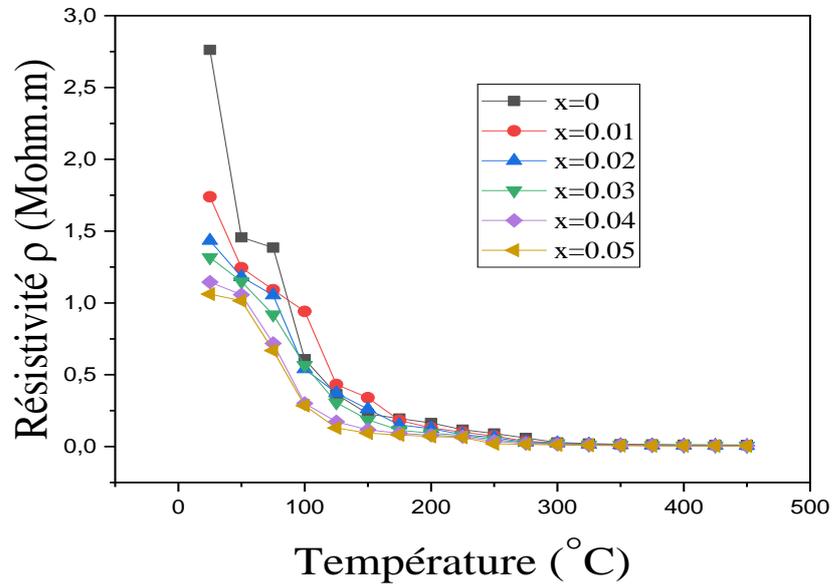


Figure III. 19: Variation de la résistivité en fonction de la température

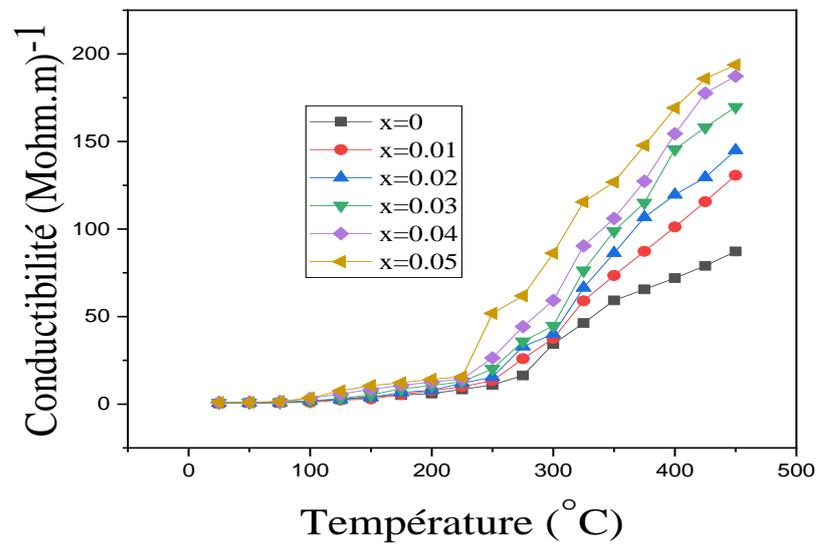


Figure III. 20: Variation de la conductibilité en fonction de température.

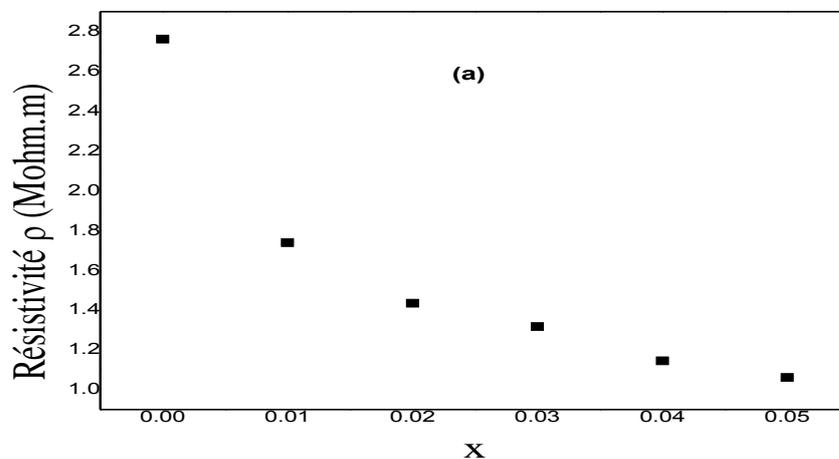
Les figures III.19 et III.20 montrent la variation de la résistivité ρ et la conductibilité avec la température mesurée à une fréquence de 1 kHz pour les céramiques PZT-YTS avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.05 .

Avec l'augmentation de température et des teneurs en YTS, une diminution progressive de la résistivité a été observée, indiquant un processus activé thermiquement qui entraîne une certaine mobilité des ions, due au saut des porteurs de charge d'un site préférable à un autre, ce qui fait rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes à cette haute température et par conséquent la résistance du matériau est affaiblie.

En effet, la présence des dopants même en faibles quantités ne peut être exclue, elle entraîne des effets secondaires sur la diminution de la résistivité de la céramique et par conséquent l'augmentation de la conductibilité qui varie en sens inverse de la résistivité. Ceci est dû à la non stœchiométrie de ce dernier après dopage, ce qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité de ce dernier à haute température.

III.4.3.2 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la composition YTS :

L'évolution de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la composition sont illustrés dans la figure III.21, les mesures ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C . D'après ces courbes, il est clair que la résistivité et la conductibilité varie inversement avec la composition en YTS. Dans les quelles la résistivité décroît avec l'incorporation en YTS, par contre la conductibilité augmente en fur et à mesure.



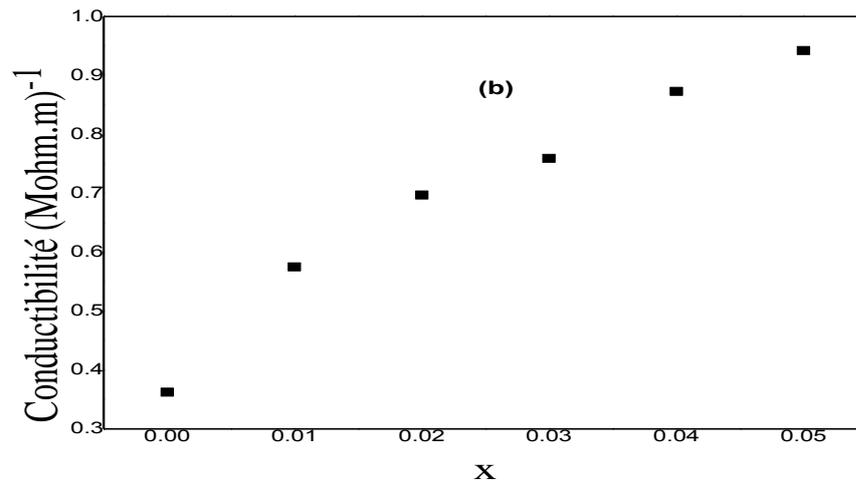


Figure III. 21: Variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la composition en YTS.

III.5 Etude des propriétés piézoélectriques :

Afin de compléter les résultats obtenus par l'étude morphologique, structurales, et mesure des propriétés diélectriques des céramiques PZT-YTS, on procède à l'étude des propriétés piézoélectriques des céramiques PZT-YTS.

Les coefficients piézoélectriques sont obtenus par la méthode de résonance – antirésonance Après 24 heures de polarisation, pour une fréquence de mesure 1kHz.

III.5.1 Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

III.5.1.1 Evolution de K_p en fonction la température :

La figure III.22 montre la dépendance du facteur de couplage électromécanique K_p des céramiques PZT-YTS à la température avec différentes teneurs en YTS. Le K_p augmente initialement et diminue ensuite de manière drastique avec l'augmentation de la température pour tous les échantillons. Les dipôles de défauts sur les parois du domaine peuvent agir comme des points d'ancrage qui empêchent le domaine de se déplacer et donc de diminuer la valeur du K_p [25].

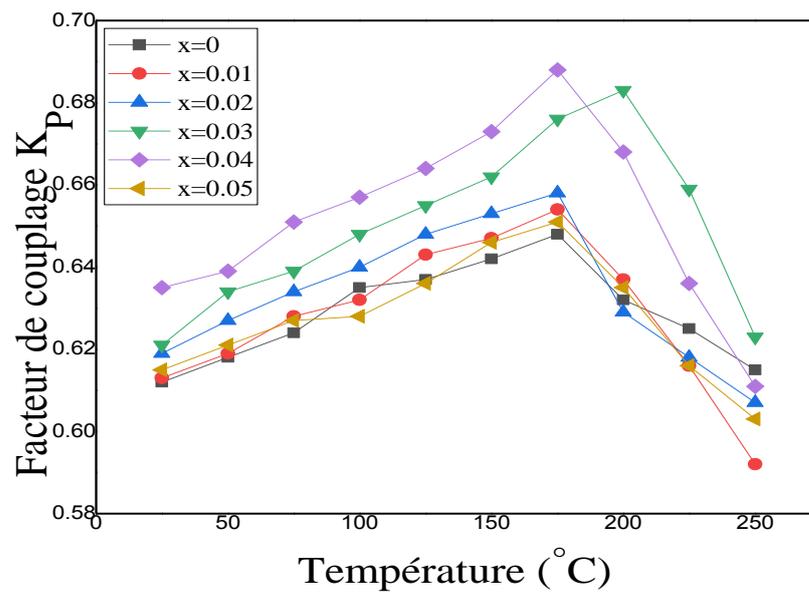


Figure III. 22: Dépendance de K_p en fonction de température

III.5.1.2 Evolution de K_p en fonction de la composition :

L'évolution du facteur de couplage électromécanique planaire K_p est très sensible à la variation de la composition, la figure III.23 représente l'évolution de K_p en fonction de la teneur en YTS des échantillons frittés à 1180°C.

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation de la teneur en YTS jusqu'à atteindre une valeur maximale à $x = 0.04$ ($K_p = 0.635$), au-delà de cette valeur une diminution remarquable de ce facteur pour la composition $x = 0.05$.

L'augmentation de K_p peut s'expliquer par l'accroissement du degré d'alignement des domaines pendant la polarisation du matériau [26,27].

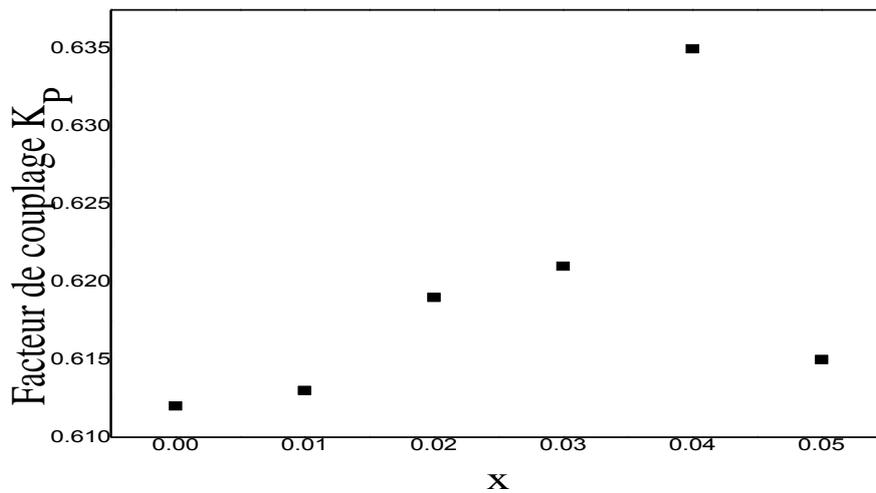


Figure III. 23: Variation du K_p en fonction de la composition YTS

III.5.1 Coefficient piézoélectrique de charge d_{31}

III.5.1.1 Variation de d_{31} en fonction de température

En observant l'évolution du coefficient de charge (d_{31}) en fonction de la température (figure III.24), on constate que ce coefficient augmente en fonction de température.

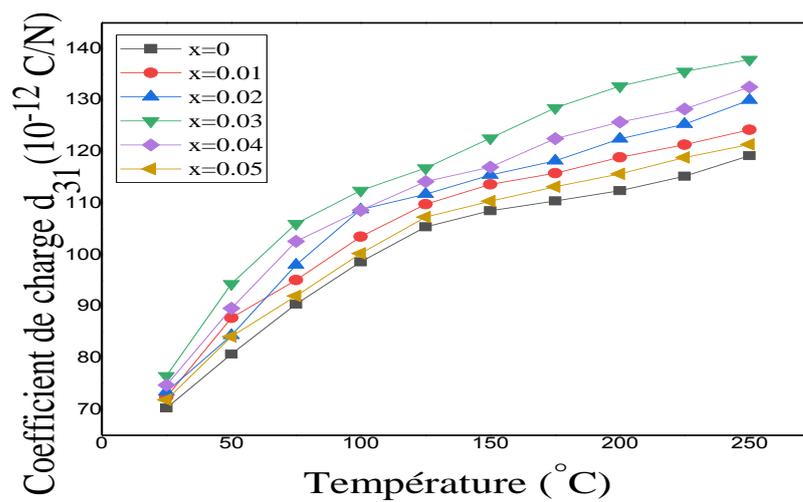


Figure III. 24: Variation de d_{31} en fonction de température

Les valeurs de d_{31} aux températures élevées sont dues aux différents dopants qui affectent les mouvements des murs de domaines. Aux basses températures, la contribution extrinsèque disparaît, seule la contribution intrinsèque subsiste et est indépendante du type de dopant [28].

III.5.1.1 Variation de d_{31} en fonction de la composition :

La figure III.25 montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la composition YTS à la température de frittage 1180°C.

D'après la courbe, il est clair que ce facteur accroît avec l'accroissement de la teneur en YTS et atteint des valeurs maximales, puis une décroissance remarquable est enregistrée par le graphe.

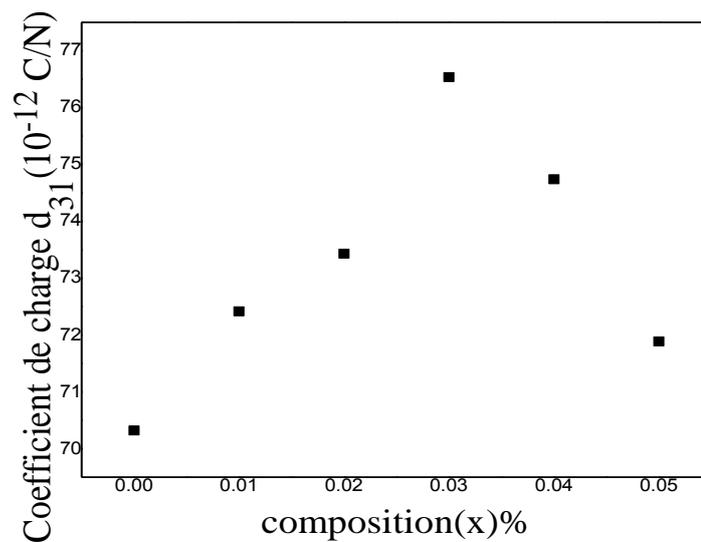


Figure III. 25: Variation du coefficient de charge en fonction de la composition.

Cette valeur maximale de piézoélectricité est due aux interactions piézoélectriques des domaines existants [29].

III.5.1 Coefficient piézoélectrique de tension g_{31} :

III.5.1.1 La variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de température :

La figure III.26 montre l'évolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de température.

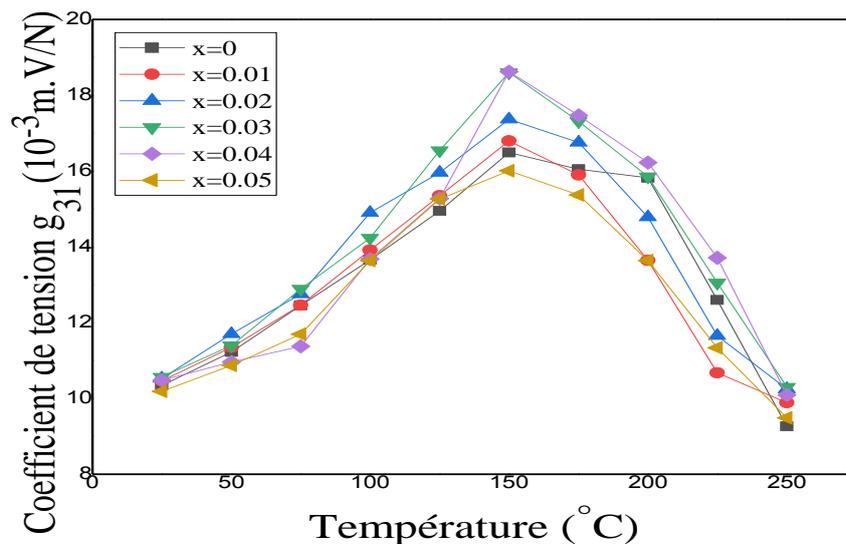


Figure III. 26: Evolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de température.

On constate, que le coefficient g_{31} augmente avec l'augmentation de la température et prend une valeur maximale pour l'échantillon $x = 0,04$, puis diminue progressivement. Ça signifie par conséquent une réponse piézoélectrique maximale de ce matériau à cette composition.

III.5.1.2 Evolution de coefficient de tension g_{31} en fonction de la composition :

La figure III.27, illustre la variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la composition x pour l'ensemble des échantillons à la température de frittage optimale 1180 °C. on peut constater une croissance de ce coefficient avec l'accroissement de la valeur de x vers des compositions riches en YTS $x=0.03$ $x=0.04$ ce qui confirme que le dopage améliore la réponse piézoélectrique pour ces compositions. Au-delà, le dopage en YTS ($x=0.05$) fait abaisser ce coefficient.

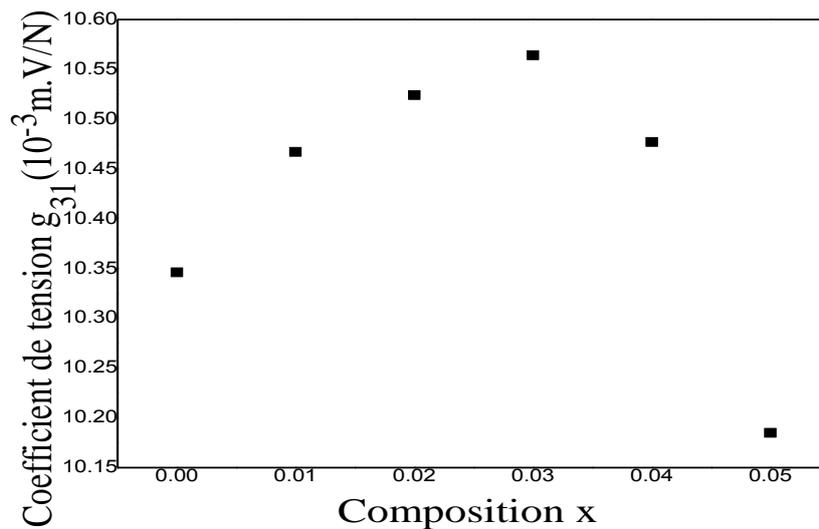


Figure III. 27: Evolution du coefficient de tension en fonction de composition.

III.6 Etude des propriétés mécaniques :

III.6.1 Le module de Young Y :

III.6.1.1 Variation de Y en fonction de la température :

Le module de Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée. Il est d'autant plus élevé que la déformation subite est minime.

D'après les courbe $Y = f(T)$, on constate qu'il y a une dépendance à la température du module d'Young Y des céramiques PZT-YTS est illustrée à la figure III.28. Avec une augmentation de la température, on observe une diminution marquée de la valeur du module d'Young Y de manière continue. La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par les forces attractives qui empêchent la vibration des dipôles [30].

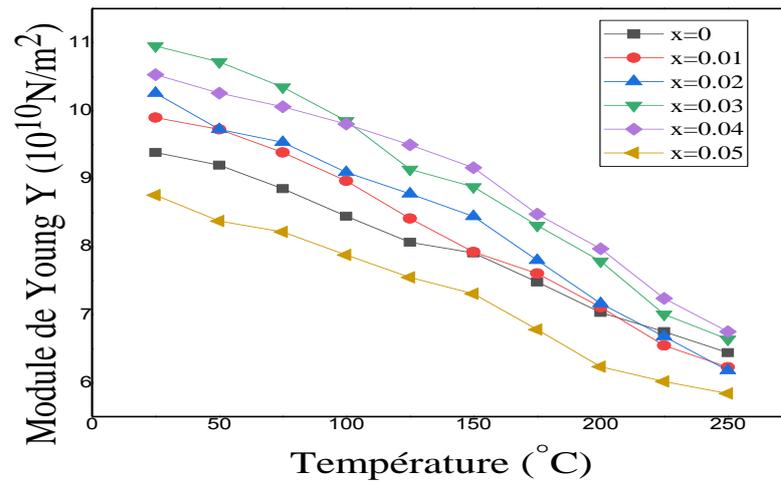


Figure III. 28: Dépendance de $Y(T)$ en fonction de température

III.6.1.2 Variation de Y en fonction de la composition en YTS :

L'évolution du module de Young Y pour tous les échantillons frittés à 1180°C , est représentée sur la figure III. 29 en fonction de la composition en YTS.

D'après la courbe on constate une augmentation progressive du module de Young Y avec l'augmentation de la composition en YTS jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour les échantillons $x=0.03$ et $x=0.04$, puis une diminution, cette diminution pourrait être expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité [31].

Par conséquent, l'augmentation de ce coefficient accompagnée de l'augmentation en dopants YTS pourrait être due à l'augmentation progressive de la tétragonalité.

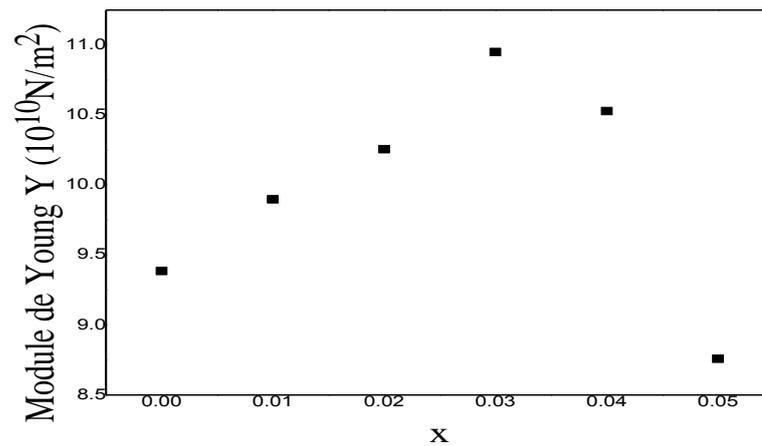


Figure III. 29: L'évolution de $Y(T)$ en fonction de la composition (pour $x=0-0.05$)

III.6.2 Le facteur de qualité mécanique Q_m :

III.6.2.1 Evolution de Q_m en fonction de température :

La figure III.30 montre la dépendance à la température du facteur de qualité mécanique Q_m des céramiques PZT-YTS avec différents teneurs en YTS. Le Q_m diminue lorsque la température augmente. Le facteur de qualité mécanique est défini comme l'inverse de la friction (frottement) interne. Les sites Pb vacants favorisent le mouvement des parois des domaines et augmentent la friction interne dans la céramique.

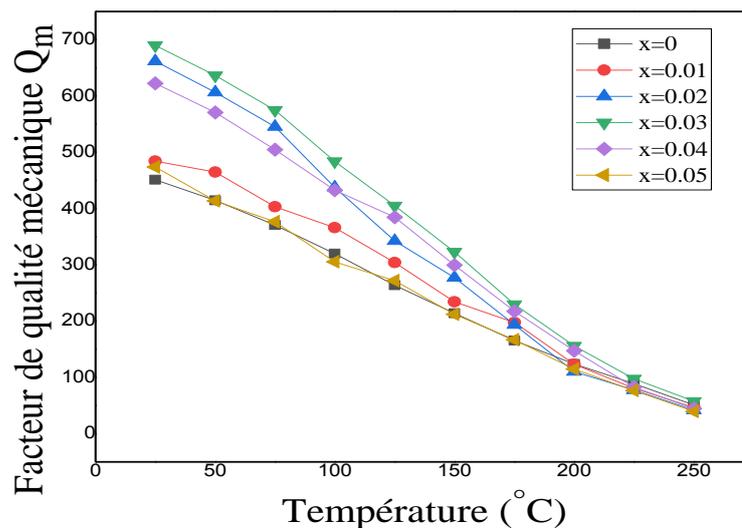


Figure III. 30: Dépendance de Q_m à la température

III.6.2.2 Evolution de Q_m en fonction de la composition :

L'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition est illustrée dans la figure III.31

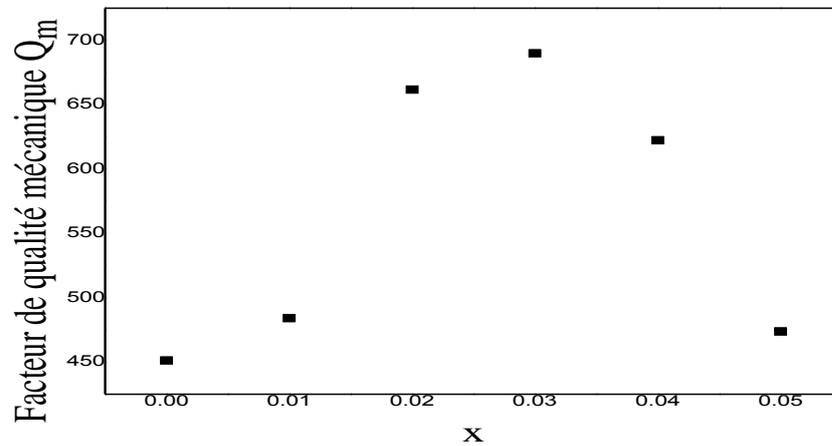


Figure III. 31: Evolution du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition

On constate que le facteur de qualité mécanique présente des valeurs maximales vers les compositions riches en YTS puis diminue progressivement.

Le tableau III.6 présente les valeurs mesurées pour les propriétés physiques des céramiques PZT-YTS en fonction de la variation de YTS à la température ambiante.

Tableau III.6 : Propriétés physiques des céramiques PZT-YTS en fonction de la teneur en YTS

X	ϵ_r	$\tan\delta$ (%)	ρ (Mohm.m)	σ (Mohm.m) ⁻¹	K_p	Y (10 ¹⁰ N/m ²)	Q_m	d_{31} (10 ⁻¹² C/N)	g_{31} (10 ⁻³ m.V/N)
0	455.845	2.905	2.762	0.362	0.612	9.386	451.155	70.319	10.346
0.01	611.847	2.741	1.739	0.575	0.613	9.897	484.025	72.414	10.467
0.02	677.271	3.125	1.434	0.697	0.619	10.256	661.611	73.428	10.524
0.03	714.089	3.897	1.317	0.759	0.621	10.95	689.875	76.534	10.564
0.04	714.945	3.345	1.145	0.873	0.635	10.528	622.254	74.738	10.477
0.05	617.406	2.985	1.061	0.942	0.615	8.758	473.785	71.887	10.185

III.7 Conclusion :

Ce chapitre a été consacré à la présentation de différentes caractérisations morphologiques et structurales des céramiques par diffraction des rayons x DRX qui a illustré que les céramiques PZT-YTS ont une structure de pérovskite pure avec une symétrie tétragonale. Ce qui a été attesté par spectroscopie Raman. La micrographie électronique à balayage MEB de l'échantillon a révélé une distribution uniforme des grains et des joints de grains.

L'évolution de la densité des échantillons en fonction de la composition pour différentes températures de frittage a découlé que la température de frittage optimale correspond à 1180°C.

La détermination des propriétés physique diélectriques et piézoélectriques étudiées en fonction de plusieurs facteurs tel que : la composition en introduisant des dopants, la température de frittage, la variation de la fréquence et de la température.

L'augmentation de la conductivité dans la gamme de température de 25 à 450 °C est principalement due aux lacunes en oxygène, la conductivité augmente également avec l'ajout de YTS.

Références:

- [1] P. Ari-Gur and L. Benguigui, "X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition," *Solid State Commun.*, vol. 15, no. 6, pp. 1077–1079, 1974.
- [2] A. I. Kingon, P. J. Terblanche, and J. B. Clark, "Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions," *Ceram. Int.*, vol. 8, no. 3, pp. 108–114, 1982.
- [3] L. Yu *et al.*, "Modified structure and optical properties of multiferroic $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})(1-x)\text{O}_3$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 917–922, 2016.
- [4] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, and P. Papet, "Étude du diagramme des phases pression-température du système PZT: Études cristallographiques, spectroscopiques et diélectriques," in *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 2004, vol. 113, pp. 143–149.
- [5] R. S. Katiyar and J. D. Freire, "DYNAMICAL STUDY OF PHONONS IN FERROELECTRIC LEAD TITANATE," *Le J. Phys. Colloq.*, vol. 42, no. C6, pp. C6-433, 1981.
- [6] C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S.-K. Chan, and D. J. Lam, "Anharmonicity of the lowest-frequency $A_1(\text{TO})$ phonon in PbTiO_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 14, p. 10160, 1993.
- [7] M. Zhu, P. Lu, Y. Hou, X. Song, H. Wang, and H. Yan, "Analysis of Phase Coexistence in Fe_2O_3 -Doped 0.2 PZN–0.8 PZT Ferroelectric Ceramics by Raman Scattering Spectra," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3739–3744, 2006.
- [8] B. Noheda and D. E. Cox, "Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions," *Phase Transitions*, vol. 79, no. 1–2, pp. 5–20, 2006.
- [9] G. Burns and B. A. Scott, "Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ System," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 17, p. 1191, 1970.
- [10] Z. Yuan, J. Zhu, S. Zhang, X. Wang, L. Li, and C. Jin, "Raman spectroscopy studies of nanocrystalline lead zirconate titanate as functions of particle size and pressure," *Spectrosc. Lett.*, vol. 48, no. 7, pp. 521–527, 2015.
- [11] R. J. C. Lima, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, A. P. Ayala, and F. E. A. Melo, "JM Filho, KC Serra, S. Lanfredi, MH Lente and JA Eiras," *J. Raman Spectrosc*, vol. 33, pp. 669–674, 2002.
- [12] A. G. Souza Filho, K. C. V Lima, A. P. Ayala, I. Guedes, P. T. C. Freire, and F. E. A. Melo, "JM Filho, EB Araujo, and JA Eiras," *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 14283, 2000.

- [13] S. Samanta, M. Muralidhar, V. Sankaranarayanan, K. Sethupathi, M. S. R. Rao, and M. Murakami, "Band gap reduction and redshift of lattice vibrational spectra in Nb and Fe co-doped PLZT," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 22, pp. 13012–13022, 2017.
- [14] E. Buixaderas *et al.*, "Lattice dynamics and domain wall oscillations of morphotropic Pb (Zr, Ti) O₃ ceramics," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 5, p. 54315, 2016.
- [15] Y. Chen *et al.*, "PZT ceramics fabricated based on stereolithography for an ultrasound transducer array application," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 18, pp. 22725–22730, 2018.
- [16] A. Meklid, S. E. Hachani, Z. Necira, H. Menasra, M. Abba, and A. Boutarfaia, "Phase structure, microstructure and electrical properties of PCNS–PZ–PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary," *Appl. Phys. A*, vol. 126, no. 1, pp. 1–7, 2020.
- [17] M. G. Garnica-Romo, A. Pérez-Sánchez, L. García-González, I. Dominguez-Lopez, L. L. Díaz-Flores, and M. Villicaña-Mendez, "Nanoparticles of lead zirconate titanate (PZT) used as ferroelectric ceramics produced by sol–gel acetic-acid route," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 425–431, 2015.
- [18] J. Wang *et al.*, "An investigation on phase transition behaviors in MgO-doped Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O₃ ferroelectric ceramics by Raman and dielectric measurements," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 193, pp. 170–174, 2015.
- [19] M. C. Rodríguez-Aranda *et al.*, "Photoluminescence of sol–gel synthesized PZT powders," *J. Lumin.*, vol. 179, pp. 280–286, 2016.
- [20] B. Noheda, "Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 27–34, 2002.
- [21] B. Guiffard, "Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure." *Thèse de doctorat*, Lyon, INSA, 1999.
- [22] E. Boucher, "Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique." *Thèse de doctorat*, Lyon, INSA, 2002.
- [23] M. Lorenz *et al.*, "Correlation of magnetoelectric coupling in multiferroic BaTiO₃-BiFeO₃ superlattices with oxygen vacancies and antiphase octahedral rotations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 1, p. 12905, 2015.
- [24] L. Bai *et al.*, "Microstructure, dielectric and enhanced multiferroic properties of Fe₃O₄/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ composite ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 13, pp. 12295–12306, 2019.
- [25] T. Basu, S. Sen, A. Seal, and A. Sen, "Temperature dependent electrical properties of PZT wafer," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 4, pp. 2252–2257, 2016.

- [26] W. Heywang, "Ferroelektrizität in perowskitischen Systemen und ihre technischen Anwendungen," *Zeitschrift Fur Angew. Phys.*, vol. 19, no. 5, pp. 473-+, 1965.
- [27] V. A. Isupov, "Comments on the paper 'X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition,'" *Solid State Commun.*, vol. 17, no. 11, pp. 1331–1333, 1975.
- [28] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, and W. A. Schulze, "Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300 K," *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 968–972, 1983.
- [29] F. KAHOUL, "Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotrope." *Thèse de doctorat* Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [30] L. Hamzioui, F. Kahoul, A. Boutarfaia, A. Guemache, and M. Aillerie, "Structure, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5})(\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 14, no. 1, pp. 19–24, 2020, doi: 10.2298/PAC2001019H.
- [31] A. Boutarfaia and S. E. Bouaoud, "Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system: $\text{PbZrO}_3 \square \text{PbTiO}_3 \square \text{Pb}(\text{Fe}_{15}, \text{Ni}_{15}, \text{Sb}_{35})\text{O}_3$," *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 4, pp. 281–286, 1996.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale :

Ce travail de thèse a été focalisé sur la caractérisation physico-chimique des céramiques de composition $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48}) \text{O}_3 - x \text{Y} (\text{Ta}_{1/2} \text{Sb}_{1/2}) \text{O}_3$ avec x variant respectivement de 0,1, 2, 3,4 et 5% en poids, en réalisons des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante YTS d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs (Y_2O_3 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5). Synthétisés par voie solide suivi d'un traitement thermique, et une étude détaillée sur l'effet de différents paramètres qui affectent la structure, la morphologie et les propriétés diélectriques électromécaniques, piézoélectriques de la céramique à savoir la température et la composition en élément dopants, en se basant sur des études bibliographiques approfondies en relation étroite avec ce nouveau système ternaire.

D'une part,

une investigation des diagrammes de diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence une structure prévoskite monophasé pure d'une symétrie tétragonale qui caractérise les céramiques PZT-YTS.

L'étude vibrationnelle par spectroscopie Raman a montré un décalage et un élargissement de certaines raies de spectre très dépendants de la substitution en site A et/ou B de la structure pérovskite et par suite des contraintes créées à l'échelle locale. Confirme les résultats obtenus par DRX quant à l'apparition du motif A1 (2TO) qui est un signal bien clair de tétragonalité.

L'évolution de la densité des échantillons en fonction de la composition pour différentes températures de frittage a exprimé que la température de frittage optimale correspond à 1180°C , qui convient à une valeur maximale de densité réelle (7.67), lorsque $x = 0.04$, où la densité relative atteint 97.7%. c.à.d un produit de meilleure qualité.

Les images MEB des céramiques PZT-YTS avec différentes teneurs en YTS frittées à 1180°C justifient la densité élevée, (grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage), et les microstructures des céramiques obtenues sont bien cristallisées avec des distributions de taille de grain homogènes et très denses.

D'autre part,

la détermination des propriétés physique diélectriques et piézoélectriques étudiées en fonction de plusieurs facteurs tel que : la composition en introduisant des dopants, la température de frittage, la variation de la fréquence et de la température, a permis de conclure que :

- 1- La composition PZT-YTS dopée avec une fraction $x=0.04$, offre des valeurs élevés de ϵ_r , des valeurs relativement minimales de $\tan\delta$ à la température de Curie en fonction de la composition.
- 2- L'augmentation de la température entraîne une diminution de la résistivité et inversement une croissance de la conductivité dans la gamme de température de 25 à 450 °C est principalement due aux lacunes en oxygène, la conductivité augmente également avec l'ajout de YTS.
- 3- L'augmentation de la température résulte une décroissance du facteur de qualité mécanique à cause de l'augmentation de la friction interne dans la céramique qui est inversement proportionnelle. La décroissance du module de Young d'une manière continue, pourrait être expliquée par les forces attractives qui empêchent la vibration des dipôles.
- 4- Une croissance des coefficients de charge d_{31} et de tension g_{31} avec l'accroissement de la valeur de x vers des compositions riches en YTS ($x=0.03$ $x=0.04$) confirme que le dopage améliore la réponse piézoélectrique.
- 5- La croissance du coefficient électromécanique en fonction de la composition YTS, nous permet de dire que ce matériau peut être candidat pour l'utiliser dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs d'énergie) en raison des bonnes propriétés électromécaniques.

Par conséquent, les valeurs optimisées : ϵ_r (714.945), $\tan\delta$ (0.03345), KP (0.635), Y (10.528×10^{10} N/m²), Q_m (622.254), d_{31} (74.738×10^{-12} C/densité réelle (7.67 g / cm³) et g_{31} (10.477×10^{-3} mV/N) sont obtenus lorsque $x = 0.04$.

ANNEXES

ANNEXE 1

Tableau 1 : Événements notables dans l'histoire de matériaux ferroélectriques et piézoélectriques

Année	Evennement
1824	La pyroélectricité découverte dans le sel de Rochelle.
1880	La piézoélectricité découverte dans le sel de Rochelle et le quartz
1912	La ferroelectricité est proposée comme propriété de solide.
1921	La ferroelectricité découverte dans le sel de Rochelle.
1935	La ferroelectricité découverte dans le KH_2PO_4
1941	Le développement des condensateurs BaTiO_3 à haute K (>1200) .
1944	La ferroélectricité découverte dans la perovskite ABO_3 type BaTiO_3
1945	BaTiO_3 est signalé comme un transducteur piézoélectrique.
1949	La théorie phénoménologique de BaTiO_3 est introduite.
1949	LiNbO_3 et LiTaO_3 signalés comme des matériaux ferroélectriques
1951	le concept de l'antiferroélectricité introduit.
1952	PZT signalé comme un système FE (solution solide), diagramme de phase établi
1953	PbNb_2O_6 signalé comme FE
1954	PZT signalé comme transducteur piézo utile,
1955	Niobates alcalins signalés comme FE
1955	Effet de PTC dans BaTiO_3 signalé
1955	Co-précipitation chimique des matériaux FE introduit.
1957	BaTiO_3 couche barrière condensateurs développés.
1959	PZT 5A et 5H Compositions piézo type MPB,
1961	Théorie de la dynamique de maille pour les matériaux FE, modes doux introduits.
1961	Matériaux relaxeur PMN signalés
1964	Développement de frotage Oxygen/atmosphère pour FE.
1964	Développement FE semi-conducteur (PTC) dispositifs.
1967	Propriétés optiques et E / O de céramiques FE pressées à chaud sont signalés.
1969	Termes ferroïque et ferroélectricité sont introduits
1969	Transparence optique réalisé en céramique PLZT pressés à chaud
1970	un diagramme de composition de phase pour PLZT est établi,
1971	Des propriétés E / O utiles rapportés pour PLZT,
1973	frittage de PLZT (Oxygène / atmosphère) à une transparence totale.
1977	Des couches minces FE sont développées
1978	Développement du conçu composites FE.
1980	Développement d'un dispositifs relaxeur PMN électrostrictives,
1981	Développement de la technique Sol-gel pour la préparation des films FE.
1983	Photostrictif effets signalés en PZT et PLZT
1991	Développement de dispositifs de flexion piézo Moonie ,
1992	Développement d'un actionneurs RAINBOW piézo flexion ,
1993	Intégration des films FE à la technologie de silicium,
1997	Développement des matériaux relaxeurs monocristallins pour transducteurs piézos.
1998	Développement du mineral fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$
1999	nouveau matériau ferroélectrique $\text{K}_2(\text{NbO})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$.
2005	matériau ferroélectrique sans Plomb.

2005	Pyroelectricity et la polarisation spontanée dans PZN-PT.
2006	Développement du matériau ferroélectrique BST(M) .
2010	Une nouvelle famille de matériaux ferroélectriques: $\text{Me}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (Me = Na and Ag)
2010	Nouvelle méthode pour mesurer les propriétés de matériau ferroélectrique dans micro-ondes.
2011	matériau ferroélectrique Organique à base d'acide Maleopimaric Anhydride.
2012	Premiers principales enquêtes de la ferroélectricité et la piézoélectricité en réseaux $\text{BaTiO}_3/\text{BaTiO}_3$.
2012	La première colonne du cristal liquide ferroélectrique.

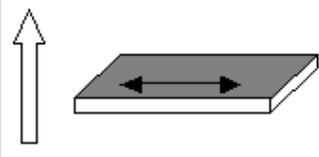
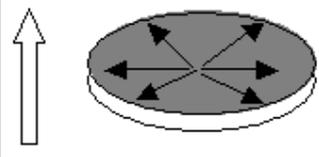
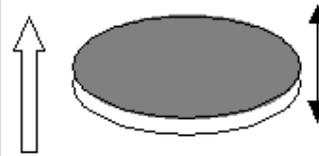
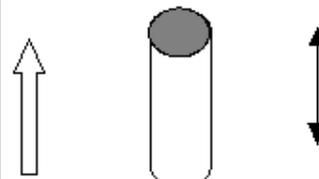
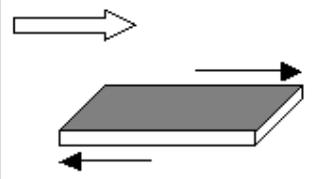
ANNEXE 2

Tableau 2 : Principales céramiques utilisées dans diverses applications.

Fonctions	Qualités utilisées	Compositions
Electriques	isolant (substrats électroniques)	Al₂O₃, BeO, AlN
Electroniques	ferroélectricité (condensateurs)	BaTiO₃, SrTiO₃
	piézo - électricité (filtres, transducteurs)	PZT (PbZrTiO)
	semiconductivité (thermistances, varistances)	BaTiO₃, SiC, ZnO
	conductivité ionique (sondes à oxygène)	ZrO₂, Al₂O₃
	conductivité électronique supraconductivité	ReO₂, ReO₃, Cr₂O₃, VO, TiO YBaCuO, LaSrCuO
Magnétiques	ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)	Fe₃O₄, ZnO - Fe₂O₃
	ferrites durs (aimants, unité de mémoire)	(Pb, Sr) O - 6 Fe₂O₃
	(bandes et disques magnétiques)	Fe₂O₃, CrO₂
Chimiques	(déTECTEURS de gaz)	ZnO, Fe₂O₃, SnO₂
	(catalyseurs)	cordiérite, zéolithe
Thermiques	(micro - filtration, membrane)	Al₂O₃, ZrO₂
	réfractarité (radiateurs IR)	ZrO₂, TiO₂
Mécaniques	réfractarité (échangeurs de chaleur)	SiC
	tenuE mécanique (outils de coupe, filières)	WC - Co, TiC, TiN
	bon comportement à l'usure et au frottement (joints d'étanchéité, buses, paliers, roulements)	Al₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄, SiC, B₄C
Thermomécaniques	tenuE mécanique (abrasifs)	SiO₂, Al₂O₃, SiC
	résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, soupapes, tuyères)	Al₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄, SiC, composites
Optiques	(réflexion optique)	TiO₂
	(éclairage, fenêtres transmission IR)	mullite, Al₂O₃
	(détection IR)	SeZn, SZn
	(lasers)	Y₂O₃ / ThO₂
Biomédicales	(luminescence)	oxydes terres rares
	biocompatibilité (ciments, prothèses dentaires et articulaires)	Al₂O₃, ZrO₂, C / C
Nucléaires	biocompatibilité (comblement osseux)	hydroxyapatite HA
	(combustibles)	UO₂, UO₂ / PuO₂
	(protection)	Al₂O₃, B₄C, C, SiC
Militaires	(dispositifs de contrôle)	BN, EuO₂, Gd₂O₃
	résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)	Al₂O₃, SiC

ANNEXE 3

Tableau 3: Principaux modes de déformation selon les dimensions et la direction de polarisation .

Modes de vibration piézoélectrique			
Mode de vibration	Forme géométrique L-longueur, l-largeur, H-épaisseur, D:diamètre		Coefficient de couplage
Mode transversal		$H, l < L/5$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$
Mode radial		$D < 10 H$	$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}}}$
Mode en épaisseur		$D > 10 H$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{c_{33}^D \epsilon_{33}^S}}$
Mode longitudinal		$D < L/2.5$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}^E \epsilon_{33}^T}}$
Mode de cisaillement		$L > 3.5(H, W)$	$k_{15} = \frac{d_{15}}{\sqrt{s_{55}^E \epsilon_{11}^T}}$

Direction de polarisation  Direction de déplacement 

ANNEXE 4

Tableau 4 : les grandeurs électriques, mécaniques et piézoélectriques utilisées.

<i>Abréviation</i>	<i>Dénomination</i>	<i>Unités</i>	<i>DOMAINE</i>	<i>Dimensions</i>
D	Déplacement électrique ou induction	C/m ²	ELECTRIQUE	(3,1)
E	Champ électrique	V/m		(3,1)
ε	Permittivité électrique	F/m		(3,3)
B	Constante d'imperméabilité diélectrique	m/F		(3,3)
S	Tenseur des déformations relatives		MECANIQUE	(6,1)
T	Tenseur des contraintes	N/m ²		(6,1)
S	Tenseur de compliance ou de susceptibilité élastique	m ² /N		(6,6)
C	Tenseur de raideur ou de constante élastique	N/m ²		(6,6)
D	Tenseur qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant	C/N ou m/V	PIEZO- ELECTRIQUE	(3,6)
E	Tenseur qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant	C/m ² ou N/V.m		(3,6)
G	Tenseur qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction nulle ou constante	V.m/N ou m ² /C		(3,6)
H	Tenseur qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction nulle ou constante	m/V ou N/C		(3,6)