



Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref/

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية
المرجع/

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie industrielle
Option : Génie Chimique

Etude du système :



Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques

Présentée Par:

SAKRI Adel

Soutenue publiquement le : 11/01/2015

Devant le jury composé de :

Dr. D. BARKAT	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. A. BOUTARFAIA	Professeur	Rapporteur	Université d'Ouargla
Dr. H. MERAZIG	Professeur	Examineur	Université de Constantine 1
Dr. C. BOUDAREN	Professeur	Examineur	Université de Constantine 1
Dr. M. OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. N. ABDSLAM	Maître de Conférences	Examineur	Université de Biskra

Remerciement :

Le travail décrit dans cette thèse est une continuité d'ensemble des travaux de recherche au sein du laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Khider-Biskra, sous la direction scientifique du professeur **Ahmed BOUTARFAIA**, directeur de l'université Kasdi Merbah Ouargla.

Je tiens tout d'abord à remercier et exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **Ahmed BOUTARFAIA**, Professeur à l'université d'Ouargla, Algérie, qui m'a fait confiance tout au long des années de thèse et m'a permis d'effectuer un travail de recherche sur un thème extrêmement porteur. Sa contribution intellectuelle dans cette thèse a été un facteur prépondérant de sa réussite. Je salue également son dévouement à la science.

Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à monsieur **Djamel BARKAT** professeur de l'université de Biskra de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement :

- Mr. **Hocine MERAZIG** et Mr. **Chaouki BOUDARNE**, professeurs à l'université de Constantine 1 ;
- Mr. **Mahmoud OMARI** professeur à l'université de Biskra ;
- M^{me}. **Nora ABDESLAM** maitre de conférences classe « A » à l'université de Biskra ;

Pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.

Ce mémoire de thèse est pour moi l'occasion tant souhaitée et attendue pour remercier et témoigner ma profonde reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé pour finaliser ce modeste travail.

Résumé

Résumé

Une série de compositions de céramiques piézoélectrique de type PZT de formule générale $(1-x)Pb(Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3 - xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})$ où x prend les valeurs 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8 successivement, ont été élaborées par voie solide et à différentes températures de frittage 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser nos produits : la diffraction de rayon X (DRX) pour la caractérisation structurale ; la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie (forme et taille des grains) ; pont de Schering et LCR mètre : mesure diélectriques ; mesure des coefficients piézoélectriques (K_p , Q_m , E ,.....) par l'utilisation de la méthode standard de fréquence de résonance et antirésonance. Cette étude nous a permis de dégager un certain nombre de résultats : La température de frittage optimale est de 1200°C (densité maximale) sauf pour la composition $x=0,4$ (1150°C) ce résultat est en relation directe avec la morphologie des différents échantillons. La composition $0.2Pb(Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3 - 0.8Pb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})$ ($x=0,8$) possède des meilleurs propriétés électromécaniques et piézoélectriques par rapport aux autres compositions.

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

Abstract

A series of piezoelectric ceramic compositions $(1-x)Pb(Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3 - xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})$ where $x = 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8$ successively , were prepared by solid route and different sintering temperatures 1050, 1100, 1150 and 1200°C. Several techniques were used to characterize our samples: The X-ray diffraction (XRD) for structural characterization, the scanning electron microscopy (SEM) for morphology (shape and average grain size), Schering Bridge and LCR meter for dielectric measuring, measurement of piezoelectric coefficients (K_p , Q_m , E ,) by using the standard method of frequency resonance and anti-resonance . we have found the optimum sintering temperature which has a relationship with the morphology of the different samples, and the composition $0.2Pb(Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3 - 0.8Pb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})$ ($x=0,8$) have the best piezoelectric and electromechanical properties compared to other compositions .

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

الملخص:

في مشروع الأطروحة التي نقدمها، نهجنا هو أولاً لتحضير و تحديد شروط الحصول علي مركبات جديدة من نوع PZT ذات الصيغة العامة $O_3 - xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48},Ti_{0.52}) - (1-x)Pb(Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3$ مع x يأخذ القيم 0.2 ؛ 0.3 ؛ 0.4 ؛ 0.5 ؛ 0.6 ؛ 0.7 ؛ 0.8 على التوالي، انطلاقاً من اوكسيدات صلبة و وفق درجات حرارة تلييد مختلفة من 1050، 1100، 1150 إلى 1200 درجة مئوية. عدة تقنيات استعملت لتشخيص العينات كالأشعة السينية، المجهر الالكتروني، وغيرها والتي سمحت لنا بإجراء دراسة للخصائص البنيوية و الكهرضغطية لهذه المواد الجديدة. حيث بينت النتائج المحصل عليها أن التركيبة $0.2Pb(Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3 - 0.8Pb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})$ لها خصائص كهرضغطية و الكهروميكانيكية الأفضل من باقي التركيبات الأخرى.

الكلمات الرئيسية: التحضير، السيراميك الكهرضغطية، PZT، الخصائص الكهربية، الخصائص العازلة، XRD

Sommaire

Remerciement	i
Résumé	ii
Sommaire	iv
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale	1
Références	4

Chapitre I

I. Matériaux intelligents	5
I.1 Introduction	5
I.2 Définition des matériaux intelligents	5
I.3 Structure intelligente	6
I.3.1 Définition	6
I.3.2 Description des fonctions principales de la structure intelligente	6
I.3.2.1 Fonction capteur	6
I.3.2.2 Fonction mémoire et processeur	6
I.3.2.3 Fonction actionneur	6
I.4 Quelques types des matériaux intelligents	8
I.4.1 Matériaux piézoélectriques	8
I.4.2 Alliages à mémoire de forme	9
I.4.3 Matériaux magnétostrictifs	9
I.4.4 Fluides électro-rhéologiques	10
I.4.5 Fibres optiques	10
I.4.6 Polymères conducteurs	11
I.5 Nouveaux matériaux intelligents	11

I.5.1 Introduction	11
I.5.2 Matériaux électrostrictifs	12
I.5.3 Alliages à mémoire de forme ferromagnétiques	12
I.5.4 Monocristaux de structure pérovskite	12
I.5.5 Fibres piézoélectriques	13
I.5.6 Polymères piézoélectriques	13
I.6 Applications des matériaux intelligents et structure intelligentes	14
I.7 Autres applications des matériaux intelligents	17
Références	20

Chapitre II

II. Matériaux piézoélectriques	24
II.1 Introduction	24
II.2 Piézoélectricité	24
II.2.1 Généralités	24
II.2.2 Historique des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques	25
II.2.3 Origine cristallographique de la piézoélectricité	27
II.2.4 Symétrie et piézoélectricité	27
II.3 Propriétés de la piézoélectricité	29
II.3.1 Équations constitutives de la piézoélectricité	29
II.3.2 Coefficients caractéristiques de la piézoélectricité	31
II.3.2.1 Modes de déformation d'un échantillon piézoélectrique	31
II.3.2.2 Coefficient de couplage électromécanique	32
II.3.2.3 Calcul du coefficient de couplage intrinsèque en mode 33	34
II.4 Structure pérovskite	36
II.4.1 Définition	36
II.4.2 Description de la structure cristalline	36

II.4.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	37
II.4.3.1 Introduction	37
II.4.3.2 Facteur de tolérance t (condition géométrique)	37
II.4.3.3 Ionicité des liaisons anions-cations	39
II.4.3.4 Distorsions de la structure idéale	39
II.5 Quelques types des matériaux piézoélectriques	40
II.5.1 Introduction	40
II.5.2 Solutions solides à base de plomb de structure pérovskite (cas du PZT)	40
II.5.2.1 Diagramme de phase de PZT : Nature de la phase morphotropique	40
II.5.2.2 Réaction chimique de formation PZT	44
II.5.2.3 Effet du dopage dans les céramiques de PZT	45
II.5.2.4 Contributions intrinsèque et extrinsèque à la réponse piézoélectrique dans les céramiques de PZT	45
II.5.2.5 Hystérésis ferroélectrique	46
II.5.3 Monocristaux (Quartz et Niobate de lithium)	48
II.5.4 Céramiques massives	48
II.5.5 Polymères piézoélectriques	49
II.5.6 Piézocomposites	50
II.5.7 Céramiques PLZT	50
Références	54

Chapitre III

III Synthèse et caractérisation	61
III.1 Introduction	61
III.2 Préparations des échantillons	61
III.2.1 Les conditions de la stabilité de la structure pérovskite	62
III.2.2 Choix de la matière première	63
III.2.3 Choix de la méthode	63

III.2.4 Métallisation des échantillons ou l'électrodage	66
III.2.5 Polarisation	66
III.3 Méthodes de caractérisation structurale et microscopique	67
III.3.1 Caractérisation structurale	67
III.3.2 Caractérisation microscopique	69
III.3.3 Mesure de la diélectricité (la constante diélectrique ϵ_r)	70
III.3.4 Mesure des coefficients piézoélectriques	72
Références	75

Chapitre IV

IV-1 Introduction	77
IV-2 Variation de la densité	77
a) Variation de la densité en fonction de la température de frittage.	77
b) Variation de la densité en fonction de la composition x	78
IV-3 Etude structurale	79
a) Analyses par diffraction des rayons X	79
a-1) Caractéristique de l'appareil DRX utilisé	80
a-2) La variation des paramètres de maille de l'échantillon x=0.8 en fonction de température de frittage	85
b) Caractérisation par microscope électronique à balayage	87
IV-4 Etude des propriétés diélectriques	91
IV-4 -1 Evolution du constant diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température	91
IV-4 -2 Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	93
IV-4 -3 Evolution du facteur de dissipation (pertes diélectriques $\text{tg}\delta$) en fonction de la température	94
IV-4 -4 Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence	95
IV-4 -5 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	96
IV-4 -6 Rigidité électrique	98

IV-5 Etude des propriétés piézoélectriques	99
IV-5-1 Evolution de K_p en fonction de la température de frittage	99
IV-5-2 Evolution de K_p en fonction de la composition	100
IV-5-3 Evolution de K_p en fonction de la température	101
IV-5-4 Variation de d_{31} en fonction de la composition	102
IV-5-5 Variation de d_{31} en fonction de la température de frittage	103
IV-5-6 Variation de d_{31} en fonction de la température	104
IV-5-7 Variation de g_{31} en fonction de la composition	105
IV-5-8 Variation de g_{31} en fonction de la température de frittage	106
IV-5-9 Variation de g_{31} en fonction de la température	106
IV-5 -10 Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage et de la composition	107
IV-5 -11 Evolution de Q_m en fonction de la température	109
IV-6 Le module de Young E	109
IV-6 -1Variation de E en fonction de la température de frittage	109
IV-6 -2 Variation de E en fonction de la composition	110
IV-6 -3 Variation de E en fonction de la température	111
Références	113
Conclusion générale et perspective	114

Liste des figures

- Figure I.1** : Composantes de base d'une structure intelligente.
- Figure I.2** : Structures intelligentes
- Figure I.3** : structure d'une fibre optique et profil d'indice de réfraction type « saut d'indice ».
- Figure I.4** : contrôle de santé des ailes d'avion par éléments piézoélectriques.
- Figure I.5** : pastilles piézoélectriques intégrées dans une chaussure
- Figure I.6** : Garniture de plafond d'un véhicule individuel équipé de capteurs distribués d'après H. Hanselka
- Figure I.7**: Teeshirt intelligent.
- Figure. I.8**: Mini-allumeurs (Norton)
- Figure I.9**: Prothèse de hanche (Morgan Matroc)
- Figure. I.10** : Exemples de micro pinces
- Figure II.1** : Illustration de l'effet piézoélectrique direct et inverse
- Figure II.2** : Représentation schématique de la polarisation à l'échelle cristalline
- Figure II.3**: Cristal possédant un centre de symétrie.
- Figure II.4**: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le barycentre des charges Déplace, créant une polarisation P_0 .
- Figure II.5** : Organigramme des classes cristallines
- Figure II. 6** : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal.
- Figure II. 7** : Cycles mécanique et électrique de référence pour le mode 33
- Figure II.8** : (a) - Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3)
(b) - Maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3 .
- Figure II.9** : maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique
- Figure II.10**: Directions de déformations
- Figure II. 11** : Diagramme de phase du système binaire $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$
- Figure II. 12** : Diagramme de phase de PZT (Mise en évidence de l'existence de la phase monoclinique dans la région morphotropique)
- Figure II.13** : **a**) Configuration des domaines dans une structure martensitique **b**) Polarisation moyenne de la phase ferroélectrique hybride (monoclinique) formée par des nanodomains quadratiques.
- Figure II.14** : Diagramme de phase dans le système $PbO :TiO_2 - PbO :ZrO_2$ en fonction de la température
- Figure II. 15** : Variation de l'impédance acoustique en fonction de la fréquence d'excitation

Figure II. 16 : Cycle de polarisation d'une céramique ferroélectrique

Figure II.17 : Structure du niobate de lithium

Figure II.18 : Piézo composites de types 0-3 et 1-3

Figure II.19 : Configuration de base pour évaluer les caractéristiques obturateur / modulateur électro-optique

Figure.III.1: Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

Figure III.2: Mécanismes de transfert de matières

Figure III.3 : Etape de polarisation des dipôles électriques par l'application d'un champ électrique dans le cas des céramiques ferroélectrique poly cristallines comme le PZT.

Figure III.4 : schéma représentant le montage du processus de polarisation

Figure III.5: Diffraction rayon X

Figure III.6 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse a une excitation par un faisceau d'électrons

Figure III.7: Pont de Schering (Harald Schering 1880-1950)

Figure III.8: Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

Figure III.9 : Schéma représentant le principe de la méthode de résonance – antirésonance

Figure IV.1 : variation de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage.

Figure IV.2 : variation de la densité en fonction de la composition et température de frittage.

Figure IV.3 : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T).

Figure IV.4: Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R).

Figure IV.5 (a), (b),(c),(d) : Diffractogrammes des échantillons frittés à 1200°C

Figure IV.6 : Diffractogrammes DRX de l'échantillon $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ fritté à 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1200°C.

Figure IV.7 : Variation des paramètres de maille de l'échantillon $x=0.8$ en fonction de température de frittage

Figure IV.8 : Images obtenues par le MEB de l'échantillon 0.8PZS-0.2PLZT fritté à différentes température a)1050°C, b)1100°C, c)1150°C and d)1200°C pour 2heurs

Figure IV.9 : Evolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon 0.8PZS-0.2PLZT en fonction de la température du frittage

- Figure IV.10 :** Images obtenues du MEB de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT fritté à différentes température a)1050°C, b)1100°C, c)1150°C and d)1200°C pour 2heurs
- Figure IV.11 :** Evolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT en fonction de la température du frittage
- Figure IV.12 :** Images obtenues du MEB des échantillons 0.6PZS-0.4PLZT et 0.3PZS-0.7PLZT frittés: a) $x=0.4;1050^{\circ}\text{C}$ b) $x=0.4;1200^{\circ}\text{C}$ c) $x=0.7;1050^{\circ}\text{C}$ d) $x=0.7;1200^{\circ}\text{C}$
- Figure IV.13 :** Evolution de la constante diélectrique des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1200°C
- Figure IV.14 :** Evolution de la constante diélectrique des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la fréquence à différentes températures de frittage: a) 1050°C ,b) 1100°C, c) 1200°C
- Figure IV.15 :** Evolution de la perte diélectrique $\text{Tang}\delta$ des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C, d) 1200°C
- Figure IV.16 :** Evolution de la perte diélectrique $\text{Tang}\delta$ des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la fréquence à différentes températures de frittage: a) 1050°C ,b) 1100°C, c) 1200°C
- Figure IV.17 :** Evolution de la résistivité des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C , c) 1150°C, d) 1200°C
- Figure IV.18 :** Evolution de la conductivité des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.19 :** Evolution de coefficient de couplage électromécanique des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température de frittage
- Figure IV.20 :** Evolution de coefficient de couplage électromécanique des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la composition pour différentes températures de frittage
- Figure IV.21 :** Evolution de coefficient de couplage électromécanique des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température pour différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C

- Figure IV.22 :** Evolution de coefficient d_{31} des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la composition et pour la température de frittage 1200°C
- Figure IV.23 :** Evolution de coefficient d_{31} des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.24 :** Evolution de coefficient d_{31} des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température et à température de frittage 1200°C
- Figure IV.25 :** Evolution de coefficient g_{31} des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la composition et pour la température de frittage 1200°C
- Figure IV.26 :** Evolution de coefficient g_{31} des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température de frittage
- Figure IV.27 :** Evolution de coefficient g_{31} des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température et à température de frittage 1200°C
- Figure IV.28 :** Evolution de coefficient Q_m des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.29 :** Evolution de coefficient Q_m des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la composition et pour différentes température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.30 :** Evolution de coefficient Q_m des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température et pour différentes température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.31 :** Evolution de module de Young E des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.32 :** Evolution de module de Young E des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température de frittage.
- Figure IV.33 :** Evolution de module de Young E des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température pour différentes température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C , c) 1150°C ,d) 1200°C
- Figure IV.34** Évolution de quelques propriétés électromécaniques en fonction de fraction x.

Liste des tableaux

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

Tableau II.2 Équations de la piézoélectricité.

Tableau II.3 Grandeurs des équations d'état de la piézoélectricité.

Tableau II.4 Principaux modes de déformation selon les dimensions et la direction de la polarisation.

Tableau II.5 Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

Tableau III.1 les différentes compositions de céramique à préparer.

Tableau III.2 la tolérance pour des différentes compositions

Tableau III.3 l'électroneutralité pour des différentes compositions.

Tableau III.4 Produits utilisés pour la synthèse.

Tableau IV.1 résume la phase formée et les paramètres de maille pour chaque échantillon fritté à 1200°C.

Tableau IV.2 changement de phase et les paramètres de maille de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT frittés à différentes températures.

Tableau IV.3 effet de la température de frottage sur la position de pic de phase formée de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT.

Tableau IV.4 Valeurs de la température de Curie des différents échantillons frittés aux différentes températures.

Tableau IV.5 Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures.

Introduction générale

Introduction générale

À travers l'histoire de l'humanité, les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites, dans le bâtiment, l'automobile l'aéronautique, le sport ou le secteur militaire. Un objet naturel ou en matière plastique dépend des caractéristiques de la matière qui le constitue. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 1980 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale. Grâce aux matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière. Les matériaux deviennent adaptatifs et évolutifs. Cette révolution pour le XXI^e siècle marque le grand retour de la chimie [1].

Les matériaux intelligents célèbrent aussi le rôle grandissant des modèles biologiques dans la conception de produits nouveaux. Copier les systèmes vivants, les micromachines moléculaires ou cellulaire, les membranes actives ou sélectives, permet d'explorer des voies d'applications nouvelles dans le domaine médical ou de l'informatique. Les matériaux intelligents s'imposent aussi dans les secteurs les plus divers, allant du bâtiment aux équipements sportif en passant par la biomédecine, la robotique ou le secteur militaire, il s'agit principalement de trois catégories de matériaux connaissant de nombreuses applications dans des secteurs divers : les alliages à mémoire de forme (AMF), électrostrictifs ,magnétostrictifs et les matériaux piézo-électriques[1].

L'effet piézoélectrique est connu depuis de nombreuses années. Le phénomène de piézoélectricité a été découvert par les frères Pierre et Jaque Curie en 1880 sur le quartz et il s'appelle L'effet piézoélectrique direct, L'effet inverse fut énoncé théoriquement par Lippman en 1881 et vérifié expérimentalement dans la même année par les frères Curie. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores [2-6]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum (BaTiO_3). Dans les années 1950-1960 la découverte de nouvelles céramiques qui donna un deuxième souffle à la piézoélectricité, c'est la solution solide de zirconate titanate de plomb (PZT) de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Ce matériau permet de réaliser un saut important dans le monde de la technologie puisque ils ont d'excellentes propriétés

piézoélectriques et ferroélectriques, en particulier dans la phase morphotropique (FPM) pour $(0.45 < x < 0.55)$ entre les régions quadratique et rhomboédrique. Les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [6,7].

Les matériaux piézoélectriques capables de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique (et réciproquement) sont très largement utilisés pour des applications de transduction ultrasonore (imagerie médicale et contrôle non destructif) ainsi que pour des applications de capteurs et d'actionneurs. De plus, la plupart des matériaux piézoélectriques utilisés de nos jours sont de type PZT, aux lois de comportements hystérétiques.

L'activité de recherche dans ce domaine de développement de ces matériaux reste toujours aussi importante avec plusieurs axes privilégiés :

- 1- Modifier les propriétés des cristaux de ces matériaux par addition des dopants pour mieux s'adapter aux différents cahiers de charges.
- 2- Procédés de production de ces matériaux avec des grandes quantités, bonne pureté et à bas prix.
- 3- L'intégration de ces matériaux dans les transducteurs en utilisant leur potentiel de conversion électromécanique, électro-optique et acousto-optique.

Dans cette thèse, le but est de synthétiser un nouveau matériau de type céramique piézoélectrique à base de PZT, utilisant la formule suivante : $(1-x) \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ avec x prend les valeurs 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7 et 0.8. Les échantillons ont été élaborés par voie solide à des différentes températures de frittage (1050, 1100, 1150 et 1200°C). Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser nos produits : la diffraction de rayon X (DRX) pour la caractérisation structurale ; la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie (forme et taille des grains) ; pont de Schering et LCR mètre : mesure diélectriques ; mesure des coefficients piézoélectriques (K_p , Q_m , E ,.....) par l'utilisation de la méthode standard de fréquence de résonance et antirésonance.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre comporte un aperçu sur les matériaux intelligents, leurs définitions, des notions de base, les différents types de ce genre de matériaux et leurs diverses applications et ses importances.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons aux matériaux piézoélectriques, leur historique, notion, définition, types et applications.

Le troisième chapitre est consacré en premier lieu à la synthèse de matériaux piézoélectriques de formule générale $(1-x) \text{Pb} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})$ avec $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$. En deuxième lieu, nous présentons les différentes méthodes de caractérisation structurale, morphologique, montages et dispositifs de mesure et calcul des grandeurs caractérisent les propriétés physiques, diélectriques et piézo-électriques de nos échantillons.

Dans le quatrième chapitre nous présentons avec discussion les résultats obtenus de la caractérisation structurale, morphologique, diélectrique et électromécanique.

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

Références

- [1] J. Rosnay, « les matériaux intelligents », 278^{ème} conférence de l'Université de tous les savoirs (CNAM), France (2000).
- [2] A. Aydi, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$) » ,thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France (2005).
- [3] F. Giraud, « Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive », thèse de doctorat, université Lille 1, France (2002).
- [4] M. Bullo, « Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive », thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, suisse (2005).
- [5] W. S.Oates, « Fracture of ferroelectric materials», thèse de doctorat Ph.d., the academic faculty, Georgia institute of technology, Atlanta, USA (2004).
- [6] E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique», thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (2002).
- [7] S. Zhou, « Improving ultrasound transducer performance using FEA-assisted design and digitized waveform compensation techniques», thèse de doctorat, université de Virginia, USA(2006).

***P**remier chapitre :*

***M**atériaux intelligents*

I. Matériaux intelligents**I.1 Introduction**

Au début des années 80 est apparu comme un rêve de technologues le concept de matériaux et de systèmes aux propriétés évolutives dites "intelligents" ou "smart" capables de remplir au mieux leurs missions dans un environnement changeant. Il est nécessaire de développer des nouveaux matériaux susceptibles de remplir des fonctions de plus en plus complexes. Pour cela on a effectué des recherches sur les matériaux adaptatifs ou intelligents. Ces nouveaux matériaux ont des fonctions et des capacités spéciales par rapport aux matériaux traditionnels. Ce chapitre donne des informations générales sur les matériaux intelligents et leurs applications.

I.2 Définition des matériaux intelligents

Les matériaux intelligents existent depuis de nombreuses années et ils ont trouvé un grand nombre d'applications. L'utilisation des termes «intelligent» pour décrire les matériaux et systèmes est venue des États-Unis et a commencé dans les années 1980, malgré le fait que certains de ces matériaux dits intelligents avaient été autour depuis des décennies [1]. Les matériaux intelligents ont des capacités permettant tout d'abord de répondre aux stimuli et aux changements qui se produisent dans l'environnement, puis d'activer en conséquence leurs fonctions correspondantes. Les stimuli peuvent venir de l'intérieur ou de l'extérieur. Depuis ses débuts, la science des matériaux a évolué, de l'usage de matériaux structurels inertes à celui de matériaux fabriqués dans un but particulier, en passant par des matériaux actifs ou adaptatifs, pour en arriver aux matériaux intelligents qui ont des capacités de reconnaissance, de discrimination et de réaction plus précises. Pour avoir de telles capacités, les matériaux et les alliages nouveaux doivent répondre à plusieurs spécifications fondamentales [2].

Un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations). Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, par exemple sa forme et sa connectivité, sa viscoélasticité ou sa couleur en réponse à des excitations naturelles ou provoquées venant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau. Par exemple des variations de température, des contraintes mécaniques, de champs électriques ou magnétiques. Le matériau va donc adapter sa réponse, signaler une modification apparue dans l'environnement et dans certains cas, provoquer une action de correction. Il devient ainsi possible de détecter des faiblesses de

structures dans le revêtement d'un avion, des fissures apparaissant dans un bâtiment ou un barrage en béton, réduire les vibrations de pales d'hélicoptère, ou insérer dans les artères des filtres qui se déploieront pour réduire le risque de dispersion de caillots sanguins [3,4,5].

I.3 Structure intelligente

I.3.1 Définition

La structure intelligente est formée par l'assemblage de deux fonctions principales. Ces deux fonctions sont :

- * Le capteur
- * L'actionneur

I.3.2 Description des fonctions principales de la structure intelligente

I.3.2.1 Fonction capteur

La fonction capteur a pour rôle comme son nom l'indique de détecter, percevoir les variations des caractéristiques de la structure en ce qui concerne les facteurs extérieurs ou intérieurs, comme par exemple la variation de température, d'humidité, charge mécanique...etc. Dans ce dernier cas, cette fonction est fréquemment assurée par un dispositif piézoélectrique. L'exemple classique consiste à insérer le capteur piézo dans un matériau composite. Le capteur peut détecter une perturbation d'origine mécanique en générant une tension électrique qui peut être à la fois quantifiée et analysée [6,3].

I.3.2.2 Fonction mémoire et processeur

Ce mécanisme enregistre les signaux transmis par les capteurs. Les caractéristiques des informations perçues sont ensuite comparées avec les informations dites de référence, données acquises initialement sur la structure avant sa mise en service. Après examen des différentes données, ce mécanisme de données transmet alors aux actionneurs les meilleures actions à effectuer comme réponse. Typiquement cette fonction est assimilée à une forme d'intelligence artificielle exécutable capable de produire une sortie logique par exemple un courant ou même une impulsion électrique qui peut être amplifiée et utilisée pour activer l'actionneur [6,3].

I.3.2.3 Fonction actionneur

L'actionneur couplé avec le matériau produit une réponse correspondant à la décision envoyée par le processeur. Les actionneurs ont plusieurs réponses possibles suivant la nature des matériaux qui remplissent cette fonction. Ils peuvent par exemple soit délivrer une contrainte, une déformation (cas des AMF), soit modifier la température. Ainsi le but de ces actionneurs consiste à neutraliser les efforts des changements du milieu environnement.

Ces deux fonctions sont souvent assurées par des matériaux différents ce qui introduit la notion de matériau-système. Pour expliquer ce qu'est une structure intelligente, il semble important de préciser les différents types de structures existantes. Elles sont définies sous les formes suivantes [7]:

A/ Structure sensible

Elle comprend des capteurs ou senseurs susceptibles d'apporter au système des informations sur l'environnement ou elle-même et de les transmettre à son utilisateur.

B/ Structure adaptable

Elle comprend des actionneurs pouvant modifier leurs caractéristiques. Ainsi, la structure s'adaptera à l'environnement. Le but recherché est de combiner les deux afin d'augmenter les caractéristiques de la nouvelle structure.

C/ Structure adaptative

Le matériau est à la fois sensible et adaptable. Il réagit à un seul type de sollicitation suivant une loi de comportement bien définie. Ce type de réaction nécessite la présence d'un processeur assurant un lien entre la fonction capteur et la fonction actionneur.

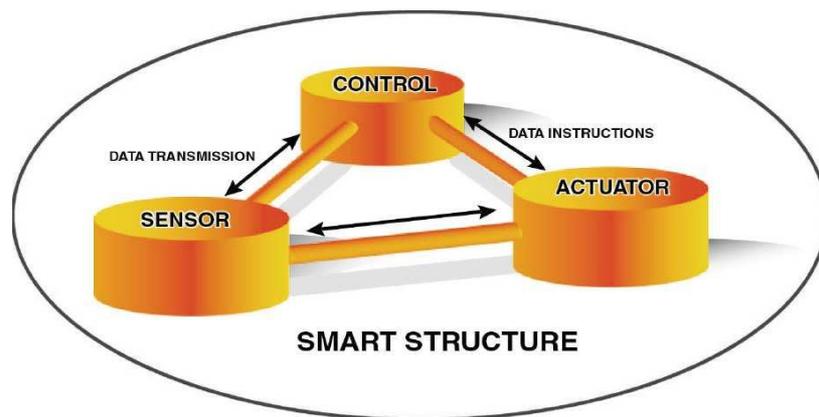


Figure I.1 éléments de base d'une structure intelligente [3].

La structure dite "intelligente" qui réagit à un ensemble de sollicitations en fonction de sensibilités qui lui seront propres. Elle aura, par exemple, la possibilité de choisir la réponse la mieux adaptée parmi un ensemble de solutions possibles si la structure du processeur le permet, d'où la notion d'intelligence. Un matériau réellement "intelligent" n'existe pas car il serait alors capable d'intuition créative devant une situation inattendue [6,3]. Classiquement les cinq types de matériaux suivants sont les constituants essentiels des matériaux systèmes et des structures "intelligentes" [7] :

- les fluides électro-rhéologiques
- les matériaux céramiques piézo-électriques
- les matériaux électrostrictifs et magnétostrictifs
- les fibres optiques
- les alliages à mémoire de forme.

Ces matériaux pourront jouer le rôle soit de senseur soit d'actionneur.

Si nous résumons sous forme d'un schéma les différents types de structures intelligentes, nous aurons : L'ensemble des définitions précédentes peut être résumé par la figure I.2, dans le cas des structures (intelligentes) [9] .

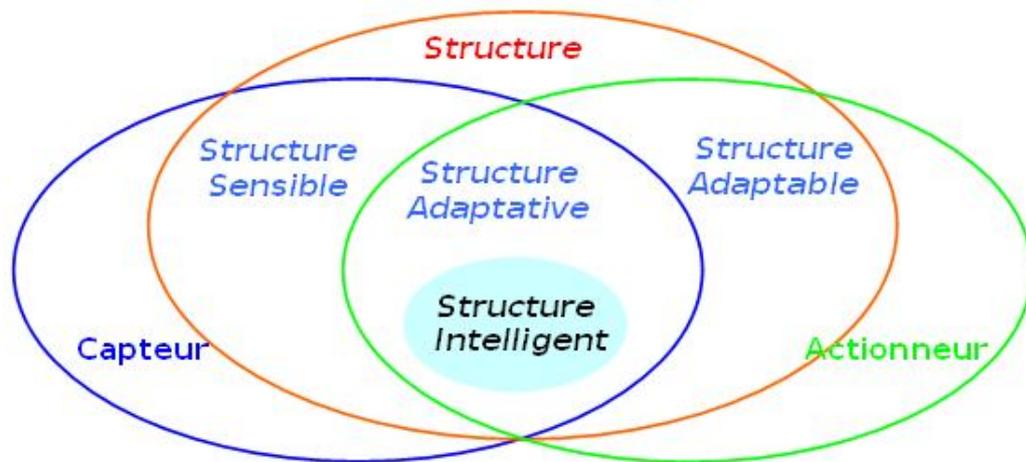


Figure I.2 Structures intelligentes [8, 9].

I.4 Quelques types des matériaux intelligents

Il existe actuellement plusieurs types de matériaux intelligents, notamment des senseurs à fibres optiques, des alliages à mémoire de forme, des fluides électrostrictifs et des piézo-céramiques [10].

I.4.1 Matériaux piézoélectriques

Parmi les matériaux intelligents existant, les matériaux piézoélectriques sont les plus utilisés pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il existe plusieurs types de matériaux dits piézoélectriques offrant des avantages différents. Par exemple, les piézo-céramiques offrent une grande rigidité structurelle ce qui leur donne un grand pouvoir actif tandis que la souplesse des films piézoélectriques leur donne une grande sensibilité [11]. Par ailleurs, ces matériaux peuvent interagir sur des fréquences allant d'Hertz à plusieurs kHz les rendant utiles pour une large gamme d'applications [10].

De plus, étant donné l'épaisseur relativement faible des matériaux piézoélectriques, une grande quantité de ces éléments peut être utilisée sans augmenter de façon significative le poids de la structure. Les matériaux piézoélectriques sont depuis longtemps utilisés comme capteur dans plusieurs applications industrielles telles que les turbomachines et l'amortissement des structures dynamiques simples [12]. Ces matériaux sont utilisés aussi pour contrôler la forme ou les vibrations des structures aérospatiales ou d'équipements automobiles et pour absorber les vibrations des raquettes de tennis [13,11]. Matériaux piézoélectriques génèrent une tension électrique lorsqu'ils subissent une contrainte ou inversement une tension peut générer une contrainte [14,15]. L'amplitude et la fréquence du signal sont directement liées à la déformation mécanique. Le matériau piézoélectrique le plus connu est le cristal quartz utilisé en horlogerie [16]. D'autres matériaux sont utilisés tels les céramiques piézoélectriques (applications acoustiques et ultrasons, d'amortissement de vibrations), les polymères piézoélectriques (capteur des ultrasons et applications médicales).

Une application d'avenir de ces matériaux et leur utilisation dans les ponts, les barrages et autres ouvrages dont les structures porteuses peuvent intégrer du (ciment intelligent) : un capteur piézoélectrique pourra détecter et analyser des défauts comme des fissures, trous et autres dégradations qui, en se constituant, génèrent des vibrations [17].

I.4.2 Alliages à mémoire de forme

Sont aussi très connus pour leurs propriétés thermomécaniques inhabituelles. Ces propriétés amenés à être classés parmi les matériaux intelligents. Ces alliages deviennent de plus en plus importants car il existe un vaste domaine d'applications technologiques potentielles comme par exemple : les microsystèmes (activateurs), la robotique, la mécanique, l'électrique, l'aérospatiale, le médical, l'orthodontie et d'autre. Malgré des débuts modestes, le champ d'action des AMF en tant qu'actionneur s'est progressivement élargi pour atteindre une véritable dimension technologique [18,19].

I.4.3 Matériaux magnétostrictifs

Les matériaux magnétostrictifs peuvent se déformer sous l'action d'un champ magnétique. La déformation est proportionnelle au carré de la puissance du champ appliqué. Ces matériaux vont être capables de s'adapter automatiquement à l'environnement en prenant des formes utiles en réaction à des sollicitations extérieures d'ordre acoustique, vibratoire, mécanique ou thermique. L'effet magnétostrictif est, en général, moins important que l'effet piézoélectrique [20,21].

I.4.4 Fluides électro-rhéologiques

Un fluide électro-rhéologique (ER) est constitué de fines particules dispersées dans un liquide diélectrique. Sous l'action d'un champ électrique, les particules s'attirent pour former des fibres reliant les électrodes parallèlement à la direction du champ électrique. Cette structuration entraîne une profonde modification des propriétés d'écoulement du fluide. Sous champ élevé, ses propriétés mécaniques s'apparentent à celle d'un gel solide. Cet état « solide » est caractérisé par la contrainte maximale qu'il peut supporter (sa valeur dépend du champ électrique) qui sert de critère de performance pour le fluide ER. Sous champ plus faible, la viscosité du fluide devienne variable. Ces fluides utilisés pour contrôler les propriétés mécaniques par l'application d'un signal électrique ouvrent des perspectives d'application dans le domaine des dispositifs électromécaniques « intelligents » (coupleurs, amortisseurs actifs, actionneurs...) [22].

I.4.5 Fibres optiques

La description la plus simple d'une fibre optique consiste à dire qu'il s'agit d'un fil qui permet de guider la lumière d'un point A vers un point B. Ce guidage a été étudié et décrit au cours du XIX^{ème} siècle, à partir des travaux sur la fontaine lumineuse de J.D. Colladon. lorsque la lumière se propage d'un milieu d'indice de réfraction optique n_1 vers un milieu d'indice n_2 tel que $n_1 > n_2$, elle est totalement réfléchi à l'interface si son angle d'incidence est supérieur à l'angle critique $i_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$. Grâce à ce phénomène, appelé Réflexion Totale Interne (RTI), la lumière est piégée dans le milieu d'indice n_1 et peut être guidée par réflexions successives aux interfaces. Ce guidage par différence d'indice est à la base du guidage dans une fibre optique. La structure d'une fibre optique est constituée d'une partie centrale (appelée cœur, d'indice de réfraction n_1) entourée d'une gaine optique ayant un indice de réfraction (n_2) inférieur à celui du cœur (figure I.3). Le cœur a un rôle prépondérant puisqu'il est le lieu de la propagation de la lumière. La gaine optique est entourée d'une gaine plastique constituée d'une résine à base de polymères renforçant les propriétés mécaniques de la fibre [23,24].

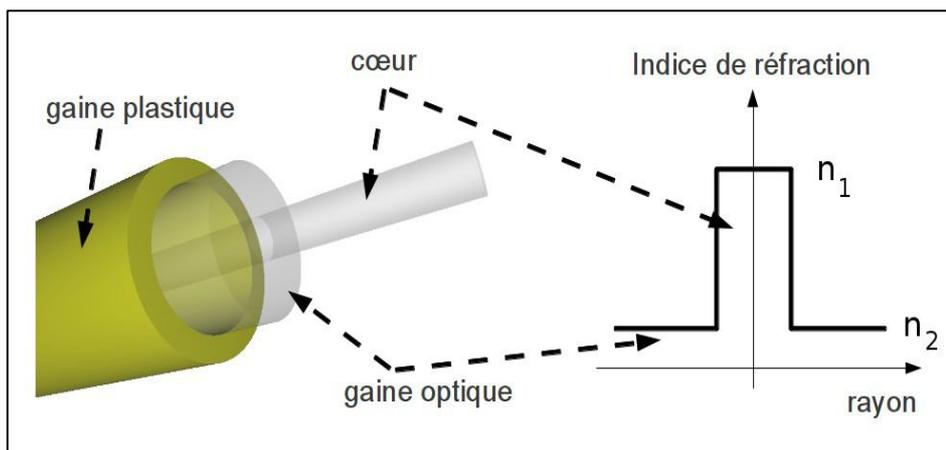


Figure I.3 structure d'une fibre optique et profil d'indice de réfraction type « saut d'indice » [24].

I.4.6 Polymères conducteurs

Un polymère conducteur électronique est une macromolécule conjuguée, c'est-à-dire qu'il est composé en principe d'une alternance de simple et de double liaison carbone-carbone tout au long de son squelette. De tels matériaux s'obtiennent dans la majorité des cas sous forme amorphe. Cette répétition structurale entraîne une structure de bande pouvant être décrite dans les mêmes termes que pour les semi-conducteurs inorganiques. Le terme dopage est aussi employé pour cette famille de composés organiques. En effet, alors qu'ils présentent une conductivité très faible ($10^{-15}/10^{-12}\text{S.cm}^{-1}$) à l'état neutre, le dopage permet d'atteindre des valeurs de conductivité proche de celle des meilleurs semi-conducteurs inorganiques (10^{-2} à 10^3 S.cm^{-1}). Le processus de dopage qui correspond à un changement d'état d'oxydation du PCE induit l'insertion d'ions venant assurer l'électro-neutralité. A cela vient s'ajouter une relaxation structurale des chaînes afin de minimiser les interactions électrostatiques [25].

I.5 Nouveaux matériaux intelligents

I.5.1 Introduction

Le contrôle actif des structures, plus particulièrement des cartes électroniques, peut être réalisé à partir de structures intelligentes intégrant des actionneurs et capteurs. Les matériaux de type intelligents sont utilisés pour la conception des structures actives. Depuis quelques années, différents matériaux semblent proposer une alternative aux céramiques classiques piézoélectriques : les matériaux électrostrictifs, les alliages à mémoire de forme ferromagnétiques, les monocristaux de structure pérovskite et les fibres piézoélectriques. Tous peuvent être utilisés dans le cas du contrôle actif de structures souples [26,27].

I.5.2 Matériaux électrostrictifs

Contrairement aux matériaux piézoélectriques, la loi de comportement des matériaux électrostrictifs entre la déformation et la polarisation, n'est pas linéaire mais proportionnelle au carré de la polarisation, la polarisation étant fonction du champ électrique appliqué. Ces matériaux présentent une meilleure précision et une réponse plus rapide que les actionneurs piézoélectriques. Mais les non linéarités induites par la loi de comportement et les phénomènes d'hystérésis inhérents aux matériaux les rendent plus délicats à employer pour le contrôle actif de vibrations. Legrain et Petitjean [28] ont présenté une étude sur les matériaux électrostrictifs. Ils ont testé en particulier la valeur du coefficient piézoélectrique dans des conditions de température, de fréquence et de tension différentes. La sensibilité aux différents paramètres semble pouvoir être contrôlée par l'intermédiaire de gains adaptatifs ou non linéaires sur l'asservissement. Hejun Du [29] a proposé une stratégie de contrôle des céramiques électrostrictives, basée sur la méthode de Newton avec un algorithme à gain variable pour augmenter les performances et la précision des actionneurs électrostrictifs. L'exploitation des matériaux électrostrictifs dans le cadre du contrôle actif des vibrations reste prospective.

I.5.3 Alliages à mémoire de forme ferromagnétiques

Les alliages à mémoire de forme ne sont pas adaptés au contrôle dynamique car leur modification d'état est souvent binaire sans contrôlabilité des états intermédiaires et leur bande passante est très limitée. En revanche, les alliages à mémoire de forme ferromagnétiques regroupant des propriétés de mémoire de forme et les caractéristiques des matériaux ferromagnétiques, peuvent être utilisés en contrôle actif depuis des années. Ils se distinguent par des caractéristiques en fréquence élevées, jusqu'à 2000 Hz. Leur principe repose sur un couplage magnéto-mécanique [26]. Marioni et O'Handley [30] ont proposé une étude des caractéristiques de l'effet de mémoire de forme ferromagnétique au sein du Ni-Mn-Ga. Ils soulignent la variation de champ magnétique induite par le changement de structure du matériau. Minoru Taya [31] a présenté un actionneur de couple basé sur des matériaux ferromagnétiques. Le couple maximal exercé est de 0.588N.m et l'angle de torsion maximum de 45°.

I.5.4 Monocristaux de structure pérovskite

Etudiés depuis quelques années, les monocristaux de structure pérovskite présentent des propriétés intéressantes en terme de couplage électromécanique. Le coefficient piézoélectrique latéral est de l'ordre de 2000pC/N (ce coefficient est de 700pC/N pour les meilleures céramiques PZT). Au niveau du facteur de couplage, le gain est de l'ordre de 3 par rapport aux céramiques piézoélectriques. En revanche, leur température de Curie est plus

faible, de l'ordre de 160°C. Ces nouveaux matériaux ne sont encore que très rarement exploités en raison de leur coût. Seung-Eek Park [32] a proposé en 2002 une étude sur les performances des monocristaux piézoélectriques dans le cadre d'applications en tant que capteurs, actionneurs ou comme transducteurs. Il souligne les propriétés extraordinaires de ces nouveaux matériaux mais aussi les difficultés liées à leur étude. Sebald [33] a proposé la réalisation d'un banc de production de monocristaux de bonne taille et de bonne qualité en terme de couplage. Cette étude confirme les propriétés supérieures des monocristaux dont l'exploitation dans des applications relatives à l'amortissement ou au contrôle des vibrations doit être envisagée à terme [26].

I.5.5 Fibres piézoélectriques

Possédant le même type de couplage que les céramiques, les fibres piézoélectriques sont développées depuis quelques années au sein des structures intelligentes. En revanche, c'est le coefficient piézoélectrique longitudinal qui est exploité à la place du coefficient transversal pour les céramiques piézoélectriques, ce qui se traduit par des facteurs de couplage électromécaniques supérieurs. Enab [34] a proposé une étude sur l'utilisation des fibres piézoélectriques dans le cadre du contrôle actif des vibrations et plus particulièrement en ce qui concerne la récupération d'énergie. L'utilisation de fibres piézoélectriques permet d'obtenir un meilleur couplage électromécanique, une meilleure résistance à l'endommagement et permet de s'affranchir du problème d'espace occupé par les patches piézoélectriques classiques. Leur utilisation semble donc intéressante dans le cadre du contrôle actif des vibrations[26].

I.5.6 Polymères piézoélectriques

En ce qui concerne les polymères, il y'a les polymères à base de fibres, caoutchouc, cheveux, laine et soie, et les polymères polyvinylidènes fluorides exploités pour leur transparence. Ces derniers possèdent une grande flexibilité qui les rend adaptables à des surfaces non planes, une résistance mécanique importante, une épaisseur possible très faible et des caractéristiques piézoélectriques équilibrées sur le film. Particulièrement utilisés en temps que capteurs, leur faible coefficient de couplage électromécanique les pénalise en temps qu'actionneurs. Matsumoto [35] a présenté une répartition de capteurs d'effort basée sur un film PVDF (fluorure de polyvinylidène). Preumont [36] a proposé une distribution de capteurs sous la forme d'un film PVDF, appliquée au contrôle des structures. Ces polymères sont utilisés pour évaluer les contraintes transmises dans le revêtement des sièges automobiles, méthode introduite par Dréant [37], et également comme capteurs dans les roulements de boîtes de vitesse [38].

I.6 Applications des matériaux intelligents et structure intelligentes

Dans la plupart de matériaux intelligents, les techniques d'évaluation de l'évolution des propriétés structurales se basent sur l'intégration de capteurs à l'intérieur ou en surface du matériau susceptible de se dégrader. Le développement de telles technologies est d'ores et déjà mis en œuvre dans des plusieurs secteurs comme [3,17,39,40,41,42]:

- Industrie aéronautique et aérospatiale (figure I.4)

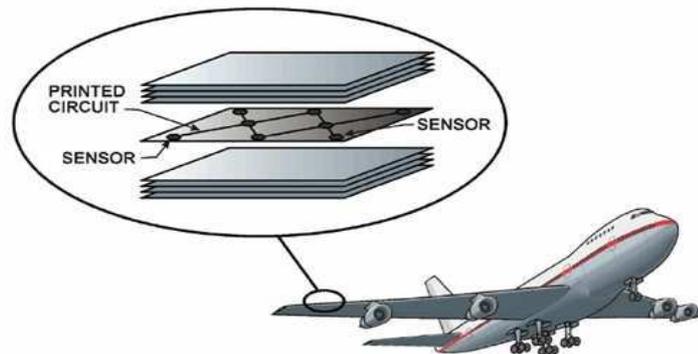


Figure I.4 : contrôle de santé des ailes d'avion par éléments piézoélectriques [40].

- sport de haute compétition (structure sensible utilisant des éléments piézoélectriques) (figure I.5).



Figure I.5 : pastilles piézoélectriques intégrées dans une chaussure [40]

- Méthode dite de l'implant piézo-électrique développée à l'INSA (institut national des sciences appliqués) de Lyon a pour but le contrôle in-situ de la polymérisation et de l'endommagement des composites. Cette méthode se base sur l'intégration d'un disque piézo-électrique de titanate zirconate de plomb (PZT) à l'intérieur d'un matériau composite avant sa mise en forme. La méthode consiste à suivre l'évolution de la vitesse et de l'atténuation des ondes ultrasonores se propageant dans la direction normale au capteur intégré, ces propriétés étant respectivement liées à la rigidité et à la viscosité du matériau composite. Dans le domaine de l'acoustique et de vibrations en général et les systèmes antibruit, destinés à éliminer des sons audibles comme des bruits de machines-outils aux postes de travail en milieu industriel, des bruits de moteurs ressentis en cabine par les passagers dans l'aviation civile ou encore des bruits de moteur et de chaussée à l'intérieur de l'habitacle d'un véhicule léger comme il est montré dans la figure suivante .

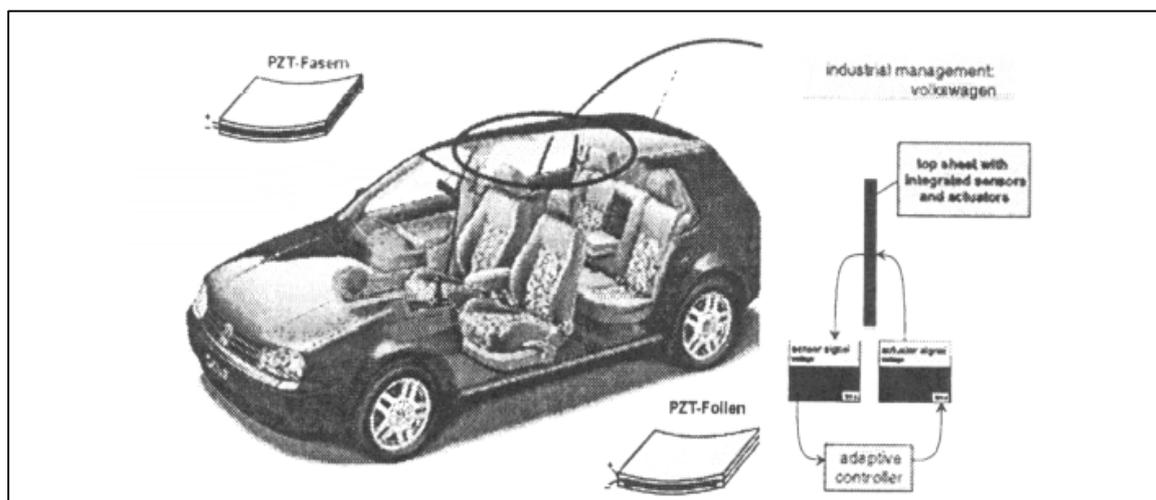


Figure I.6 : Garniture de plafond d'un véhicule individuel équipé de capteurs distribués [42].

- lunettes photochromiques : Un exemple simple de matériau adaptatif est celui des verres de lunettes photochromiques. Contenant des propriétés d'halogénure d'argent en présence d'ions cuivre, ces verres s'obscurcissent de manière réversible sous l'effet du rayonnement solaire.
- Des composants mécaniques capables de mesurer des déformations microscopiques : la maîtrise de la technologie des matériaux piézoélectriques a permis d'élaborer des composants mécaniques de très petite taille qui sont capables soit de mesurer des déformations microscopiques sur les surfaces des matériaux qui les portent, soit d'exercer des forces ou des contraintes importantes et contrôlable sur ces surfaces.

Simultanément, la miniaturisation des circuits électroniques dédiés à des tâches spécifiques de contrôler a ouvert la voie au développement des structures adaptatives. Dans ce type de structure, l'adaptation se fait généralement par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs micro-actionneurs dont la réponse appropriée à une sollicitation particulière est commandée par une boucle d'asservissement.

- Emballages connaissent également une petite révolution : que ce soit dans la pharmacie, les cosmétiques ou l'alimentaire ils pourront bientôt réagir au taux d'humidité et s'adapter en conséquence pour éviter les dégradations des produits, modifieront leur couleur pour filtrer la lumière ou serviront de barrières contre les microbes en ayant des fonctions intégrées de stérilisations et antioxydants...etc.

- Vêtements intelligents : Parmi les autres applications attendues des nouveaux matériaux on a beaucoup évoqué les (textiles intelligents) qui concernent une gamme étendue de vêtements allant du collant à la robe de soirée en passant par les tenues de sport et les uniformes militaires (figure I.7). S'apparentant de plus en plus à une nouvelle peau, les fibres textiles intelligentes s'adaptant aux conditions sensorielles et corporelles en libérant des microcapsules chimiques réagissant aux messages qu'envoient la lumière, la chaleur, le frottement. Ils peuvent alors spontanément modifier leur couleur, leurs propriétés thermiques, diffuser des odeurs, former des barrières anti-pollution ou antibactériens, produire des effets de massages et pourquoi pas, de relaxation pour guérison...etc. Grâce aux micro-capteurs qui se trouvent dans les tissus, un médecin peut alors suivre les paramètres biologiques de son patient lors de son jogging, les entraîneurs mesurer les performances des sportifs, un fabricant de vêtements suivre l'évolution de ses stocks et fidéliser sa clientèle en repérant ses habitudes d'achat etc. En matière militaire l'intérêt de tels matériaux capables de se modifier au contact de leur environnement, ce qui facilite grandement les techniques de camouflage.

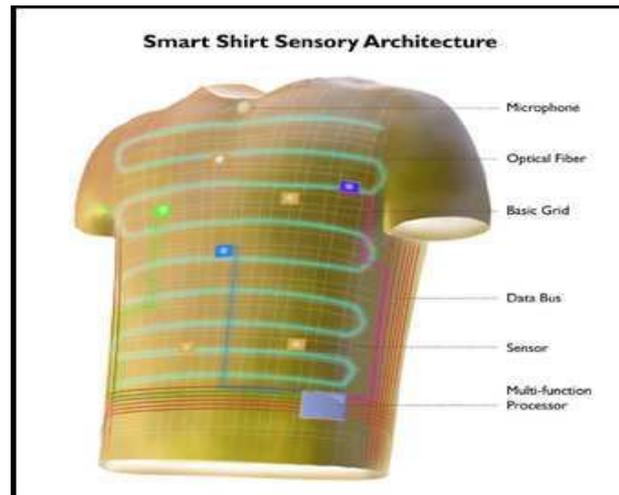


Figure I.7 : Teeshirt intelligent [17].

I.7 Autres Applications des matériaux intelligents

On utilise les matériaux piézo-électriques du type BaTiO_3 pour la fabrication des cellules de lecture des tourne-disques, les accéléromètres et les capteurs et émetteurs d'ultrasons. D'autres applications sont les transducteurs pour fibres électromécaniques ou pour lignes à retard, claviers à touches, filtres à ondes de surface, capteurs de forces ou de déplacement, moteurs piézoélectriques, buzzers, microphones. Le quartz étant piézo-électrique, il est utilisé pour les filtres et les oscillateurs comme dans le cas des montres et des horloges d'ordinateur. Les transducteurs ultrasonores de détection sous-marine ou de contrôle non destructif utilisent les PZT (composés appartenant au système $\text{PbO ZrO}_2\text{-TiO}_2$) pour transformer des oscillations électriques en vibrations mécaniques. Inversement les allume-gaz produisent une étincelle quand ils sont déformés. Les mini-allumeurs de Norton permettent un allumage plus rapide et consomment encore moins d'énergie [43].

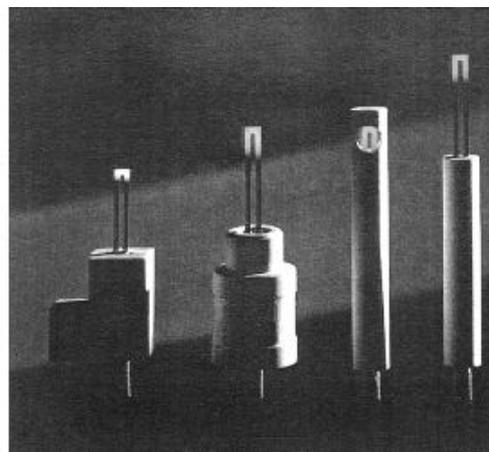


Figure. I.8 : Mini-allumeurs (Norton) [43]

* Dans le domaine médical : des céramiques pour l'élaboration de prothèses osseuses : les prothèses de hanche les plus répandues sont les prothèses avec une tête en alliage de titane ou chrome-cobalt montée sur une tige fémorale en titane. Ce système s'articule dans une cupule en polyéthylène fixée sur la hanche. Des débris de polyéthylène apparaissent à cause du frottement tête-cupule. Ceci provoque une ostéolyse fémorale et limite la durée de vie de la prothèse. L'usure du polyéthylène peut atteindre quelques millimètres en une dizaine d'années. Les têtes métalliques sont donc, de plus en plus, remplacées par de l'alumine ou de la zircone. Ces céramiques étant dures et très rigides, elles peuvent plus facilement être polies [43]. Certains produits ont une rugosité ne dépassant pas cinq nanomètres.



Figure I.9 Prothèse de hanche [43].

* Micro pince : Dans le domaine de micro objets on utilise les matériaux piézoélectriques pour bénéficier de la propriété d'expansion et de contraction de ces matériaux dans micro industrie, par exemple le micro pince.

Malheureusement l'ensemble des techniques classiques utilisées actuellement sont très coûteuses et pose beaucoup de problèmes de point de vue précision pendant la prise, maintien et la dépose des objets sélectionnés. De plus, les efforts appliqués pendant le serrage des microcomposants engendrent par fois des déformations d'objets à porter ou les faire tomber facilement pendant le déplacement d'un point à l'autre. Il est donc impératif de trouver de nouveaux systèmes de production associant productivité, précision et flexibilité. Il s'agit des micros systèmes de production composés de deux poutres piézoélectriques dimorphe. Les micros systèmes vont prendre en compte les caractéristiques du micro monde afin de réaliser efficacement les différentes opérations telles que la micromanipulation. Elles doivent également être organisées pour permettre une bonne productivité, principalement dans le contexte de petite et moyenne séries. Cette approche consiste en la fabrication et la commande d'un doigt de pince (poutre, baguette...) pouvant se déplacer en flexion ou en mouvement latéral. Dès lors, un micromanipulateur peut être réalisé en utilisant deux doigts ou plus [44].

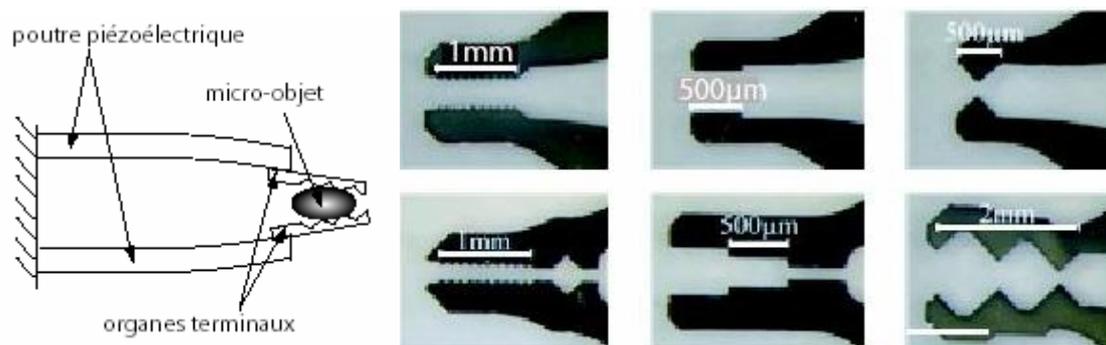


Figure I.10 : exemples de micro pinces [44].

Références

- [1] « smart materials », The Institute of Materials, Minerals and Mining, SAS newsletter, Vol. 27, London (2007), [en ligne], disponible sur le site: www.iom3.org/fileproxy/348306
- [2] G. Akhras, « des matériaux intelligents et des systèmes intelligents pour l'avenir », revue militaire canadienne, Vol. 1 N° 3, (2000).
- [3] M. L. Sahli, « Modélisation et contrôle de santé des matériaux composites hybrides à propriétés adaptables : matériaux intelligents, sous l'effet des efforts extérieurs », thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie (2009).
- [4] Y. K. Choi et M. Salvia, « Processing and modelling of adaptive glass/epoxy laminates with embedded shape memory alloy wires », Tenth international conference on adaptive structures and technologies, France (1999).
- [5] K. Escher et E. Hornbogen, « Aspects of two-way shape memory in NiTi-Silicon composite materials », Journal de physique IV, Vol. 1 (1991).
- [6] J. Y. Park, Y. J. Yee, H. J. Nam et J. U. Bu, "Micromachined RF MEMS tunable capacitors using piezoelectric actuators", Electrical and Electronics Engineers International MTT-S, Phoenix, AZ, U.S.A. (2001).
- [7] R. Davidson, « Smart composites-fact or fiction? » 5th European conference on composite materials, Bordeaux, France (1992).
- [8] P. F. Gobin et J. Odorico, « Matériaux intelligents » Lettres des programmes interdisciplinaires de recherche du centre national de recherche scientifique CNRS, PIRMAT, France (1991).
- [9] R. M. Measures, « Fiber optic sensor for composite smart structures », Composites engineering, Vol.3 (1993).
- [10] R. B. Williams et D. J. Inman, « An overview of composite actuators with piezoceramic fiber », [en ligne], disponible sur le site: www.smart-material.com
- [11] R. B. Williams, « Nonlinear Mechanical and Activation Characterization of Piezoceramic Fiber Composites », thèse de doctorat Ph.D., Institut polytechnique et Université d'État de Virginie, U.S.A. (2004).
- [12] E. F. Crawley et J. Luis, « Use of piezoelectric actuators as elements of intelligent structures », American Institute of Aeronautics and Astronautics journal (AIAA), Vol. 25 (1987).

- [13] K. Chandrashekhara et R. Tenneti, «Thermally induced vibration suppression of laminated plates with piezoelectric sensor and actuator », *Smart Materials and Structures*, Vol. 4 (1995).
- [14] L. Burianoval, M. Sulc et M. Prokopova, « Determination of the piezoelectric coefficient d_{ij} of PZT ceramics and composites by laser interferometry », *Journal of European ceramic society*, Vol. 21 (2001).
- [15] B. Guiffard, « Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT flurire », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2000).
- [16] Y. Haddab, « Conception et réalisation d'un système de micromanipulation contrôlé en effort et en position pour la manipulation d'objets de taille micrométrique », Thèse de doctorat, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée CNRS, Université de Nice – Sophia Antipolis, France (2000).
- [17] H. Janocha, D. J. Jendritza et P. Scheer, « Smart actuators with piezoelectric materials », *Proceedings of the 3rd ICIM/ECSSM*, Lyon, France (1996).
- [18] A. K. Otsuk, « Introduction to the R phase transformation, engineering aspects of shape memory alloys », Butterworth-Heinemann, London (1990).
- [19] E. Patoor et M. Berveiller, « Technologie des alliages à mémoire de forme comportement mécanique et mise en œuvre », *Hermes Science Publishing* (1994).
- [20] B. Augustyniak et M. J. Chmielewski, « Multiparameter magnetomechanical NDE », *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 36, N° 5 (2000).
- [21] D. W. Shin, J. Degauque et B. Astie, « Influence of the rolling direction on magnetomechanical damping and mechanical Barkhausen noise of non-oriented Fe-3% Si alloy », *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 215, N° 16 (2000).
- [22] J. N. Foulc, A. Frédéric et O. Tillement, 17^{ème} Congrès Français de Mécanique, Communication, Troyes, France (2005).
- [23] J. Hecht, « City of light », Oxford University Press, U.S.A. (1999).
- [24] W. Blanc, « Contribution au développement de fibres optiques à base de silice dopée aux ions de terres rares », Habilitation à diriger des recherches, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée CNRS, Université de Nice – Sophia Antipolis (2012).

- [25] A. Khaldi , « Intégration d'actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques pour des applications aux microsystèmes », thèse de doctorat, université de valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, France (2012).
- [26] B. Chomette, « Contrôles modaux actif, semi-adaptatif et semi-actif de structures intelligentes embarquées Application aux cartes électroniques », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (2008).
- [27] S. Hurlebaus et L. Gaul, «Smart structure dynamics», *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 20, n°2 (2006).
- [28] I. Legrain et B. Petitjean , « Evaluation de céramiques électrostrictives en vue d'une utilisation en tant qu'actionneur dans le domaine du contrôle actif », 4^{ème} colloque du GDR Vibroacoustique, Nevers, France (1998).
- [29] D. Hejun, H. Min, X. Jin et F. L. Shih, «Control of an electrostrictive actuator using Newton's method», *Precision Engineering* , vol. 29, n°3(2005).
- [30] M. A. Marioni et R.C. OHandley et S.M. Allen, «The ferromagnetic shape-memory effect in Ni-Mn-Ga», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290 (2005).
- [31] M. Taya, J. K. Lee, M. Kusaka, T. Wada et V. Cheng, «Design of torque actuator based on ferromagnetic shape memory alloy composite», *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* , vol. 5390, (2004).
- [32] S. E. Eagle et P. Wesley, «High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues», *Current opinion in solid state and materials science* , vol. 6, n°1(2002).
- [33] G. Sebald, « Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique : croissance, modélisation et caractérisation. », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliqués (INSA) de Lyon, France (2004).
- [34] T. Enab, M. Lagache, J. Pastor et Y. Vigier, « Prévion des performances d'une structure à inserts composites piézoélectriques », 16^{ème} congrès français de mécanique, université de Nice, France (2003).
- [35] E. Matsumoto, S. Biwa, K. Katsumi, Y. Omoto, K. Iguchi et T. Shibata, «Surface strain sensing with polymer piezoelectric film», *Independent Nondestructive Testing and Evaluation International*, vol. 37, n°1 (2004).
- [36] De Man, P., Loix, N., Henriouille K., Preumont, A., Francois, A., « Distributed sensors with piezoelectric films in design of spatial filters for structural control», *Journal of Sound and Vibration* , 2005, vol. 282, n°3-5, p. 701-712.
- [37] E. Dréant, L. Schacher, F. Bauer et D. Addolphe, « Essais d'emploi d'un capteur polymère piézoélectrique en vue d'évaluer les contraintes transmises dans le revêtement des

- sièges automobiles », XVII^e Congrès Français de mécanique, Troyes, France (2005).
- [38] K. Yakhou, «Validation expérimentale d'un modèle dynamique global de boîte de vitesse automobile», thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (1999).
- [39] J. W. Ayres, F. Lalande, Z. Chaundry et C.A. Rogers, «Qualitative impedance based health monitoring of civil infrastructures », *Smart Material Structure*, Vol. 7(1998).
- [40] N. S. Shenck et J. A. Paradiso, «Energy scavenging with shoe-mounted Piezoelectrics », *Electrical and Electronics Engineers micro*, Vol. 21(2001).
- [41] Y.K. Kang, M.H. Kim, H.C. Park, W. Hwang et K.S. Han, « Multi-modal vibration control of laminated plates using piezoceramic materials », *Proceedings of the 3rd ICIM/ECSSM*, Lyon, France (1996).
- [42] H. Hanselka, «Smart structure applications in mechanical engineering based on PZT fibers and patches », *Proceedings of the 10th International Conference on Adaptative Structures and Technologies (ICAST 99)*, Paris, France (1999).
- [43] «Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes », *Rapport de centre d'animation régional en matériaux avancés*, France (1999).
- [44] Y. Y. Yuan, «Vibration of Elastic Plate: Linear and Nonlinear Dynamical Modeling of Sandwiches laminated composites, and piezoelectric layers», *Springer-Verlag*, New-York, U.S.A.(1996).

***D**euxième chapitre :*

***M**atériaux*

***P**iézoélectriques*

II. Matériaux piézoélectriques

II.1 Introduction

Ce chapitre comporte une synthèse bibliographique portant sur des notions théoriques fondamentales des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et leurs propriétés et caractéristiques générales, en outre un bref aperçu est donné sur l'influence des dopants sur les propriétés de ces matériaux et quelques résultats de recherches concernant les céramiques de type PZT, PLZT avec l'effet de quelques dopants.

II.2 Piézoélectricité

II.2.1 Généralités

L'observation qualitative du phénomène piézoélectrique a été effectuée par un minéralogiste français, l'Abbé R. Haüy en 1817. Cependant, c'est aux frères Pierre et Jacques Curie que l'on attribue la découverte expérimentale de l'effet direct de la piézoélectricité en 1880. Ils travaillaient initialement sur la relation entre structure cristalline et pyroélectricité, qui traduit le couplage entre effets thermiques et électriques. De même, l'effet piézoélectrique traduit le couplage entre les effets mécaniques et électriques. Les frères Curie observèrent l'effet piézoélectrique direct dans un grand nombre de cristaux tels que le quartz, la tourmaline et le sel de Rochelle [1]. A partir d'une étude systématique des propriétés de ces cristaux, ils énoncèrent des lois. L'existence de l'effet inverse fut suggérée par Lippmann et vérifiée par les frères Curie en 1881. Piézo signifie en Grec serrer ou presser. Certains matériaux ont la propriété de se polariser sous l'effet d'une contrainte mécanique : c'est l'effet piézoélectrique direct. Cette polarisation P est proportionnelle à la contrainte F comme elle change de signe avec elle. L'effet piézoélectrique est réversible : ces mêmes matériaux se déforment sous l'effet d'une polarisation électrique, résultant de l'application d'un champ électrique : effet inverse (figure II.1) [1].

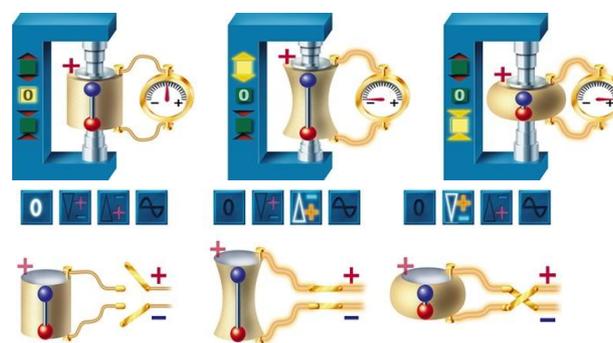


Figure II.1 : Illustration de l'effet piézoélectrique direct et inverse [1].

L'effet piézoélectrique ne peut s'observer que dans certains corps non-conducteurs, possédant une anisotropie cristalline. Ainsi, le déplacement des charges a lieu dans une direction privilégiée sous les efforts de traction ou de compression. Cet axe de polarisation résulte de la création de dipôles à l'échelle cristalline, par séparation du barycentre des charges positives et négatives, sous l'effet de la déformation (figure II.2).

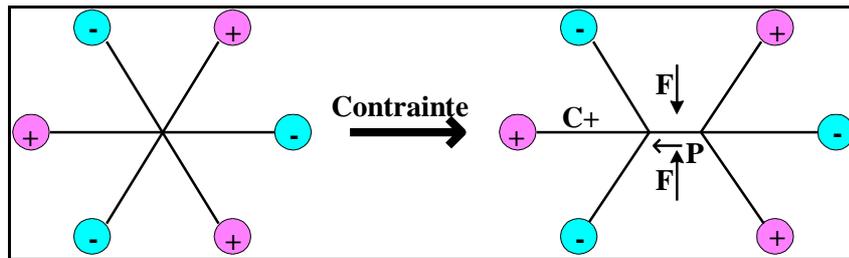


Figure II.2 Représentation schématique de la polarisation à l'échelle cristalline [1].

En réalité, les grandeurs mécaniques, électriques et thermiques sont thermodynamiquement couplées. Cependant, l'augmentation de la température tend à détruire l'alignement des dipôles élémentaires avec l'axe de la polarisation. À la température connue sous le nom de la température de Curie, il n'existe plus de moment diélectrique macroscopique. Cependant, quelques matériaux piézoélectriques ne présentent pas ce phénomène (exemple : la langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_4$) [1].

II.2.2 Historique des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques

L'histoire de matériaux ferroélectriques et piézoélectriques est rassemblée dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Événements notables dans l'histoire de matériaux ferroélectriques et piézoélectriques [2]

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 ferroélectricité est proposée comme propriété de solide.
1921	La ferroélectricité découverte dans le sel de Rochelle.
1935	La ferroélectricité 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 ₂ O 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 frottement 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 Ba ₂ TiOSi ₂ O ₇
1999	nouveau matériau ferroélectrique K ₂ (NbO) ₂ Si ₄ 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: Me ₂ Nb ₄ 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 BaTiO ₃ /BaTiO ₃ .
2012	La première colonne du cristal liquide ferroélectrique.

II.2.3 Origine cristallographique de la piézoélectricité

Parmi les 32 réseaux de Bravais, certains cristaux possèdent un couplage entre propriétés électriques et mécaniques au niveau de la maille cristalline. Ce phénomène s'explique par le fait que la structure possède ou non un centre de symétrie. En effet, un effort de compression ou de cisaillement déforme chaque maille du réseau cristallin, dissociant le barycentre des charges positives de celui des charges négatives et formant ainsi un dipôle électrique. Parmi les cristaux piézoélectriques, dix classes possèdent une polarisation spontanée (en l'absence de champ électrique). Enfin, les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous groupe de matériaux pyroélectriques possédant un moment dipolaire, même en absence de champ électrique extérieur, orienté suivant un axe mobile [1-3].

II.2.4 Symétrie et piézoélectricité

L'effet piézoélectrique direct traduit l'aptitude de quelques matériaux à se polariser sous l'application d'un effort mécanique, la charge électrique apparaissant à leur surface est alors proportionnelle à la contrainte exercée. Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire qu'il est possible d'obtenir pour ces mêmes matériaux des déformations lorsqu'on les soumet à un champ électrique : c'est l'effet inverse.

Pour qu'un corps soit piézoélectrique, il faut qu'il soit non centro-symétrique, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives doivent être différents dans la maille. Ainsi, seuls les cristaux ne présentant pas de centre de symétrie possèdent des caractéristiques piézoélectriques. Ceci est illustré dans les figures II.3 et II.4.

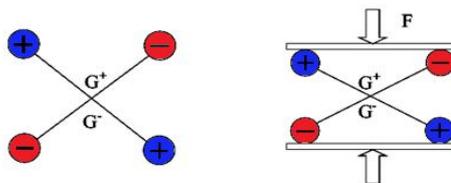


Figure II.3: Cristal possédant un centre de symétrie [4].

Dans ce cas (figure II.3), l'application d'une contrainte mécanique, si elle engendre une déformation du matériau, n'induit pas de déplacement des barycentres positif et négatif (G^+ et G^-), si bien qu'aucune polarisation n'apparaît.

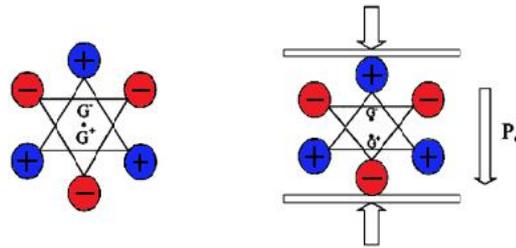


Figure II.4: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le barycentre des charges Déplace, créant une polarisation P_0 [4].

Pour ce cristal (figure II.4), la déformation entraîne un déplacement des barycentres, et une polarisation électrique P_0 apparaît. [4]

Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent ces caractéristiques (non Centrosymétrique) et 20 classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température [5].

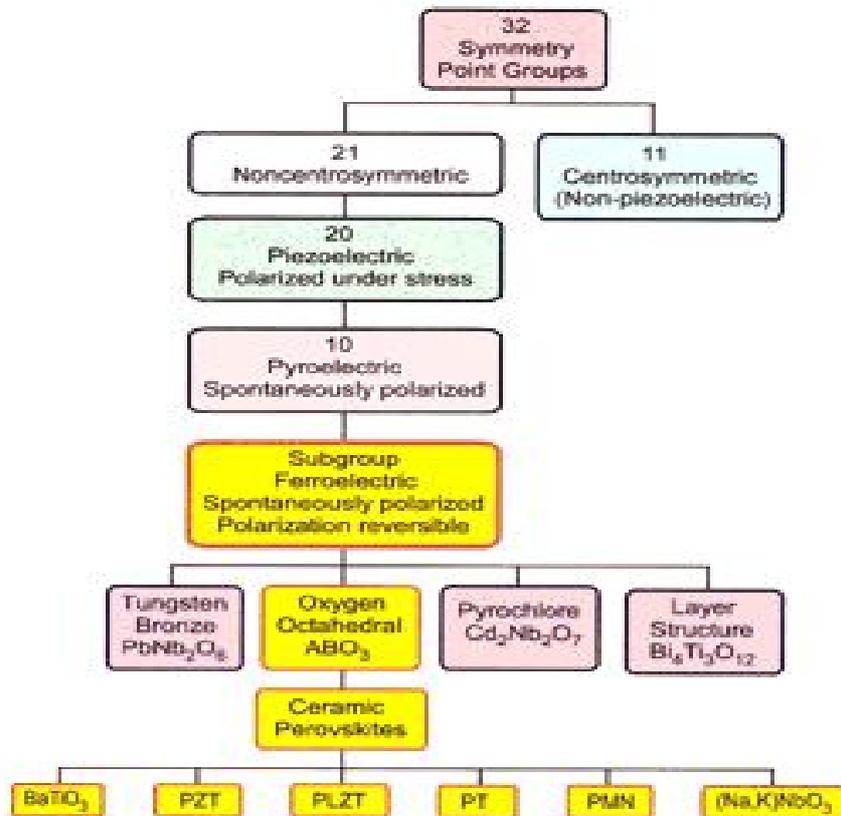


Figure II.5 : Organigramme des classes cristallines [5]

I1.3 Propriétés de la piézoélectricité

Les propriétés des matériaux piézoélectriques dépendent principalement de la structure cristalline.

I1.3.1 Équations constitutives de la piézoélectricité

Les milieux piézoélectriques sont anisotropes par définition. Afin d'étudier leurs propriétés, il est nécessaire d'en définir précisément les orientations cristallines. On choisit en général l'axe (Oz) suivant la direction du champ de polarisation. Les axes (Ox), (Oy) et (Oz) forment un trièdre direct permettant l'existence des six mouvements habituels (trois translations et trois rotations). L_x désigne la dimension selon l'axe (Ox) de l'échantillon piézoélectrique et sa section orthogonale est présentée par la surface notée $A_x = L_y L_z$. Dans le cadre thermodynamique, l'évolution d'un système piézoélectrique est décrite par l'évolution de quatre variables conjuguées. Les équations constitutives de la piézoélectricité traduisent un phénomène linéaire et réversible en reliant une variable mécanique (six composantes de la tenseur déformation S et six composantes du tenseur contrainte T) à une variable électrique (vecteur des composantes du déplacement électrique D ou vecteur des composantes du champ électrique E) [6-8]. Les équations statiques de la piézoélectricité sont présentées dans le tableau (II.2), où t indique la transposée de la matrice considérée, D est l'induction électrique en fonction du champ E et de la polarisation P , c'est à dire : $D = \epsilon_0 E + P$, avec $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ représente la permittivité à vide [9].

Tableau II.2 : Équations de la piézoélectricité [9]

	T	S
E	$S = S^E \cdot T + d^t \cdot E$ $D = \epsilon^T \cdot E + d \cdot T$	$T = C^E \cdot S + e^t \cdot E$ $D = e \cdot S + \epsilon^s \cdot E$
D	$S = S^D \cdot T + g^t \cdot D$ $E = -g \cdot T + \beta^t \cdot D$	$T = C^D \cdot S - h^t \cdot D$ $E = -h \cdot S + \beta^s \cdot D$

Tableau II.3 : Grandeurs des équations d'état de la piézoélectricité [9]

T	N/m ²	Contrainte mécanique (dimensions : 6 × 1)
S	m/m	Déformation relative (dimensions : 6 × 1)
t	m ² /N	Compliance élastique (dimensions : 6 × 6)
s	N/m ²	Raideur élastique (dimensions : 6 × 6)
Termes mécaniques (notation de Voigt)		
Termes piézoélectriques		
d	C/N ou m/V	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant (dimensions : 3 × 6)
e	C/m ² ou N/V.m	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant (dimensions : 3 × 6)
g	C/N ou m/V	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction constante ou nulle (dimensions : 3 × 6)
h	V/m ou N/C	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle (dimensions : 3 × 6)
Termes électriques		
E	V/m	Champ électrique (dimensions : 3 × 1)
D	C/m ²	Déplacement ou induction électrique (dimensions : 3 × 1)
ε	F/m	Permittivité diélectrique absolue (dimensions : 3 × 3)
β	m/F	Constante d'imperméabilité diélectrique (dimensions : 3 × 3)
E	V/m	Champ électrique (dimensions : 3 × 1)

Les éléments de symétrie des classes cristallines permettent de simplifier l'écriture des matrices des différents tenseurs.

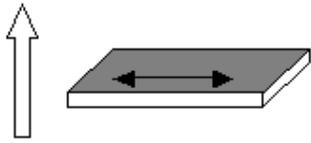
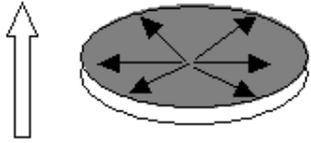
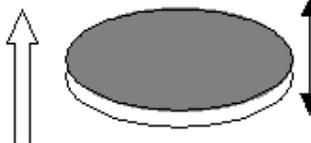
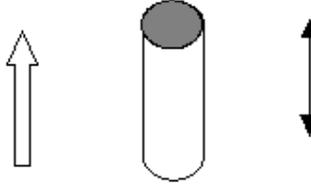
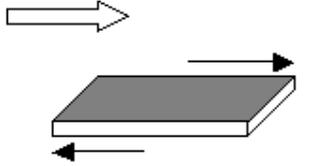
II.3.2 Coefficients caractéristiques de la piézoélectricité

II.3.2.1 Modes de déformation d'un échantillon piézoélectrique

On distingue trois modes de déformation d'un barreau piézoélectrique : 33 (mode longitudinal), 31 (mode transversal) et 15 (mode de cisaillement) (tableau II.4). Ces modes correspondent à des échantillons de dimensions particulières. Dans le cas d'un disque mince, on parle du mode épaisseur (le champ \vec{E} de même direction que l'épaisseur) plutôt que du mode longitudinal. De même, le mode radial doit être distingué du mode transversal. Jusqu'ici, seuls quelques modes sont définis parmi les modes distingués par Ikeda [7], selon les dimensions de l'échantillon et la direction du champ électrique appliqué \vec{E} par rapport à la polarisation.

A partir d'un choix convenable de ces grandeurs, un mode de déformation particulier peut être privilégié. Cette classification n'est pas purement formelle : le mode de déformation détermine le couple de variables parmi les quatre possibles (T, E – S, E – T, D et S, D). Ce choix s'effectue à partir des conditions aux limites électriques et mécaniques. Un seul des quatre jeux d'équations (tableau II.2) régit le fonctionnement du système piézoélectrique. Ce jeu d'équations fait apparaître trois coefficients électromécaniques qui constituent les coefficients de référence. Leurs valeurs sont fournies par le fabricant. Les neuf autres coefficients doivent être calculés à partir des trois premiers [10]. Afin d'éviter les confusions, les coefficients définis par le fabricant sont désignés par « coefficients intrinsèques » et les coefficients calculés par « coefficients effectifs ».

Tableau II.4 : Principaux modes de déformation selon les dimensions et la direction de la polarisation [1].

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

II.3.2.2 Coefficient de couplage électromécanique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques

réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique de la Figure (II.6) [11].

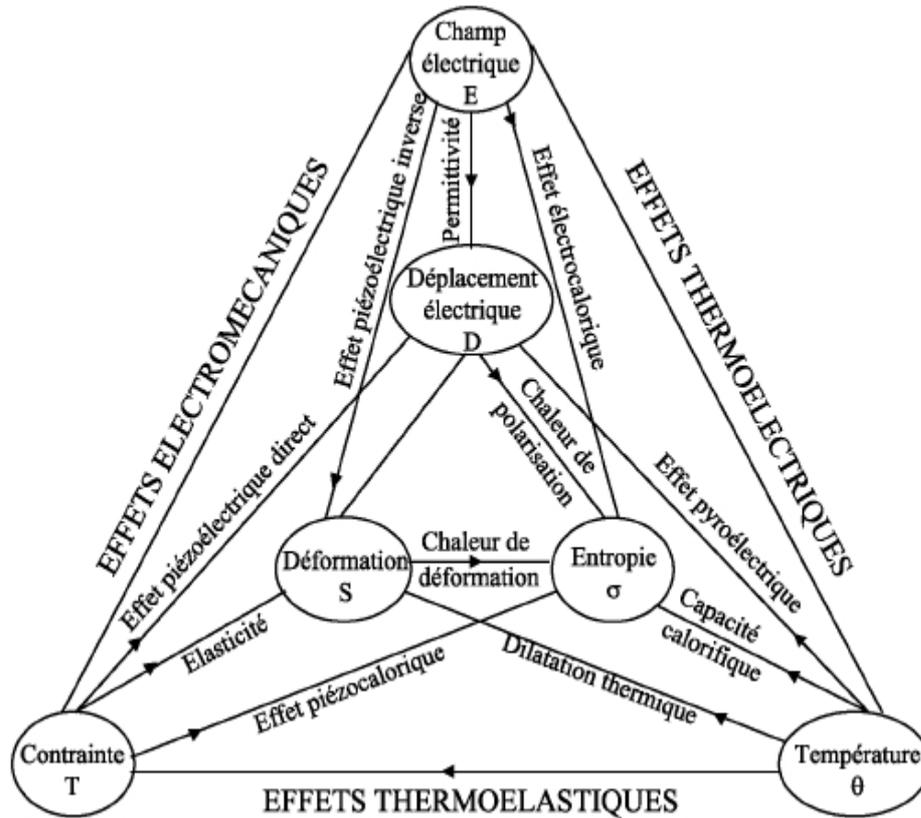


Figure II. 6 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal [11].

Plusieurs coefficients faisant intervenir des grandeurs mécaniques, électriques, énergétiques et acoustiques sont nécessaires pour décrire tous les aspects de fonctionnement d'un élément piézoélectrique. Il semble donc naturel d'introduire un coefficient de couplage afin de traduire l'efficacité de la conversion mécano électrique. Sachant qu'un matériau piézoélectrique se polarise sous l'effet d'une contrainte mécanique, cette énergie mécanique apportée se répartit en énergie mécanique stockée dans le matériau déformé et en énergie électrique stockée sous forme de charges. Le facteur de couplage électromécanique k est défini comme la racine carrée du rapport entre l'énergie électrique stockée et l'énergie mécanique fournie pendant un cycle.

$$k = \sqrt{\frac{\text{énergie électrique stockée}}{\text{énergie mécanique apportée}}} \quad (\text{Eq II. 1})$$

Suivant le mode de fonctionnement et la géométrie du transducteur, selon le tableau (II.4) on distingue: k_{33} pour un barreau piézoélectrique fonctionnant en compression/traction longitudinale, k_{15} pour un barreau piézoélectrique fonctionnant en cisaillement et k_p pour un disque fin en mode polaire. Généralement, les coefficients de couplage se classent de la manière suivante [12]:

$$k_{33} > k_p > k_{15} > k_t > k_{31} \quad (\text{Eq II.2})$$

Le coefficient de couplage intrinsèque est défini pour certaines géométries de transducteurs par la norme ANSI/IEEE. Il permet de comparer les propriétés des matériaux, pour chaque mode de déformation. Les cycles mécanique et électrique considérés sont parcourus en régime quasi-statique et permettent le calcul du facteur de couplage k en fonction des constantes électromécaniques intrinsèques du matériau. Le facteur de couplage k peut atteindre la valeur de 0,7 dans le cas des céramiques piézoélectriques actuelles, mais reste toujours dépendant du mode de déformation. Dans le cas d'un fonctionnement en régime dynamique, le coefficient de couplage effectif k_e est calculé à partir des fréquences de résonance et d'anti-résonance, sachant que ce paramètre est toujours supérieur à k [13].

II.3.2.3 Calcul du coefficient de couplage intrinsèque en mode 33

Calculons le coefficient de couplage intrinsèque d'un barreau piézoélectrique fonctionnant en mode longitudinal. Pour cela, considérons les cycles de référence présentés en Figure (II.7), au cours desquels le barreau est successivement comprimé et relâché. La variation de T (et non S) est choisie en tenant compte de la différence fondamentale entre les grandeurs intensives (T et E) et extensives (S et D). Les grandeurs intensives sont commandables par une action extérieure, tandis que les grandeurs extensives sont caractéristiques de l'état physique du système et ne peuvent pas être commandées directement. Cependant, il est possible d'imposer la condition $D = 0$, correspondant au circuit ouvert. De même, $E = 0$ est la condition de court-circuit [1].

D'après la figure (II.7), on a trois étapes distinctes [1]:

- **Étape 1 (OA)** : on applique progressivement une contrainte (valeur finale T_A) au barreau court-circuité ($E = 0$). d'après le tableau (II.2) la déformation relative croît jusqu'à la valeur $S_A = S_{33}^E \cdot T_A$. L'induction croît jusqu'à la valeur $D_A = d_{33} \cdot T_A$.
- **Étape 2 (AB)** : en A, on ouvre le circuit, donc D est constant au cours de cette phase. De A à B, on supprime progressivement la contrainte. Simultanément, la déformation diminue selon

la loi $S_3 = S_{33}^D \cdot T_3$ et un champ $E_3 = g_{33} \cdot T_3$ apparaît. À la fin de cette étape, il reste une déformation résiduelle, ce qui nécessite une troisième étape.

- **Étape 3 (BO)** : une charge résistive est connectée au barreau, qui se décharge complètement, et revient à sa taille initiale. À partir de la figure (II.7), les différentes énergies volumiques peuvent être exprimées en fonction des grandeurs électromécaniques et de la contrainte T_A appliquée suivant l'axe 3.

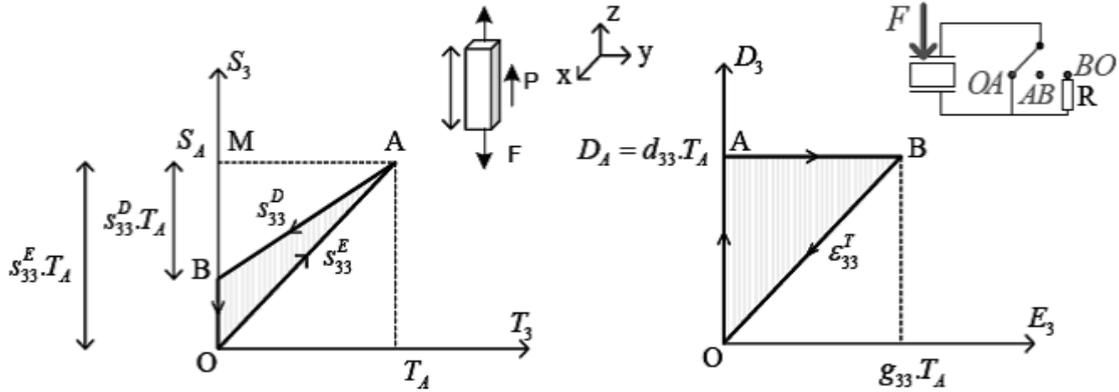


Figure II. 7 : Cycles mécanique et électrique de référence pour le mode 33 [1]

L'énergie mécanique apportée W_{MA} , correspondant à l'aire (OAM) du cycle mécanique:

$$W_{MA} = \int_{(OMA)} S_3 \partial T_3 = \frac{S_{33}^E \cdot T_A^2}{2} \quad (\text{Eq. II. 3})$$

L'énergie mécanique stockée W_{MS} , correspondant à l'aire (BAM) du cycle mécanique :

$$W_{MS} = \int_{(BAM)} S_3 \partial T_3 = \frac{S_{33}^D \cdot T_A^2}{2} \quad (\text{Eq. II. 4})$$

L'énergie électrique stockée W_{ES} , correspondant à l'aire (OAB) du cycle électrique, égale à l'aire (OAB) du cycle mécanique :

$$W_{ES} = \int_{(OAB)} D_3 \partial E_3 = \frac{g_{33} \cdot d_{33} T_A^2}{2} \quad (\text{Eq. II. 5})$$

Le coefficient de couplage intrinsèque en mode 33 s'écrit :

$$k_{33} = \sqrt{\frac{W_{ES}}{W_{MA}}} = \sqrt{\frac{g_{33} \cdot d_{33}}{S_{33}^E}} \quad (\text{Eq. II. 6})$$

En suivant le même raisonnement, les coefficients de couplage peuvent être exprimés pour chaque mode de déformation mentionné précédemment :

$$k_{33} = \sqrt{\frac{g_{33}^2}{S_{33}^D \cdot \beta_{33}^T}}, k_{31} = \sqrt{\frac{d_{31}^2}{S_{11}^E \cdot \epsilon_{33}^T}}, k_{15} = \sqrt{\frac{e_{15}^2}{C_{55}^D \cdot \epsilon_{11}^S}} \quad (\text{Eq. II. 7})$$

$$k_t = \sqrt{\frac{e_{33}^2}{C_{33}^D \cdot \epsilon_{33}^S}} \text{ et } k_p = \sqrt{\frac{2 \cdot k_{31}^2}{1 - V^E}} \quad (\text{Eq. II. 8})$$

Où : V^E est le coefficient de Poisson

II.4 Structure pérovskite

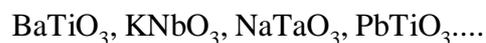
II. 4.1 Définition

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description ($\text{A}^{\text{II}} \text{B}^{\text{IV}} \text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions ABO_3 sont également connues depuis longtemps [14,15].

II.4.2 Description de la structure cristalline

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. Galasso dans son ouvrage sur la structure et la préparation des composés de type pérovskite, a répertorié les pérovskites en deux grandes familles [14, 16,17]:

- ✚ Pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome:



- ✚ Pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3, \text{PbSc}_{1/2} \text{Ta}_{1/2} \text{O}_3, \text{Na}_{1/2} \text{Bi}_{1/2} \text{TiO}_3, \dots$

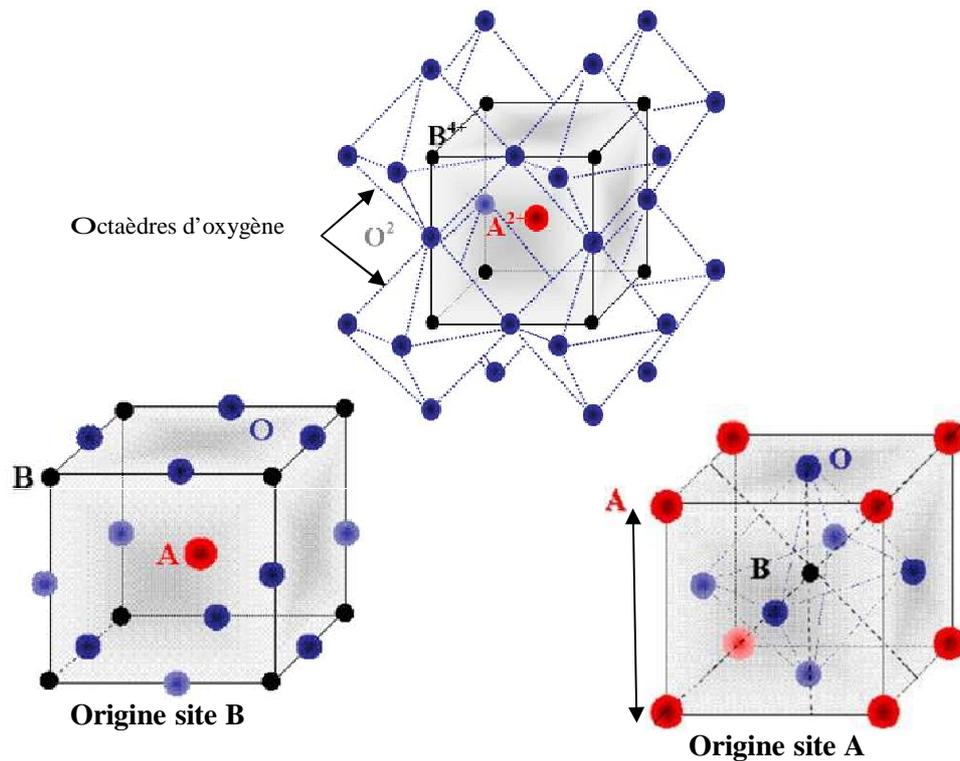


Figure II.8 : (a) - Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3)
 (b) - Maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3 [14].

II.4.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

II.4.3.1 Introduction

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions-cations.

II.4.3.2 Facteur de tolérance t (condition géométrique)

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. La maille pérovskite idéale est considérée comme une maille cubique, présentée sur la figure (II.9). Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 1/2 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est rayon de chaque ion) [14]. On peut alors écrire:

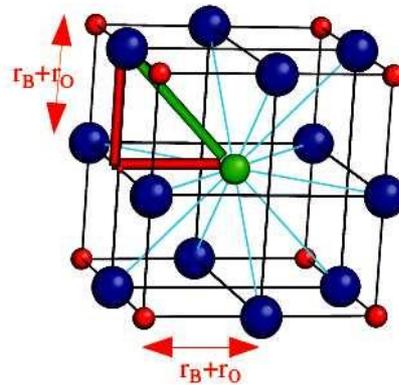


Figure II.9 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique [14].

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2, \text{ soit } \sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$$

Goldschmidt en 1927 [18] a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme:

$$t = \frac{r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{B^{m+}} + r_{O^{2-}})}$$

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06 [19].

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [20].

$t > 1.06$ hexagonal	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t < 0.75$ ilménite
	$0.99 < t < 1.06$ cubique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	

II.4.3.3 Ionicté des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicté de la liaison anion- cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [21]:

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

X_{A-O} et X_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites a base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ [22].

II.4.3.4 Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, trouvées sont les formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 [23]. Leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues a une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent a une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (Figure II.10) :

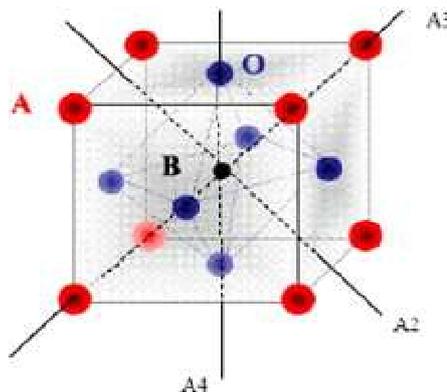


Figure II.10 : Directions de déformations [23].

- ✚ 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- ✚ 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- ✚ 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre des oxygènes. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum qui forme BaTiO_3 quadratique et ferroélectrique parce que l'ion Ti^{4+} est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, (ceci induit la présence d'un moment électrique permanent, dans le solide, à l'origine des propriétés ferroélectriques du matériau). Tandis que BaSnO_3 est cubique et para électrique parce que l'ion Sn^{4+} plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et para électriques (CaTiO_3 , CaSnO_3 , etc.) [24-28]

II.5 Quelque types des matériaux piézoélectriques

II.5.1 Introduction

Avant de définir des propriétés propres aux matériaux piézoélectriques, en général la structure cristalline d'un solide n'est pas unique ; elle dépend de la température. Les propriétés physiques d'un même solide peuvent varier considérablement, pourtant, sa formule chimique reste inchangée. Suivant que sa température est inférieure ou supérieure à une valeur critique, tel matériau est ou n'est pas piézoélectrique. Parmi les 32 classes cristallines, seuls 20 autorisent la piézoélectricité. Parmi ces 20 classes dont le point commun est de ne pas posséder de centre de symétrie, 10 se prêtent à la pyroélectricité. Les cristaux de ces dix classes sont polaires, c'est à dire présentent une polarisation électrique naturelle. Cette polarisation électrique, compensée par la répartition des charges libres à l'intérieur ou sur la surface du cristal, s'observe en fonction du niveau de la température. La répartition des matériaux ferroélectriques en deux groupes peut être établie en se rapportant à leur constitution chimique [1,29]. Dans le premier groupe, la ferroélectricité est attribuée à la liaison hydrogène. Dans le deuxième groupe, la ferroélectricité provient de la déformation d'une structure à base d'octaèdres d'oxygène. C'est à cette catégorie qu'appartiennent la majorité des matériaux piézoélectriques y compris le niobate de lithium, dont les propriétés varient peu en fonction de la température au voisinage des conditions usuelles (-20 et +80 °C) [1].

II.5.2 Solutions solides à base de plomb de structure pérovskite (cas du PZT)

II.5.2.1 Diagramme de phase de PZT : Nature de la phase morphotropique

Les céramiques de zircono-titanate de plomb de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) sont des solutions solides formées à partir du mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de plomb PbTiO_3 et de zirconate de plomb PbZrO_3 . PbTiO_3 est cubique paraélectrique

à haute température et transite à 490°C (transition du 1er ordre) vers une phase quadratique ferroélectrique alors que PbZrO_3 est antiferroélectrique à température ambiante (symétrie orthorhombique) et passe à 230°C vers une phase cubique paraélectrique.

La structure cristallographique de PZT dépend étroitement de la fraction molaire x de PbTiO_3 et de la température. La figure (II.11) montre le diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 proposé par Woodward et al. [30]. La phase haute température est de symétrie cubique quelque soit la composition. En dessous de T_c , le diagramme est marqué par l'existence d'une frontière de phase morphotropique divisant la région ferroélectrique en deux parties : une région riche en titane de symétrie quadratique ($P4mm$) et une autre riche en zirconium de symétrie rhomboédrique laquelle est divisée en deux zones basse et haute température de symétrie $R3c$ et $R3m$ respectivement. La frontière de phase morphotropique (FPM) se localise à proximité de $x=0,48$ où les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont maximales [31, 32, 33].

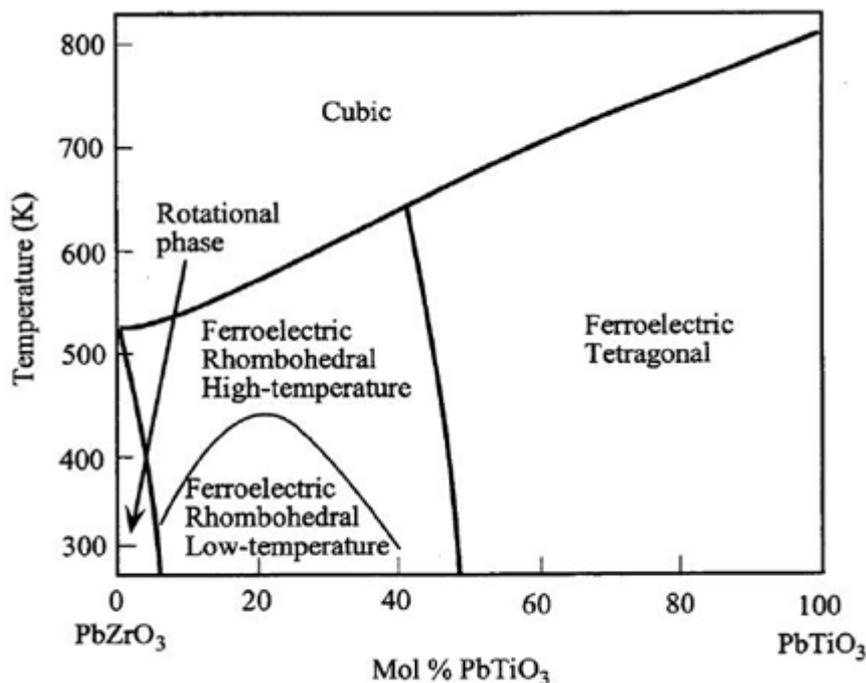


Figure II. 11 : Diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 [30] .

Différents modèles ont été élaborés pour expliquer le comportement des céramiques ferroélectriques de PZT au voisinage de la zone morphotropique :

- Les compositions de la FPM présentent des fortes constantes diélectriques et piézoélectriques ainsi qu'une polarisation rémanente importante dues à la coexistence de phase de symétrie quadratique et rhomboédrique [34].
- La région morphotropique est formée par une phase monoclinique stable qui joue le rôle du pont liant la phase de symétrie rhomboédrique à celle de symétrie quadratique (figure II.12). L'axe polaire de la phase monoclinique est contenu dans le plan (110) et orienté suivant une direction intermédiaire entre celles des axes polaires de deux phases extrêmes [35,36]. Les propriétés électromécaniques géantes observées pour les compositions de la région morphotropique sont ainsi corrélées à la rotation de la polarisation de manière continue dans le plan monoclinique induisant une déformation intrinsèque de la maille cristalline [37,38]. La figure suivante a été proposé par Noheda et collaborateurs.

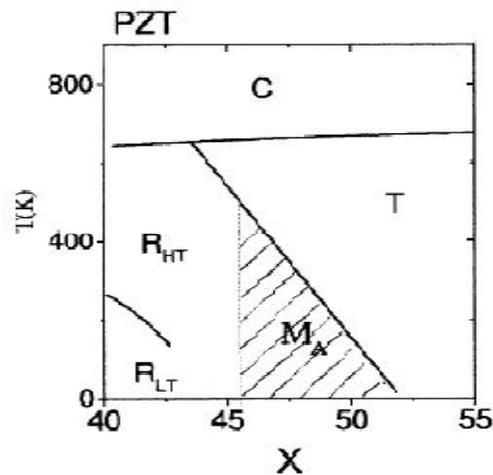


Figure II. 12 : Diagramme de phase de PZT (mise en évidence de l'existence de la phase monoclinique dans la région morphotropique) [35,36].

Un modèle a été développé pour expliquer l'origine de la phase monoclinique observée au voisinage de la région morphotropique pour les oxydes ferroélectriques complexes (PZT, PMN-PT et PZN-PT). Il est basé sur la miniaturisation des domaines de symétrie quadratique ou rhomboédrique (taille de quelques dizaines de nanomètres) due à la faible densité d'énergie des murs de domaines en adoptant une structure martensitique (figure II.13). Ainsi, la zone morphotropique est formée par des microdomaines ferroélectriques de taille nanométrique indiscernables qui peuvent être vus comme des macrodomaines homogènes de la phase monoclinique (adaptive phase model) dont les

paramètres de maille sont fonction de ceux de la phase quadratique ou rhomboédrique en moyennant sur plusieurs nanodomains [39-42].

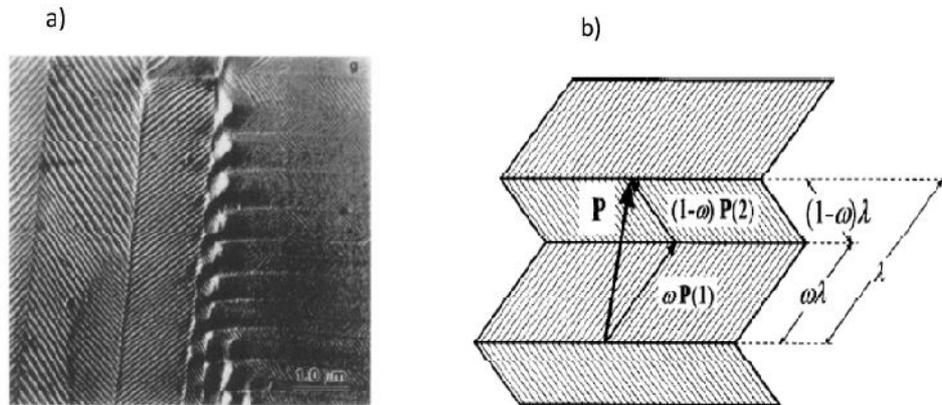


Figure II.13 : a) Configuration des domaines dans une structure martensitique b) Polarisation moyenne de la phase ferroélectrique hybride (monoclinique) formée par des nanodomains quadratiques [43] .

La figure II.13 est expliquée comme suit [43] :

a) Configuration des domaines dans une structure martensitique : les rayures alternées (blanches et noires) représentent des nanodomains quadratiques jumelés (domain twinning) avec des directions alternées de l'axe polaire. Ces nanodomains deviennent les macrodomaines de la phase hybride (adaptive phase).

b) Polarisation moyenne de la phase ferroélectrique hybride (monoclinique) formée par des nanodomains quadratiques à 90° : w est la fraction volumique des domaines de polarisation P_1 et l représente la taille de domaine de la phase hybride de symétrie monoclinique.

Glazer et al. [43] ont suggéré que la phase monoclinique existe localement (à l'échelle de quelques mailles élémentaires) pour toutes les compositions de la solution solide de $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ en considérant les phases quadratique et rhomboédrique comme des distorsions monocliniques mais avec différents degrés de désordre structural : la notion de région morphotropique n'existe plus dans ce cas. En revanche, l'extension de l'étude structurale sur une grande échelle (100 nm) en utilisant la diffraction des RX haute résolution ou neutronique limite la présence de la phase monoclinique uniquement aux compositions de FPM.

La caractérisation des cristaux de PZT par diffraction neutronique a permis de mieux comprendre l'évolution de la structure cristalline des compositions au voisinage de la phase

morphotropique. En effet, Phelan et al. [44] ont mis en évidence une coexistence de phase rhomboédrique (R3m/R3c) et monoclinique (Cm) pour les cristaux étudiés ($x=0.325$ et $x=0.46$). Le résultat le plus impressionnant dans cette étude est l'évolution graduelle de la structure de PZT d'une phase rhomboédrique prédominante à grande échelle pour les compositions loin de la FPM à une phase monoclinique omniprésente (à grande échelle) pour les compositions à proximité de la FPM sous l'effet de la substitution du zirconium par du titane.

II.5.2.2 Réaction chimique de formation PZT

Matsuo et Sasaki (1965) [45,46] ont proposé le diagramme de la figure(II.14) qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide $PbTiO_3$ de structure quadratique (Hiremath et al. 1983) [47] avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO_2 pour former $Pb(ZrTi)O_3$. Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde du Plomb dans la solution solide $Pb(ZrTi)O_3$ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire (Fushimi et Takeda 1967) [48]. A cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à $1000^\circ C$, lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb, ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours de ZrO_2 libre.

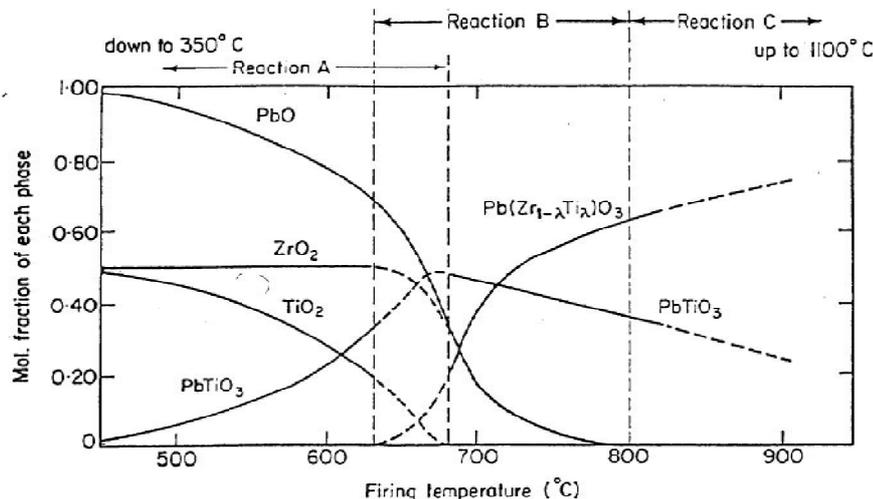
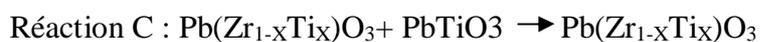


Figure II.14 : Diagramme de phase dans le système $PbO :TiO_2 - PbO :ZrO_2$ en fonction de la température [49]



II.5.2.3 Effet du dopage dans les céramiques de PZT

Les propriétés physiques des céramiques PZT dépendent fortement des substitutions cationiques (dopage) en site A ou en site B de la maille pérovskite. Généralement, on peut classer les PZT en deux grandes familles selon la valence du dopant et celle de l'ion substitué:

- Dans les PZT durs, les dopants sont de valence inférieure à celle de l'ion substitué. Ce sont des ions accepteurs (Na^+ et K^+) en site A ou (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} et Ni^{2+}) en site B) induisant la création des lacunes d'oxygènes et une contraction de la maille pérovskite. Ceci entraîne une augmentation du champ coercitif et du facteur de qualité mécanique mais abaisse la permittivité diélectrique, les pertes, le coefficient de couplage et la température de Curie. De plus, la taille des grains des céramiques devient plus faible.

Il faut remarquer que la présence des lacunes d'oxygènes bloque le mouvement des murs de domaines et par suite la polarisation est plus difficile sous l'action d'un champ électrique.

- Dans les PZT doux, les dopants sont de valence supérieure à celle de l'ion substitué.

Ce sont des ions donneurs (La^{3+} en site A ou Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B) dont l'excès de charge positive induit des lacunes cationiques.

De point de vue électrique et électromécanique, les PZT doux possèdent une grande permittivité, de fortes pertes diélectriques et un coefficient de couplage élevé. Cependant, on observe une diminution du champ coercitif, de la température de Curie et du facteur de qualité mécanique [50].

II.5.2.4 Contributions intrinsèque et extrinsèque à la réponse piézoélectrique dans les céramiques de PZT

De manière générale, il existe deux types de contribution aux réponses diélectriques et piézoélectriques dans les céramiques ferroélectriques. Le premier type est dit intrinsèque et il est dû à la distorsion de la maille cristalline sous l'effet d'un champ électrique. L'autre type est appelé extrinsèque, il est lié au mouvement des murs de domaines auxquels on attribue plus de la moitié des réponses diélectriques et électromécaniques [50-52].

Il faut noter que les murs de domaines à 90° , 71° et 109° ferroélastiques affectent à la fois les propriétés diélectriques et piézoélectriques alors que les murs de domaine à 180° non ferroélastiques affectent seulement la réponse diélectrique du matériau.

Comme le mouvement des murs des domaines est un mécanisme thermiquement activé, il est possible de discriminer les deux contributions en mesurant la réponse piézoélectrique des PZT à très basse température. En effet à des températures voisines de 0 K, les parois de domaines sont figées et les valeurs des grandeurs mesurées correspondent uniquement à la réponse intrinsèque [53]. Une autre méthode se basant sur la technique de diffraction des RX haute résolution (synchrotron) s'avère efficace pour différencier entre les deux contributions dans les céramiques de PZT durant le processus de polarisation [54]. La réponse intrinsèque est évaluée à partir de décalage des pics de diffraction alors que la réponse extrinsèque est déterminée à partir du changement des intensités des pics sous l'effet du champ appliqué.

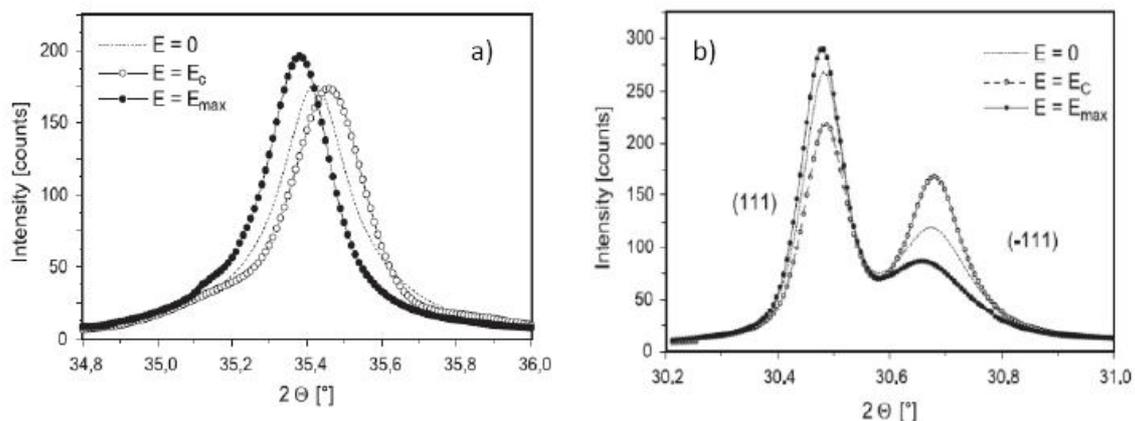


Figure II. 15 : Evolution des pics de diffraction pour une céramique de PZT doux de structure rhomboédrique sous l'effet du champ électrique: (a) le décalage de pic (200) traduit la déformation de la maille pérovskite (contraction/ expansion). (b) le changement des intensités des pics (111)/(-111) est corrélé au mouvement des murs des domaines ferroélastiques [50]

II.5.2.5 Hystérésis ferroélectrique

L'apparition d'une polarisation macroscopique à l'échelle d'une céramique polycristalline en fonction du champ électrique appliqué peut être suivie par l'intermédiaire du montage de Sawyer-Tower [29]. La tension aux bornes du condensateur de capacité $C_0 \gg CPZT$ est, quant à elle, proportionnelle aux charges apparaissant sur la céramique et donc à sa polarisation P . Au départ, les domaines étant orientés aléatoirement, la polarisation

macroscopique est nulle. Du point de vue propriétés diélectriques et ferroélectriques, le matériau se polarise quand le champ électrique augmente (Fig. II.16) [55,56]

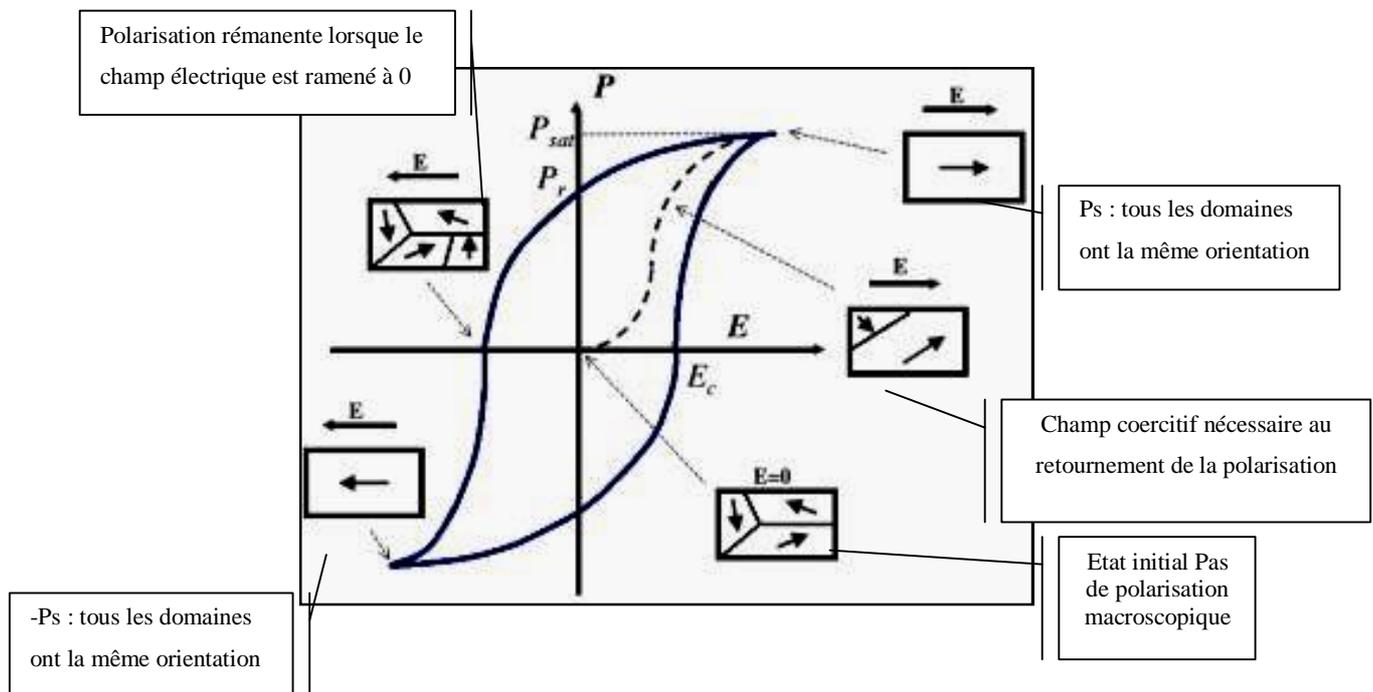


Figure II. 16 : Cycle de polarisation d'une céramique ferroélectrique [55]

Au bout de quelques cycles, la courbe $P(E)$ se stabilise en un cycle hystérétique. Lorsque le champ électrique croît vers des valeurs élevées, la polarisation tend de manière asymptotique vers la polarisation de saturation P_s . À champ nul, il subsiste une polarisation rémanente P_r . On voit qu'au-delà du champ coercitif E_c , la polarisation macroscopique s'inverse. L'ouverture du cycle dépend de la nature du matériau et des paramètres environnementaux : E_c et P_r diminuent quand la température augmente ou quand une contrainte mécanique de compression/traction est appliquée perpendiculairement au champ électrique. Pendant la polarisation d'une céramique ferroélectrique, on peut également suivre la déformation de l'échantillon en fonction du champ électrique. À l'origine, le matériau n'est pas polarisé et la déformation est nulle. Ensuite, elle croît de manière non linéaire jusqu'à une valeur maximale de saturation. Lorsque le champ électrique revient à zéro, il subsiste une déformation rémanente, due à la polarisation rémanente du matériau. Si le champ E devient négatif, la valeur de la déformation diminue et il apparaît un point de rebroussement pour $E = E_c$. Après quelques cycles, l'allure se stabilise [29].

II.5.3 Monocristaux (Quartz et Niobate de lithium)

La silice (SiO_2), constituant le quartz, existe sous un aspect cristallisé dont chaque forme possède deux variables allotropiques α et β . Le quartz α (trigonal) est stable en dessous de 573°C , tandis que le quartz β (hexagonal) est stable de 573 à 870°C . Ses qualités de grande linéarité et acoustique permettent la réalisation d'excellents résonateurs et capteurs. D'autre part, le niobate de lithium appartient à la classe 3m. Ce matériau ferroélectrique contient dans sa structure des octaèdres d'oxygène (Figure II.17), qui se décrivent à partir de l'empilement hexagonal compact des ions [29].

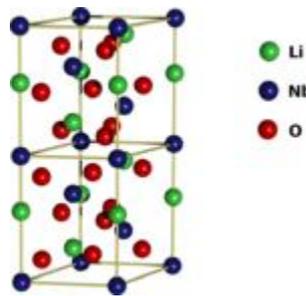


Figure II.17 : Structure du niobate de lithium [1].

II.5.4 Céramiques massives

Les céramiques piézoélectriques de synthèse sont apparues dans les années quarante [9]. Elles sont alors utilisées dans les sonars. Grâce à leurs coefficients piézoélectriques bien supérieurs à ceux des cristaux, elles permettent d'étendre considérablement les applications des matériaux piézoélectriques. Les plus répandues sont les céramiques PZT, composées d'oxyde de plomb, de zirconium et de titane. La structure PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$) est de type perovskite : les atomes de plomb entourent les oxygènes et le Zirconium est central. Les céramiques piézoélectriques sont obtenues sous des formes géométriques simples (barreaux, disques, anneaux,...) par des procédés de frittage de poudres mélangées avec un liant [57]. La céramique simplement frittée est constituée de microcristaux élémentaires ferroélectriques, donc dotée d'une polarisation spontanée. Ces matériaux sont généralement multipolaires et peuvent réclamer un cycle de polarisation pour saturer leur moment dipolaire global [58,59]. Cet agrégat désordonné présente un moment dipolaire faible voire nul à l'échelle macroscopique. En soumettant la céramique à un champ électrique intense, on obtient l'alignement des moments élémentaires dans la direction du champ appliqué. Cette opération est facilitée par l'élévation concomitante de la température qui favorise la mobilité des éléments de base du solide. Après cette étape de polarisation, les effets piézoélectriques sont macroscopiquement cohérents. Pour assurer un bon usage des

céramiques massives, le respect de certaines limites du champ et de la contrainte est nécessaire, sans quoi les céramiques risquent une détérioration :

- Rigidité diélectrique : la céramique possède une rigidité diélectrique qui conduit naturellement à une valeur limite de la tension appliquée.
- Champ coercitif : les céramiques présentent un cycle d'hystérésis $P(E)$. Celui-ci fait apparaître une valeur limite du champ coercitif (dépend fortement de la composition : exemple $E_c = 1500 \text{ V.mm}^{-1}$) au-delà de laquelle le matériau se dépolarise.
- Contrainte maximale admissible : les céramiques supportent des valeurs élevées de contraintes. Cependant, elles résistent moins bien aux chocs.
- Déformation relative maximale : une déformation supérieure à $3 \cdot 10^{-4}$ peut causer l'endommagement puis la rupture de la céramique. De plus, les matériaux céramiques supportent moins la dilatation que la compression. C'est pourquoi une précontrainte leur est souvent appliquée en cas de sollicitation alternative.
- Echauffement : lors du fonctionnement à haute fréquence, les pertes diélectriques et mécaniques produisent un échauffement de la structure. Afin d'éviter tout risque de dépolarisation, il est conseillé de ne pas dépasser la moitié de la température de Curie.

La limitation principale de ces matériaux réside dans la faible valeur de leur température de Curie (souvent inférieure à $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Ensuite, deux familles de céramiques sont distinguées selon l'ampleur des pertes générées lors des fortes sollicitations électriques ou mécaniques et selon la propension à se dépolariser :

- Céramiques douces : elles se dépolarisent facilement et manifestent des pertes importantes. Elles sont utilisées dans des applications de bas niveau d'excitation, notamment comme détecteurs (sondes médicales, hydrophones,...)
- Céramiques dures : elles présentent de faibles pertes mécaniques et diélectriques. Elles sont utilisées dans les applications de puissance (transducteurs, piézomoteurs,...) [60].

11.5.5 Polymères piézoélectriques

Ces matériaux ont été découverts en 1969. Les films polymères piézoélectriques de type polyfluorure de vinyle (PVDF ou PVDF : polyvinylidène fluoré) sont apparus sur le marché au début des années quatre-vingts. C'est une chaîne organique qui possède des caractéristiques piézoélectriques. Ces polymères sont très flexibles et peuvent subir de grandes déformations. L'élaboration de tels polymères nécessite une phase d'étirement mécanique avant l'étape de polarisation, afin de disposer les chaînes macromoléculaires dans une seule direction. Les faibles facteurs de couplage électromécanique (0,2 – 0,3) et tension

de claquage sont compensés par quelques propriétés remarquables comme le découpage facile en formes complexes, la flexibilité (appréciée en cas de surfaces non-planes), la haute résistance mécanique et la possibilité d'avoir des films minces de quelques dizaines de micromètres voire quelques centaines de micromètres. Ces applications concernent plutôt le domaine acoustique ; à titre d'exemple : les capteurs de vitesses vibratoires, de déformations, de pressions acoustiques [61].

II.5.6 Piézocomposites

En général, on rencontre deux types de piézocomposites. Les premiers sont réalisés en mélangeant une poudre de céramique piézoélectrique et une matrice polymère. Pour les seconds, la phase céramique se trouve sous forme de barreaux verticaux répartis de façon périodique dans une matrice polymère moins dure que les bâtonnets en céramique [62,63]. La matrice permet à ces derniers de bouger plus facilement par rapport à une configuration dite massive (Figure II.18).

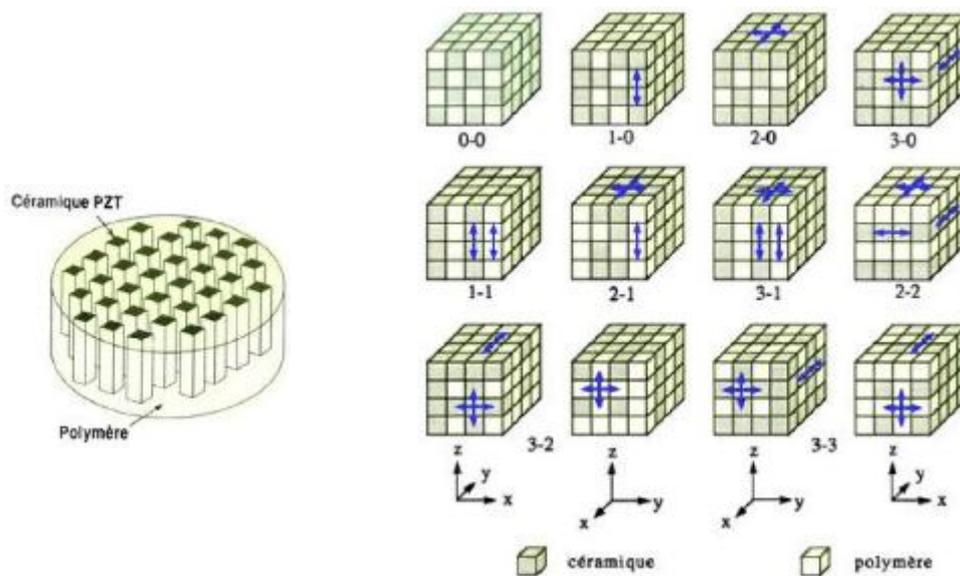


Figure II.18 : Piézo composites de types 0-3 et 1-3 [62]

Les caractéristiques diélectriques, piézoélectriques et mécaniques de l'ensemble dépendent de la proportion et de la nature des constituants neutres et actifs [62]

II.5.7 Céramiques PLZT

PLZT a été connu comme matériau ferroélectrique à structure de perovskite [64,65], présente différentes phases de structure ayant des propriétés diélectriques et optiques, en fonction de sa composition chimique [66,67]. Les céramiques transparent PLZT (relaxeur)

sont des matériaux largement étudiés en raison de leurs applications dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques [68]

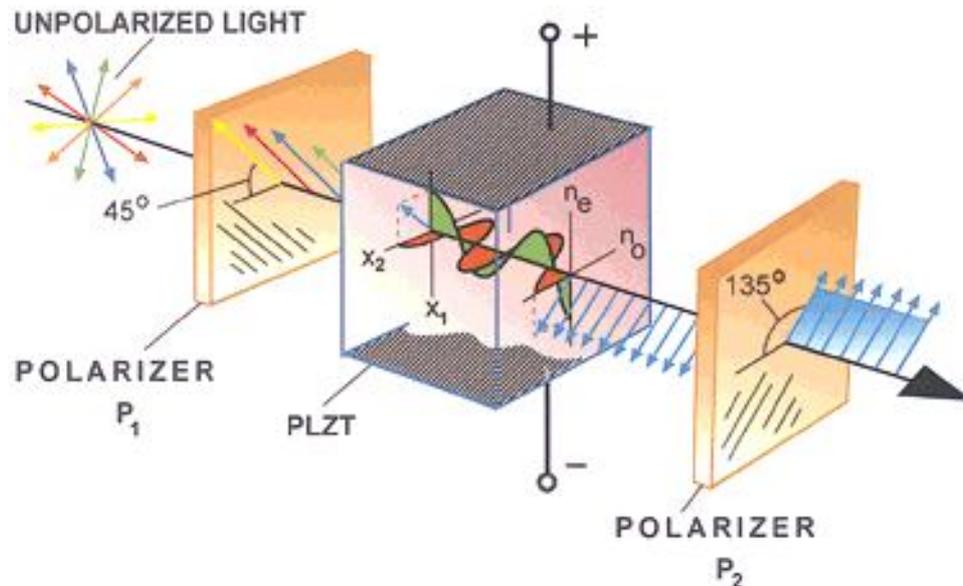


Figure II.19 : La configuration de base pour évaluer les caractéristiques obturateur / modulateur électro-optique (condition ouverte représentée) [69]

Les modulateurs électro-optiques actuels sont principalement réalisés à partir de matériaux cristallins massifs comme le Niobate de Lithium. La possibilité de réaliser des modulateurs électro-optiques à partir de matériaux ferroélectriques céramiques a été étudiée par certains auteurs [70-72]. La littérature montre que les céramiques ferroélectriques de zirconate-titanate de plomb lanthane (PLZT) possèdent des propriétés électro-optiques qui devraient permettre leur utilisation comme modulateurs électro-optiques [73-75].

Les céramiques transparentes du type $(\text{Pb}_y\text{La}_{1-y})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ PLZT dérivées du PZT sont connues depuis de nombreuses années pour leurs propriétés de haute transparence dans le visible et le proche infra-rouge (0,37 à 6,5 μm) et leurs propriétés électro-optiques importantes [76]. Les propriétés optiques de ces céramiques tout comme les propriétés diélectriques et ferroélectriques sont modifiables par la stoechiométrie de fabrication. Les

céramiques massives réalisées par frittage à chaud ont été développées par Haertling, Thacher et Land il y a une trentaine d'années [76-79].

Les céramiques PLZT ont été proposés pour une utilisation dans des dispositifs optiques en raison de leur bonne transparence du visible à l'infrarouge proche, et leur indice de réfraction élevé ($n \approx 2,5$), ce qui est avantageux dans des applications d'onde de guidage de lumière (Kawaguchi et al 1984; . Thapliya, Okano, et Nakamura, 2003) [79,80]. Compositions PLZT près les phases ferroélectriques quadratique et rhomboédrique et phases anti-ferroelectric/cubic, généralement avec des compositions ($a/65/35$) avec $7 < a < 12$, sont connus comme ferroélectriques relaxeurs, car ils présentent une fréquence dépendant diffuse ferroélectrique - transition de phase para électrique par leur permittivité diélectrique complexe. Ferroélectriques relaxeurs sont particulièrement intéressantes dans les applications de capteurs, car ils peuvent être électriquement ou thermiquement induite dans une phase ferroélectrique possédant un grand moment dipolaire accompagné d'une importante contrainte mécanique, et revenir à un état de non - ferroélectrique sur la suppression du champ ou de la température. Ils présentent aussi un comportement hystérétique mince dans la région de transition, sur l'application d'un champ électrique, ce qui les rend idéal pour les applications précises de l'actionneur de contrôle [81,82].

Lanthane est l'un des dopants plus étudiés dans le système de PZT [83-86]. Haertling [82] a rapporté que La^{3+} augmente la perpendicularité de la boucle d'hystérésis et diminue le champ coercitif (E_c), améliore la constante diélectrique, le coefficient de couplage électromécanique, mécanique conformité (S) et améliore la transparence optique. Xiang et al. [83] ont rapporté que la substitution de lanthane accroît le niveau de caractère diffus de la transition de phase et de 7,6 % en moles PZT de lanthane modifié présente un comportement relaxeur. Ils ont également rapporté la tétragonalité de PZT diminue avec l'augmentation de la concentration La^{3+} . Mohidden et al. [86] ont étudié l'effet de PZT dopé Nd et signalé que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la concentration de Nd et la transition de phase est de nature diffuse sans comportement relaxeur. Ils ont également rapporté que la constante diélectrique et le facteur de dissipation ont montré une forte dispersion de fréquence inférieure. Thamjaree et al. [87] ont étudié le développement de la formation de la phase de Nd sur PZT.

Benudhar sahuo et al. [88] ont conclu que La^{3+} est plus efficace que le Nd^{3+} , notamment dans un mélange de Dopants La^{3+} et Nd^{3+} . S. Tong et al. [89] ont étudié l'effet du dopage par Sb et La substitution de la ferroélectrique à Relaxor croisé dans céramique

PLZT dopé par Sb. Substitution Lanthan facilite le mouvement réversible des parois de domaines, et dopants Sb affaiblir tel effet. Bien que le dopant Sb affaiblit la formation de PNR, Sb PLZT dopés sont dans un état relaxeur pur à une concentration élevée de La ($x \geq 14$). Les relaxeurs modifiés ayant des propriétés diélectriques améliorées tout en conservant leurs caractéristiques comme relaxeurs peuvent être obtenus par dopage dans la composition relaxeur pur, par exemple, La haute concentration PLZT et Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 .

Helke et Lubitz [90] et Rai et Sharma [91] ont essayé de co-doper les ions de La et Sb et de modifier les propriétés piézoélectriques de céramiques PZT et étudier les transitions de phase de ces céramiques.

M.S. Cao et al. [92] Ont trouvé que Les propriétés piézoélectriques et mécaniques des composites PZT sont considérablement améliorées avec le co-addition de ZnO et Sb_2O_3 . ZnO est utilisé comme dopant pour avoir des propriétés semi-conductrices et est maintenant utilisé dans certains appareils électroniques. Il a été découvert pour améliorer la sensibilité dans des matériaux utilisés pour les dispositifs de détection. A part cela, le rôle de ZnO comme un adjuvant de frittage dans le processus de frittage a été précédemment observé dans des céramiques ferroélectriques tel que le PZT et PZT-BLT. En outre, l'addition d'un nano-particulaire de ZnO dans ces systèmes de matériaux aussi amélioré la dureté et la ténacité à la rupture de la céramique [93-95].

Références

- [1] H. Noura , « contribution á la conception d'un microconvertisseur d'énergie mécanique vibratoire en énergie électrique », thèse de doctorat , université de franche comte, France (2008).
- [2] U. S. Modani et G. Jagrawal, « a survey on application of ferroelectric materials for fabrication of microstrip patch antennas», International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE) , Vol 1, N°5 (2012).
- [3] W. P. Mason, «Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics», Van Nostrand, New York (1950).
- [4] M. Domenjoud, « caractérisation des propriétés électroacoustiques de structures piézoélectriques soumises a une contrainte statique de type électrique ou mécanique », thèse de doctorat, université François Rabelais de tours, France (2012).
- [5] G. H. Haertling, « Ferroelectric Ceramics: History and Technology», Journal American Ceramic Society, Vol.82 , N°4(1999).
- [6] A. Chandrakasan, R. Amirtharajah, S. Cho, J. Goodman, G. Konduri, J. Kulik, W. Rabinerand et A. Wang, «Design considerations for distributed microsensors systems IEEE», CustomIntegrated Circuits Conference, San Diego, Californie, U.S.A. (1999).
- [7] T. Ikeda, «Fundamentals of piezoelectricity», Oxford University Press, Oxford, Angleterre (1990).
- [8] P. Gonnard, « Moteurs piézoélectriques ultrasonores et actuateurs », Rapport technique,institut national des sciences appliquées INSA de Lyon, France (1991-1992).
- [9] V. Piefort, «Finite Element Modelling of Piezoelectric Active Structures», these de doctorat grade Ph.D., Université Libre de Bruxelles, Belgique (2001).
- [10] M. Malhis, «Contrôle actif modal flou des rotors flexibles par plan d'action piézoélectrique »,Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées INSA-Lyon, France (2002).
- [11] A. Hajjaji, « Caractérisation multi échelle et lois de comportement dans les matériaux ferroélectriques ». Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées INSA-Lyon, France (2007).

- [12] G. Poulin, « Contribution au développement d'un générateur piézoélectrique pour application nomade », thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, France (2004).
- [13] E. DEFAY, «EGEM électronique et micro-électronique : diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium », Lavoisier, Paris, France(2011).
- [14] N. Amaouz, « synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{AxTi}_{1-y}\text{ByO}_3$ (A=Sr, B=Zr) », thèse doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie (2011).
- [15] A. F. Wels, «Structural Inorganic Chemistry », Clarendon Press, Oxford, Angleterre (1962).
- [16] J. C. Mage, «Les résonateurs diélectriques », Revue technique Thomson-CSF, Vol.14, N°1 (1982).
- [17] F. S. Galasso, «Structure properties and preparation of perovskite-type compounds », physical review B59 (1969).
- [18] C. PERCA, « Structure cristalline et magnétique deperovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et 0,5) »,thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, France (2007).
- [19] L. Bornstein, «Magnétic oxides and related compounds III/4a », Springer Verlag (1970).
- [20] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, « Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca) », Physical Review B 68 (2003).
- [21] L. Pouling, «The nature of chemical bonds», Cornell University Press, New-York, U.S.A. (1967).
- [22] T. R. Shrout et A. Halliyal, «Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors». American Ceramic. Society ,Vol.66 , N°4 (1987).
- [23] J.B. Goodenough et J. Longo, «Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds», Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [24] H.F. Kay, «Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO_3 ». Acta Crystallographica, Vol.1(1948).
- [25] M. Shimazu, M. Tsukioka et A. Nuki. «Flux growth of bulky hexagonal BaTiO_3 single crystal»,Mineralogical Journal, Vol. 10,N°3 (1980).
- [26] H. T. Evans, R.D. Burbank. «The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate» Journal of Chemical, Vol.16 (1948).

- [27] G. Shirane, H. Danner, R. Pepinsky, «Neutron Diffraction Study of Orthorhombic BaTiO₃», Physical Review, Vol. 105 N°3 (1957) .
- [28] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, «Single-Crystal Neutron Analysis of Tetragonal BaTiO₃ », Physical Review, Vol. 100, N°2 (1955)
- [29] W. P. Mason, «Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics», VanNostrand, New York, U.S.A. (1950).
- [30] D.I. Woodward, J. Knudsen et I.M. Reaney, «Review of crystal and domain structures in the PbZr_xTi_{1-x}O₃ solid solution», Physical Review B72 (2005).
- [31] B. Jaffe, W. R. Cook, et H. Jaffe, «Piezoelectric Ceramics», Academic Press, London, (1971)
- [32] N. Setter, «Piezoelectric Materials and Devices»,. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Suisse (2005).
- [33] A. J. Moulson et J. M. Herbert, «Electroceramics: Materials, Properties and Applications», John Wiley and Sons Ltd., New York, U.S.A. (2003).
- [34] W. Cao et E. Cross, «Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate–lead titanate solid solution», Physical Review B 47 (1993).
- [35] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross et S. E. Park, «A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solution», Applied Physics Letters, Vol.74 (1999).
- [36] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox et G. Shirane, «Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃», Physical Review B 61 (2000).
- [37] R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox and G. Shirane, «Origin of the high piezoelectric response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃ », Physical Review Letter 84 (2000).
- [38] L. Bellaiche, Alberto García et David Vanderbilt, «Finite-Temperature Properties of Pb(Zr_{1-x}Ti_{x})O_{3} Alloys from First Principles», Physical Review Letter 84 (2000).
- [39] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li et D. Viehland, Journal Applied Physical , Vol.94 (2003)
- [40] A. G. Khachatryan, S. M. Shapiro et S. Semenovskaja, Phys. Rev. B 43, 10832 (1991)
- [41] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li et D. Viehland, «Conformal Miniaturization of Domains with Low Domain-Wall Energy: Monoclinic

- Ferroelectric States near the Morphotropic Phase Boundaries», *Physical Review Letter* 91(2003)
- [42] Y. U. Wang, «Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase », *Physical Review B* 74 (2006).
- [43] A. M. Glazer, P. A. Thomas, K. Z. Baba-Kishi, G. K. H. Pang et C. W. Tai, «Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ », *Physical Review B* 70 (2004).
- [44] D. Phelan, X. Long, Y. Xie, Z.-G. Ye, A. M. Glazer, H. Yokota, P. A. Thomas et P. M. Gehring , «Single Crystal Study of Competing Rhombohedral and Monoclinic Order in Lead Zirconate Titanate», *Physical Review Letter* 105 (2010).
- [45] I. ElHarrad , « contribution à l'étude structurale et spectroscopique de céramiques perovskites PLZT et PZTN et de leurs transitions de phases », thèse de doctorat , université de Metz et Supelec, France (1994).
- [46] Y. Matsuo et H. Sazaki, «Formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions», *Journal American Ceramic Society*, Vol. 48, N° 6 (1965).
- [47] B. V. Hiremath, A. I. Kingon et J. V. Biggers, "Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, No. 11, 1983.
- [48] S. Fushimi et T. Takeda, *Journal of the American Ceramic Society* , Vol.50, p129,1967.
- [49] B. Jaff, W .R.J. Cook et H. Jaff, « Piezoelectric ceramics », academic press ,New York, (1971).
- [50] 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 Bordeaux 1, France (2013).
- [51] E. I. Bondarenko, V. Y. Topolov, et d A. V. «The role of 90° domain wall displacements in forming physical properties of perovskite *ferroelectric* ceramics», *Turik, Ferroelectric Letter* 13 (1991).
- [52] X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.*72, 2421–3 (1998).
- [53] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross and W. A. Schulze, *J. Mater. Sci.*18, 968 (1983).
- [54] A. Endriss, M. Hammer, M. J. Hoffmann, A. Kolleck et G. A. Schneider, «Microscopic and macroscopic ferroelectric-ferroelastic and piezoelectric behavior of PZT ceramics», *Journal of the European Ceramic Society* , Vol.19 (1999).

- [55] H. L. Zhang, J. F. Li et B. P. Zhang, «Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents», *Acta Materialia*, Vol. 55 (2007).
- [56] M. C. Kao, H.Z. Chen et S.L. Young, «Ferroelectric properties and leakage current mechanisms of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂, thin films with a-axis preferred orientation prepared by sol-gel method», *Materials Letters*, Vol. 62 (2008).
- [57] N. Rizet, « Contrôle actif de vibrations utilisant des matériaux piézoélectriques, Thèse de doctorat », Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon (1999).
- [58] K. Uchino, «Ferroelectric Devices», Taylor, New-York (2000).
- [59] V. Randerat, J. Setterington et R. editors, «Piezoelectric Ceramics», 2nd ed., Mullard, London (1974).
- [60] L. PETIT, « Conception d'un microgénérateur pour l'alimentation électrique des microsystèmes », Rapport de DEA Instrumentation et Microélectronique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Strasbourg, France (2003).
- [61] A. Abrar, D. Zhang, B. Su, T.W. Button, K.J. Kirk et S. Cochran, «1–3 connectivity piezoelectric ceramic-polymer composite transducers made with viscous polymer processing for high frequency ultrasound», *Ultrasonics*, Vol. 42 (2004).
- [62] D. Guo, K. Cai, C. Nan, L. T. Li et Z. L. Gelcasting, «based solid freeform fabrication of piezoelectric ceramic objects», *Scripta Materialia*, Vol. 47 (2002).
- [63] R. Sitko, b. Zawisz, A. j. Jurczyk, d. Bochenek et M. Płonska, «semi-microanalysis of Pb(Zr,Ti)O₃ type ferroelectric ceramic materials doped with Pb(Nb,Mn)O₃ and Bi₂O₃ by the thin layer method», *Microchimica Acta*, Vol. 144 (2004).
- [64] E. N. cwikiel, *Archives of metallurgy and materials*, Vol. 56 (2011).
- [65] G.H. Haertling, «piezoelectric and electrooptic ceramics, Ceramic materials for electronics, processing, properties and Applications», Dekker, New York, U.S.A. (2002).
- [66] M. Płńska, W.A. Pisarski, B. W. Duś et D. Czekaj, «the influence of fabrication conditions on the physical properties of PLZT :Nd³⁺ ceramics», *Archives of metallurgy and materials*, Vol. 58 N° 4 (2013).
- [67] G. H. Haertling, «PLZT Electrooptic Materials and Applications—a», *Review Ferroelectrics*, Vol. 75 (1987)
- [68] G. H. Haertling, «ferroelectric ceramics: history and technology», *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.82, N°4 (1999).

- [69] P. E. Shames, P. Chen Sun, et Y. Fainman. «Modeling of scattering and depolarizing electrooptic. i. characterization of lanthanum-modified lead zirconate titanate», *Applied Optics*, Vol.37, N°17 (1998).
- [70] E. Dogheche et D. Rèmesiens, «Design concept of single-mode three dimensional (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ thin films waveguide structures for integrated optics applications», *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 23 (1999).
- [71] A. Sternberg, «Transparent ferroelectric ceramics : Properties and applications», *Ferroelectrics*, Vol. 91 (1989).
- [72] C. Urlacher, O. Marty, J. C. Plenet, J. Serughetti, et J. Mugnier, «Structural and microstructural analyses of sol-gel lead titanate optical planar waveguides», *Thin Solid Films*, Vol. 349 (1999).
- [73] C. E. Land, M. A. Butler, et S. J. Martin, «New devices using ferroelectric thin films», *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 20 (2002).
- [74] J. Cardin, «Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques », thèse de doctorat, université de Nantes, France (2004)
- [75] A. Sternberg, «Transparent ferroelectric ceramics-recent trends and status quo», *Ferroelectrics*, Vol.131 (1992).
- [76] G. H. Haertling, «Hot pressed ferroelectric lead zirconate titanate ceramics for electro-optical applications», *Ceramic Bulletin*, Vol.49 (1970).
- [77] P. D. Thacher «Refractive index and surface layers of ceramic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ compounds», *Applied Optics*, Vol.16 (1977).
- [78] C. E. Land, M. A. Butler, et S. J. Martin, «New devices using ferroelectric thin films», *Journal of Light wave Technology*, Vol. 20, N°1 (2002).
- [79] T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune, O. Yamazaki et K. Wasa, «PLZT thin-film waveguides», *Applied Optics*, Vol.23, No.13 (1984).
- [80] R. Thapliya, Y. Okano et S. Nakamura, «Electrooptic characteristics of thin-film PLZT waveguide using ridge-type mach-zehnder modulator», *Journal of Light wave Technology*, Vol. 21, No. 8 (2003).
- [81] R. G. Sabat, «Ceramic Materials- Progress in Modern Ceramics: Characterization of PLZT Ceramics for Optical Sensor and Actuator Devices», 1st Ed., Feng Shi, Croatia (2012).
- [82] G.H. Haertling «Piezoelectric and electro-optic ceramics. in ceramic materials for electronics», 2nd Ed., Buchanan: Marcel Dekker, New York, U.S.A. (1991).

- [83] P.H. Xiang, N. Zhong et X.L. Dong, «Fabrication and dielectric properties of lanthanum modified lead zirconate titanate using co-precipitation powder coating», *Materials Letter*, Vol.58 (2004).
- [84] A. Stashans et F. Maldonado, «A quantum mechanical study of La-doped $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ », *Physica B* 392 (2007).
- [85] S. Sharma, R. Singh et T.C. Goel, «Synthesis, structural and electrical properties of La modified PZT system», *Computational Materials Science*, Vol.37 (2006).
- [86] M.A. Mohidden, A. Kumar et K.L. Yadav, «Effect of Nd doping on structural, dielectric and thermodynamic properties of PZT (65/35) ceramics», *Physica B* 395 (2007).
- [87] W. Thamjaree, W. Nhuapeng et T. Tunkasiri «Structural and physical properties of Nd-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics», *Ferroelectr Letter*, Vol.32 (2005).
- [88] B. Sahoo et P.K. Panda, «Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT», *Journal of Advanced Ceramics* , Vol.2 (2013).
- [89] S. Tong et Z. Ling, «Ferroelectric-to-relaxor crossover in Sb doped PLZT $x/52/48$ ($2 \leq x \leq 16$) piezoelectric ceramics», *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol.10 (2014).
- [90] G. Helke et K. Lubitz, «Piezoelectric PZT Ceramics», *Materials science*, Vol.114 (2008).
- [91] R. Rai et S. Sharma, «Structural and Dielectric Properties of Sb-Doped PLZT ceramics», *Ceramics International*, Vol.30 (2004).
- [92] M. S. Cao , D.W. Wang , J. Yuan , H.B. Lin , Q. L. Zhao ,W. L. Song et D. Q. Zhang , «Enhanced piezoelectric and mechanical properties of ZnO whiskers and Sb_2O_3 co-modified lead zirconate titanate composites», *Materials Letters*, Vol. 64 (2010).
- [93] M. Promsawat, A. Watcharapasorn, T. Sreesattabud, S. Jiansirisomboon , «Effect of ZnO nanoparticles on structure and properties of PZT/ZnO», *ceramics Ferroelectrics* , Vol.382 (2009).
- [94] M. Promsawat, A. Watcharapasorn et S. Jiansirisomboon, «Effect of ZnO nanoparticle modification on properties of PZT-BLT ceramics», *Ceramics International* , Vol.86 (2011).
- [95] M. Promsawat, A. Watcharapasorn et S. Jiansirisomboon, «Effects of ZnO nanoparticle addition on the properties of PMNT ceramics», *Nanoscale Research Letters*, Vol.7 (2012).

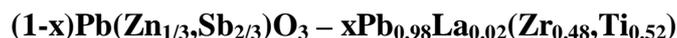
Troisième chapitre :

Synthèse et caractérisation

III. Synthèse et caractérisation

III.1 Introduction

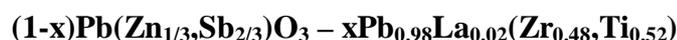
Dans ce chapitre nous présentons les différentes étapes que nous avons suivies pour obtenir nos échantillons. Nous avons préparé différentes compositions de céramique piézoélectrique à base de $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ selon la formule suivante :



avec x prend les valeurs 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7 et 0.8 successivement

III.2 Préparations des échantillons:

La formule générale des échantillons préparés est comme suit:



avec x prend les valeurs 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8 successivement comme il est indiqué dans le tableau suivant:

Tableau III.1 : Différentes compositions de céramique préparé.

N°	Echt x	$(1-X)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - X\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
01	x=0.2	$0.8 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.2 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
02	x=0.3	$0.7 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.3 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
03	x=0.4	$0.6 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.4 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
04	x=0.5	$0.5 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.5 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
05	x=0.6	$0.4 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.6 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
06	x=0.7	$0.3 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.7 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
07	x=0.8	$0.2 \text{ Pb } (\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.8 \text{ Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$

III.2.1 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

➤ Tolérance

Tableau III.2: Tolérance pour des différentes compositions

x	Echantillons	Tolérance
x=0.2	0.8 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.2 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8861
x=0.3	0.7 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.3 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8829
x=0.4	0.6 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.4 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8798
x=0.5	0.5 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.5 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8767
x=0.6	0.4 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.6 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8736
x=0.7	0.3 Pb (Zn _{1/3} , Sb _{2/3})O ₃ – 0.7Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8706
x=0.8	0.2 Pb (Zn _{1/3} , Sb _{2/3})O ₃ – 0.8Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	0.8676

➤ Electroneutralité

Tableau III.3: Electroneutralité pour des différentes compositions

x	Echantillons	Charge
x=0.2	0.8 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.2 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.004
x=0.3	0.7 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.3 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.006
x=0.4	0.6 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.4 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.008
x=0.5	0.5 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.5 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.010
x=0.6	0.4 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.6 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.012
x=0.7	0.3 Pb (Zn _{1/3} , Sb _{2/3})O ₃ – 0.7Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.014
x=0.8	0.2 Pb (Zn _{1/3} , Sb _{2/3})O ₃ – 0.8Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	6.016

III.2.2 Choix de la matière première

Pour la préparation de nos échantillons de formule $(1-x)$ PZS – x PLZT on a choisi un groupe des oxydes pur PbO, ZrO₂, TiO₂, La₂O₃, ZnO, Sb₂O₃. Le tableau suivant montre les différents produits chimiques utilisés pour la synthèse.

Tableau III.4 Produits utilisés pour la synthèse.

Matières premières	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
PbO	98	223.19
ZrO ₂	99	123.22
TiO ₂	99	83.996
La ₂ O ₃	99.8	309.82
ZnO	99.9	81.38
Sb ₂ O ₃	99.9	291.50

III.2.3 Choix de la méthode de préparation des échantillons

On distingue communément deux voies d'élaboration des poudres de PZT : la voie solide conventionnelle [1,2] qui est utilisée industriellement et la voie liquide ou voie chimique (synthèse et caractérisation des poudres PZT) telle que le procédé sol gel [3,4] la synthèse hydrothermale [5] ou la co-précipitation [6,7].

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide dite méthode classique qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Les réactifs de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zircon (ZrO₂), l'oxyde de Lanthane (La₂O₃), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine (Sb₂O₃) et dioxyde de titane (TiO₂). Elle est facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Le procédé suivi pour élaborer les diverses compositions de cette étude est décrit par l'organigramme de la figure qui résume les différentes étapes. [8]

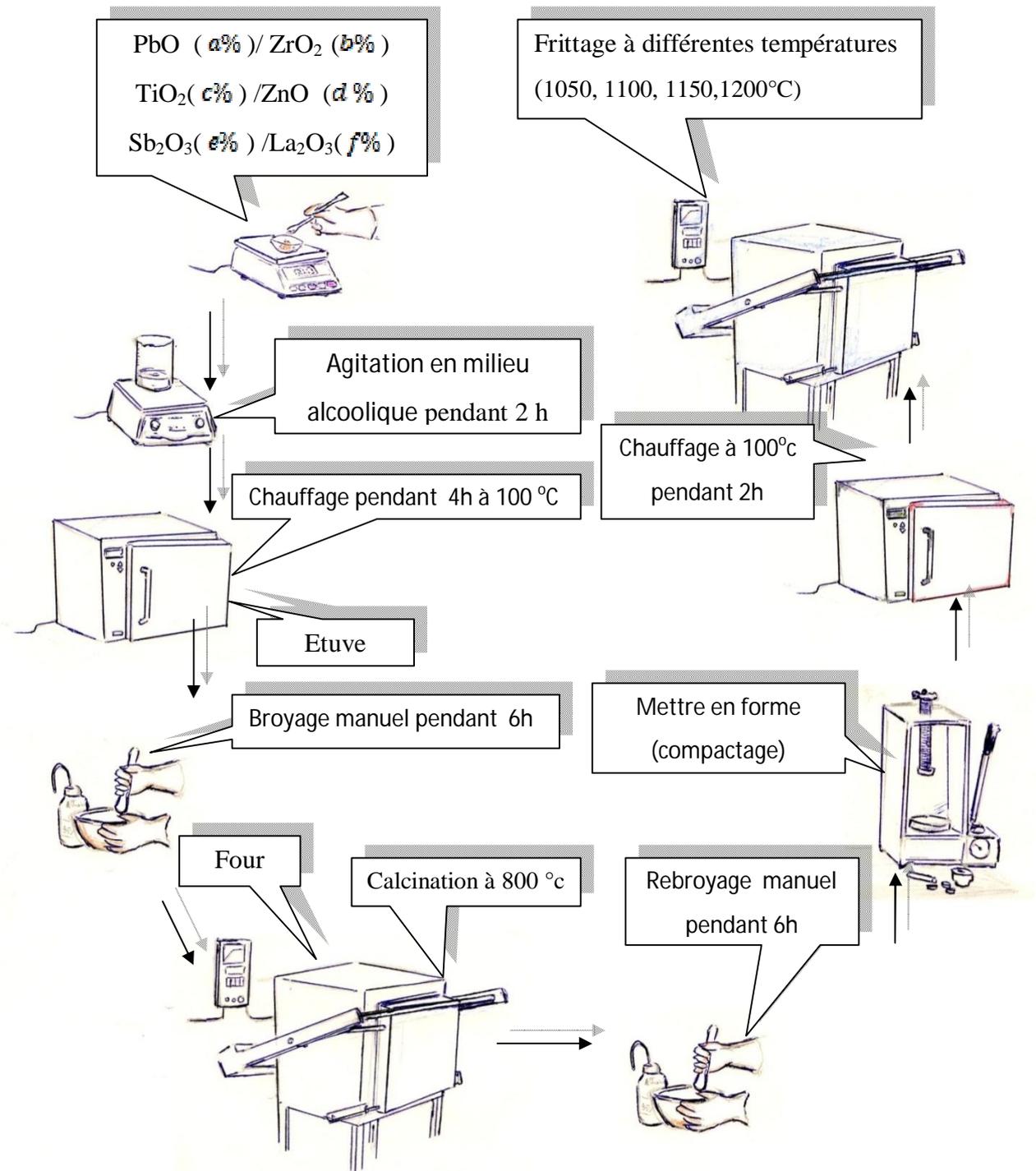


Figure.III.1. les différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

Les quantités des produits nécessaires pour la synthèse des échantillons sont mélangées en milieu alcoolique avec l'agitation pendant 2 heures. Puis le séchage du mélange obtenu dans une étuve à une température de 100°C. La poudre obtenue a été broyée à l'aide d'un mortier en verre pendant 6 heures. Le broyage permet d'obtenir d'une poudre très fine ce qui favorise la cinétique de la réaction. La calcination des poudres s'effectue dans un four électrique programmable la durée de palier 800°C est de 2 heures.

Après l'étape de calcination on a rebroyé manuellement les échantillons pendant 6 heures, le compactage est effectué à l'aide d'une presse. Les pastilles obtenues à différentes pressions ont été met dans une étuve à 100°C pendant 2 heures pour éliminer le maximum d'humidité avant d'être passés au frittage à différentes températures (1050, 1100, 1150, 1200°C) dans un four programmable.

Il faut noter que le frittage est l'ultime étape du cycle de préparation d'un matériau céramique de base PZT. Le frittage peut être définie comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure (III. 2) [9].

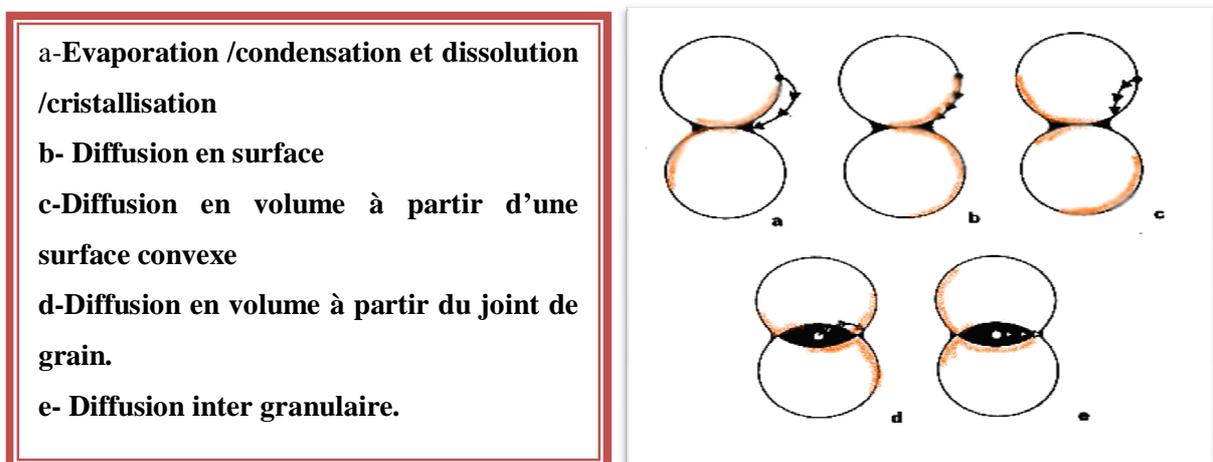


Figure III.2. Les mécanismes de transfert de matières [10]

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, en suite il y a densification et élimination des porosités inter granulaires.

En fin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain. [10]

III.2.4 Métallisation des échantillons ou l'électrodage

Pour réaliser les mesures diélectriques, les échantillons obtenus après le frittage ont été préparé sous forme de condensateur plan. Leur faces planes ont été métallisé et ont recouvert d'une pâte d'argent puis séchées à 60°C pendant 30 minute, puis ces composés ont été soumis à un traitement thermique à 700°C pendant 15 minutes.

III.2.5 Polarisation :

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs extrêmement fragiles. Les céramiques poly cristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques chaque grain e st divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction.

Deux domaines adjacents possède des directions de polarisation différentes définies par le symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée " mur de domaine ". Cette zone de transition ne détruit pas la cohérence du réseau cristalline [11]. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [12] .Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour les quelles les murs de domaines sont moins mobiles. Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée .On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction de polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines 180°C basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale.

En revanche, les domaines à 71°C, 109°C et 90°C induisent des déformations importantes de réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. Le matériau ainsi polarisé devient anisotrope et possède une symétrie radiale dans le plan perpendiculaire à la polarisation. La figure (III.3) représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

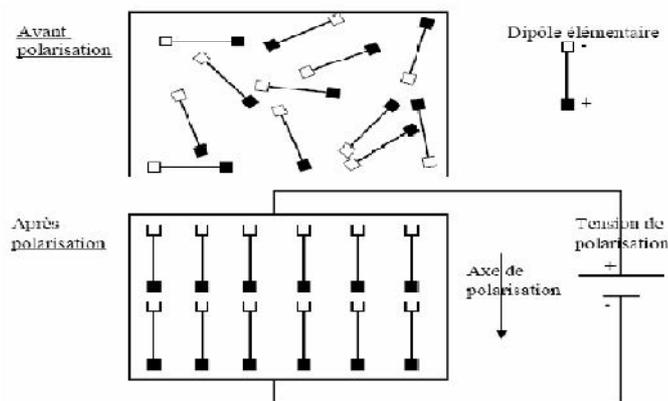


Figure III.3 Etape de polarisation des dipôles électriques par l'application d'un champ électrique dans le cas des céramiques ferroélectrique poly cristallines comme le PZT

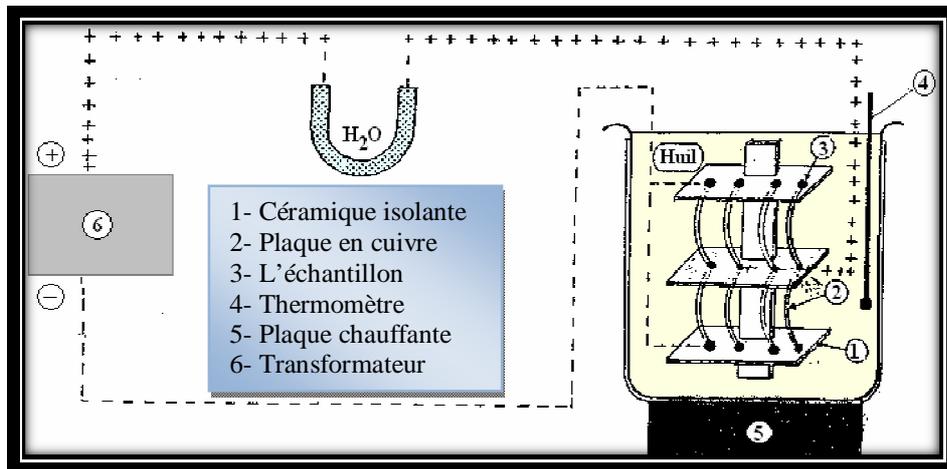


Figure III.4 : schéma représentant le montage du processus de polarisation

III.3 Méthodes de caractérisation structurale et microscopique

III.3.1 Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus utilisée pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins.

La technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions) à l'aide d'un diffractomètre en configuration Bragg- Brentano 2θ équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement K_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) d'une anticathode de cuivre.

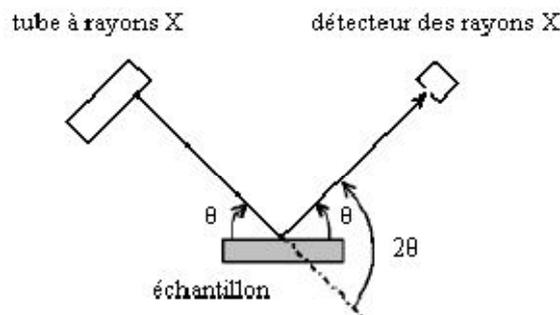


Figure III.5: diffraction rayon X

Dans la configuration dite 2θ , le tube à rayons X et le détecteur bougent symétriquement en faisant chacun un angle θ (variable) avec la surface horizontale de l'échantillon. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. On obtient ainsi des diffractogrammes ($I = f(2\theta)$) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous laquelle l'échantillon a cristallisé.

La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés [13] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

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)

III.3.2 Caractérisation microscopique :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (figure III.6).

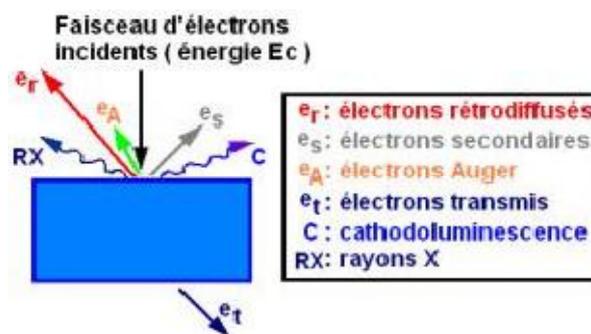


Figure III.6 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons

De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des

images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [13]. Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage, un JEOL 6360 A.

III.3.3 Mesure de la diélectricité (la constante diélectrique (ϵ_r)):

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

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

a. Mesure indirecte (pont de Schering).

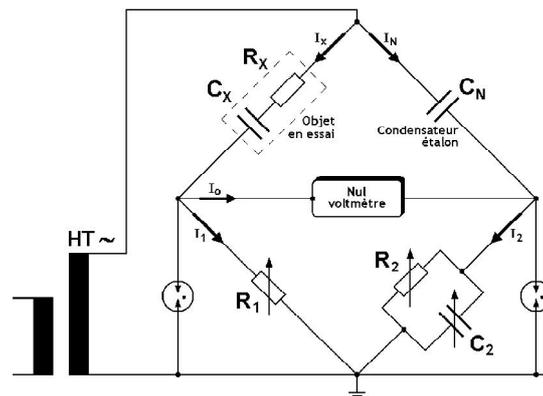


Figure III.7 Pont de Schering (Harald Schering 1880-1950)

$$\text{Où à l'équilibre : } C_x = \frac{R_2}{R_1} \cdot C_N \quad , \quad \text{Tg}\delta_x = w \cdot R_2 \cdot C_2$$

b. Mesure directe : LCR mètre

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

- * Capacitifs.
- * Inductifs.
- * Résistifs.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure(III.8).

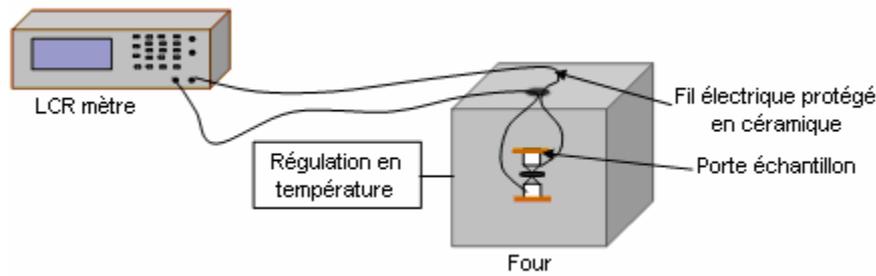


Figure III.8 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

* LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD).

* Four programmable de vitesse de 2 °C/min (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen).

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

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de celle-ci de 25 à 400 °C avec une vitesse de chauffage 2 °C/min. Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon (pastille) en fonction de la température. Les valeurs de cette dernière sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à une fréquence de 1kHz et sous faible niveau d'excitation (1V) [13].

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

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C₀ : Capacité de vide (F).

$$C_0 = \varepsilon_r \frac{S}{e}$$

ε₀ : Permittivité du vide (8.854* 10⁻¹² F/ m).

S : Surface de la pastille (m²).

e : Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\phi^2}{e} \text{ (PF)}$$

φ: Diamètre de l'échantillon en (m)

III.3.4 Mesure des coefficients piézoélectriques :

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, la méthode choisie pour mesurer les coefficients piézoélectriques, telles que le facteur électromécanique de couplage planaire k_p , la constante piézoélectrique de charge transversale d_{31} , le module de Young E et constante la tension g_{31} , est la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

Cette méthode consiste à mesurer la résistance de **résonance** R_r par la substitution de l'échantillon (la pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonnée pour donner la même allure de signal de sortie à la résonance et 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 par le schéma représenté dans la figure (III.9) [14]

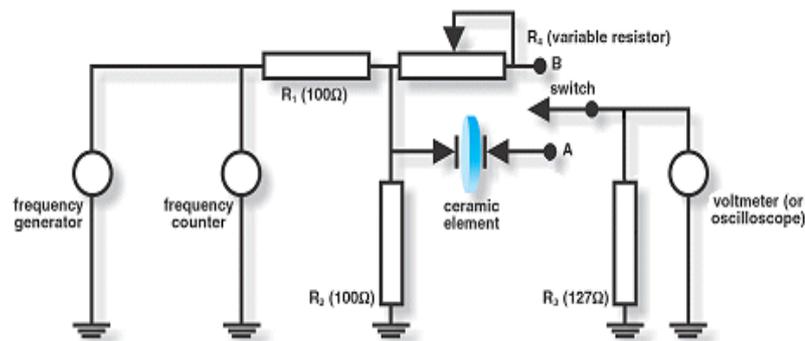


Figure III.9 Schéma représentant le principe de la méthode de résonance – antirésonance [14]

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 d'après les formules suivantes :

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

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^E)^2}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2,51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

❖ **Module de Young E :**

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

❖ **Constante piézoélectrique de charge d_{31} :**

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

❖ **Constante de tension g_{31} :**

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

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

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_p^B \cdot f_r^A}{K_p^A \cdot f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad \text{et} \quad g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r^B}$$

❖ **Facteur de qualité mécanique Q_m :**

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

avec :

A : La température ambiante (C°).

B : La température évaluée (C°).

ϕ : diamètre de l'échantillon (m).

α^E : Le coefficient de poisson (0.31 pour les céramiques).

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

d : La densité (Kg/m³).

ε₀ : La permittivité de vide = $8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

ε_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance.

f_a : Fréquence d'antirésonance.

C₁ : Capacité (F).

R₁ : La résistance de résonance (Ohm) .

Références

- [1] T. B. Weston, A.H. Webster et V. M. M. Namara, «Variation in properties with composition in lead zirconate titanate ceramics», *Journal of the Canadian Ceramic Society*, Vol. 36 (1967).
- [2] L. Benguigui, «Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhomboedral in the perovskite ferroelectrics», *Solid State Communications*, Vol.11(1972).
- [3] R. G. Dosch, «Lead zirconate-titanate (PZT) ceramics from organic-derived precursors», In *Proceedings of the Symposium of Material Research Society*, vol. 32. Amsterdam (1984).
- [4] J. Schäfer, W. Sigmund et S. Roy, «Low temperature synthesis of ultrafine Pb(Zr, Ti)O₃ powder by sol – gel combustion», *Journal of Materials Research*, Vol. 12, N°1(1997).
- [5] H. Cheng, J. MA et B. Zhu, «Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, N°3 (1993).
- [6] J. Choy, Y. Han et J. Kim, «Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 5, N°1(1995).
- [7] K. R. Rao, M. Prasada, A. V. Rao et S. Komarneni, «Reactive PZT precursor powder by coprecipitation», *Materials Letter*, Vol.28 (1996).
- [8] A. Hizebry, « Propagation de fissures dans les céramiques piezo-électriques de type PZT : effets de dopage au Potassium et au Niobium », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (2007).
- [9] L. K. Ho, «Study of piezoelectric transducers in smart structure applications», thèse de doctorat, université Polytechnique de Hong Kong, Chine (2005).
- [10] E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », Thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (2002).
- [11] J.C. Burfoot et G.W. Taylor, «Polar dielectrics and their applications», Mac Millan press, London (1979).
- [12] P. V. Lambeck et G. M JONKER, «Ferroelectric domain stabilization in BaTiO₃ by bulk ordering of defects», *Ferroelectrics*, Vol. 22 (1978).

- [13] 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 Bordeaux 1, France (2013).
- [14] [en ligne], disponible sur le site://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/determining-resonance-frequency.html. 13Mars 2013.

Quatrième chapitre :

Résultats et discussion

IV-1 Introduction

Après avoir exploré dans le chapitre précédent les conditions de synthèse des céramiques massives par voie solide et leurs caractéristiques cristallographiques, microstructurales et chimiques, nous présentons dans ce chapitre les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction rayon x et microscope électronique à balayage, les mesures diélectriques et électromécaniques, en suivant l'évolution de leurs coefficients et paramètres caractéristiques en fonction de la température de frittage, la composition des échantillons (x), la fréquence et de la température.

IV-2 Variation de la densité:

a) Variation de la densité en fonction de la température de frittage

La densité des échantillons est étudiée en fonction de la température de frittage et aussi en fonction de la composition. Cette étude a pour but de déterminer la température de frittage optimale.

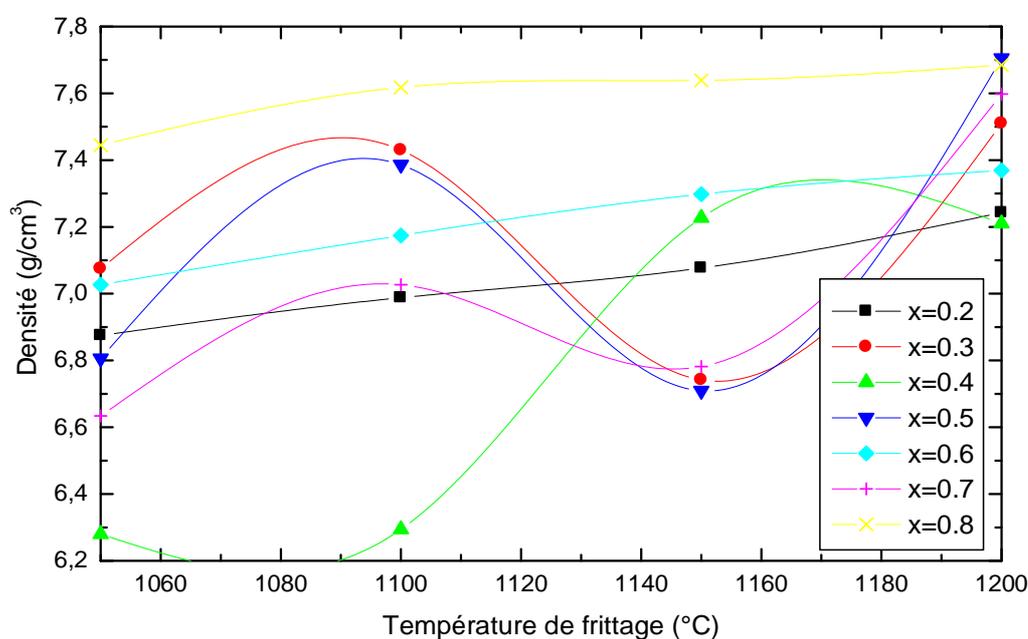


Figure IV.1 variation de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage.

La figure IV.1 montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage, il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1200°C, à l'exception de l'échantillon $x=0.4$ où la température de frittage optimale est 1150°C.

La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores.

A noter que la détermination de la température de frittage optimale est gouvernée par plusieurs facteurs comme : les dopants, la vitesse de frittage, la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour la compensation de la quantité de PbO vaporisée au cours du frittage.

b) Variation de la densité en fonction de la composition x

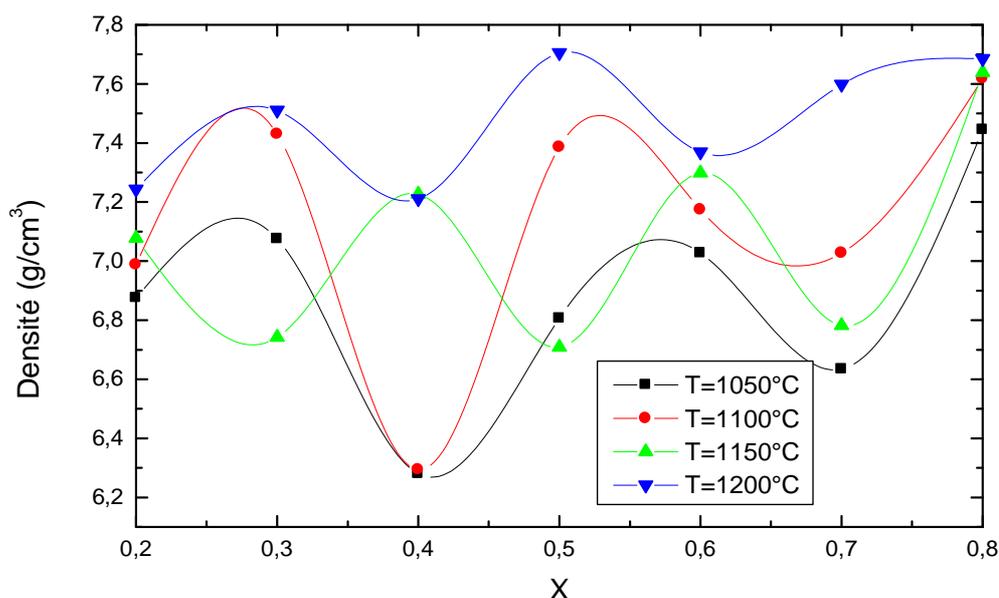


Figure IV.2 variation de la densité en fonction de la composition et température de frittage.

La figure IV.2 montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la composition pour chaque température de frittage, il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1200°C, on

exception l'échantillon $x=0.4$ ou la température de frittage optimale est 1150°C . On constate aussi que pour la composition $x=0.5$ et 0.8 à 1200°C la densité prend les valeurs maximales.

IV-3 Etude structurale :

a) Analyse par diffraction des rayons X:

La figure IV.3 montre 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 IV.3.a, alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (figure IV.3.b) [1] [2]

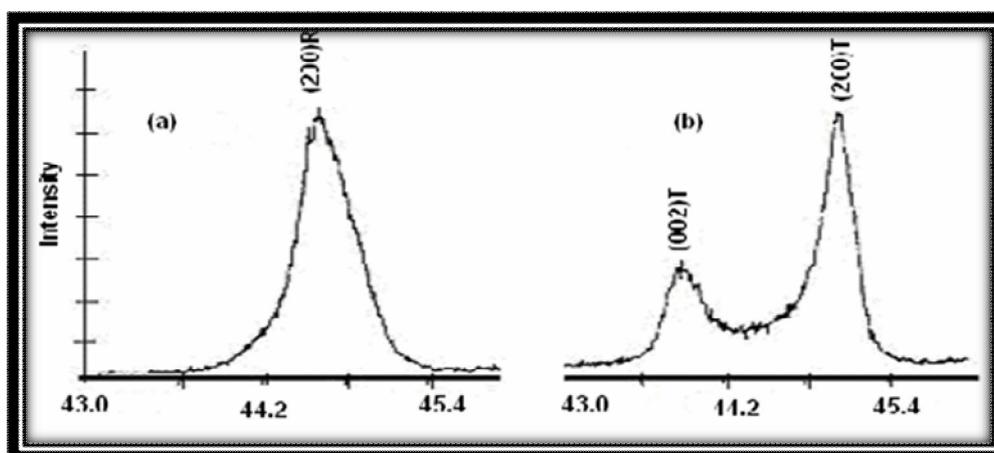


Figure IV.3 Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T).

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morphotropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon la figure IV.4

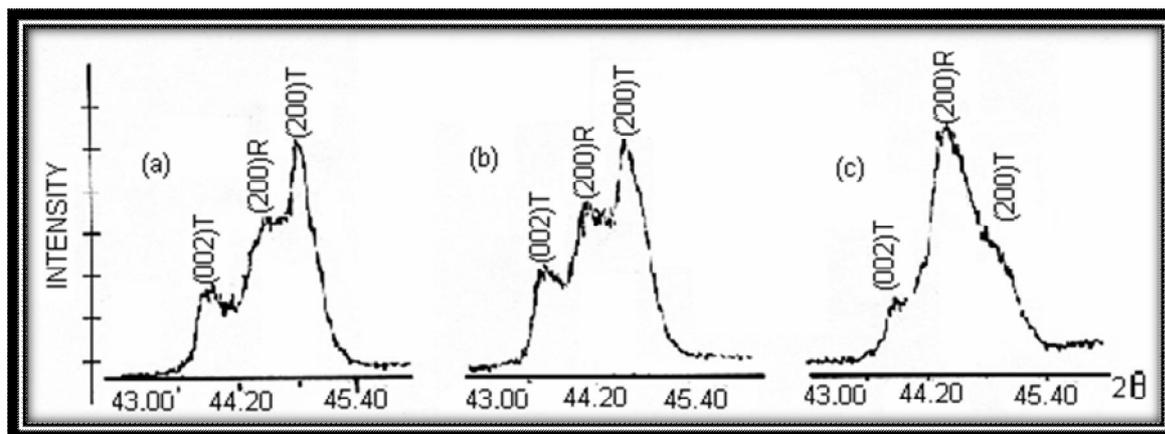
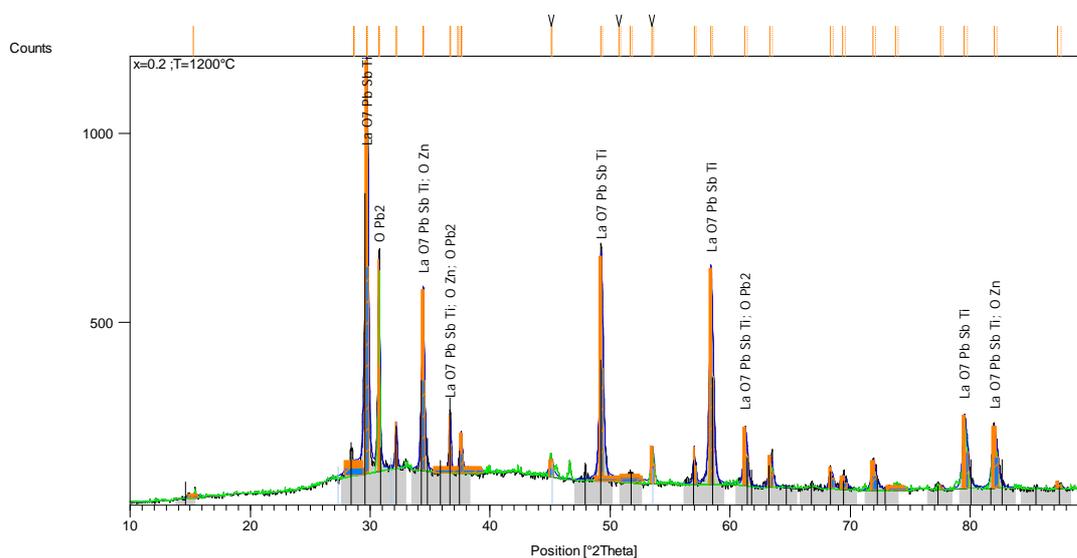


Figure IV.4: les spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrigue (T+R).

a-1) Caractéristique de l'appareil DRX utilisé :

L'analyse DRX des échantillons frittés à 1200 °C est effectuée au sein du **centre de développement des technologies avancées à BABA HASSEN** à l'aide d'un diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$). La figure IV.5 (a,b,c,d) présente les diffracto-grammes DRX des échantillons frittés à $T=1200^{\circ}\text{C}$.



(a)

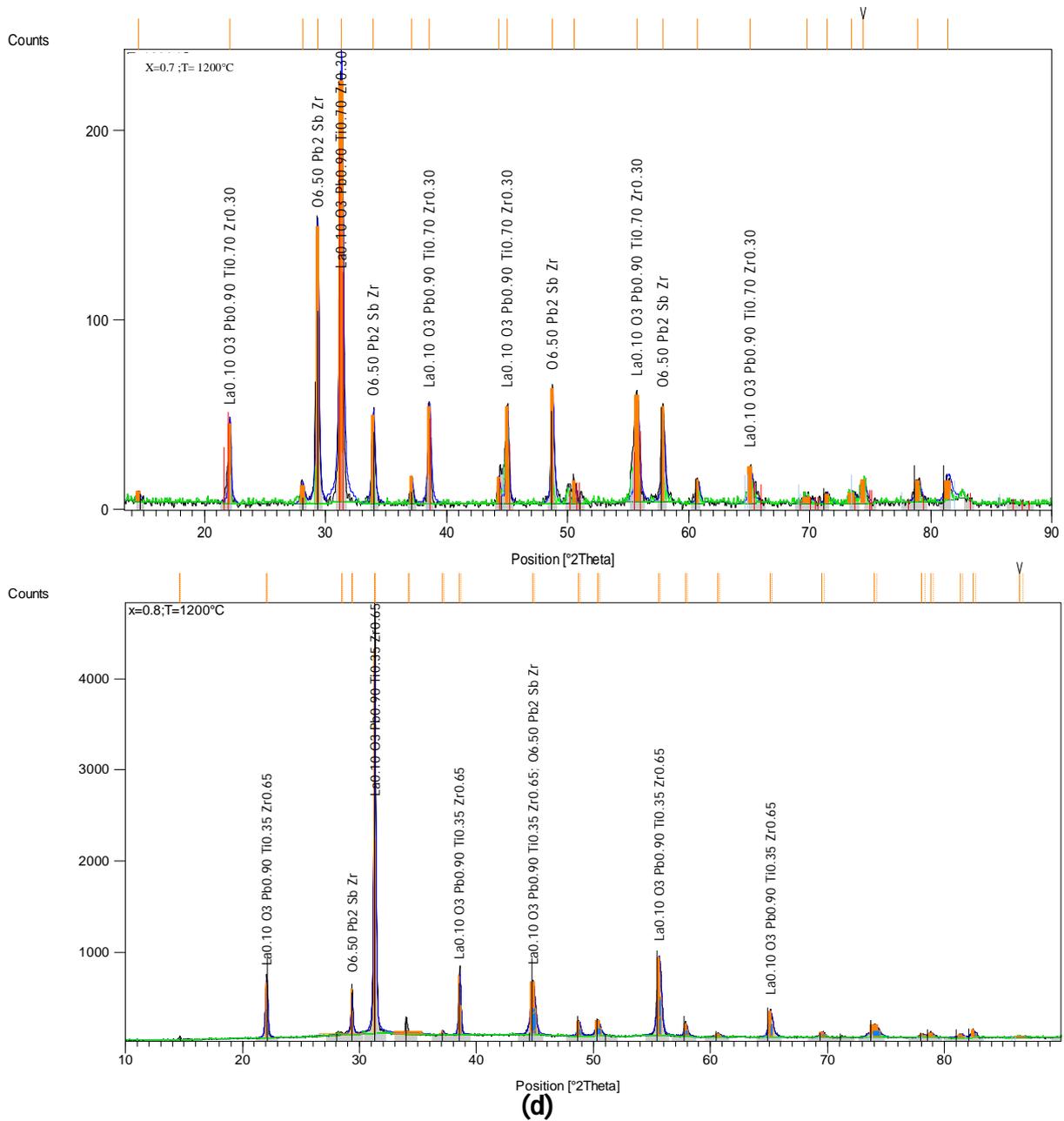


Figure IV.5 (a), (b),(c),(d) Diffractogrammes DRX des échantillons frittés à 1200°C

Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase formée à l'aide de logiciel X'pert Highscore et Celref (ou Xpowder)

Tableau IV.1 phase formée (majoritaire) et paramètres de maille pour chaque échantillon fritté à 1200°C.

Echantillon	Nature et changement de phase et paramètres de maille	
0.8 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.2 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	PbLaTiSbO ₇	
	Cubique Fd3m	
	a=10.4551	
0.7 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.3 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	Pb ₂ ZrSbO _{6.5}	
	Cubique Fd3m	
	a=10.5199	
0.6 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.4 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	Zn _{2.33} Sb _{0.67} O ₄	
	Cubique Fd3m	
	a=8.5354	
0.5 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.5 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	Pb ₂ ZrSbO _{6.5}	
	Cubique Fd3m	
	a=10.5417	
0.4 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.6 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	Pb _{0.9} La _{0.1} (Zr _{0.65} Ti _{0.35})O ₃	Pb ₂ ZrSbO _{6.5}
	Cubique Pm3m	Cubique Fd3m
	a=4.0745	a=10.6225
0.3 Pb (Zn _{1/3} , Sb _{2/3})O ₃ – 0.7 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	Pb ₂ ZrSbO _{6.5}	Pb _{0.9} La _{0.1} (Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₃
	Cubique Fd3m	Tétraгонаle P4/mmm
	a=10.4032	a=b=4.0346; c=4.0714
0.2 Pb (Zn _{1/3} , Sb _{2/3})O ₃ – 0.8 Pb _{0.98} La _{0.02} (Zr _{0.48} ,Ti _{0.52}) O ₃	Pb _{0.9} La _{0.1} (Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₃	
	Tétraгонаle P4/mmm	
	a _T =4.0385 c _T =4.0533	

a-2) Variation des paramètres de maille de l'échantillon $x=0.8$ en fonction de la température de frittage :

Figure IV.6 montre le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ frittées à différentes températures de 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C et 1200°C respectivement. Les phases quadratique, quadratique-rhomboédriques sont identifiés par l'analyse des pics 002 (quadratique), 200 (quadratique), 200 (rhomboédrique) dans l'intervalle de 2θ entre 43 ° et 47 ° conformément à la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) n ° 00-046-0504 et n ° 00-029-0775 pour une phase tétragonale et rhomboédrique respectivement. La transformation de la phase PZT tétragonale-rhomboédrique (T+R) vers la phase tétragonale est observée lorsque la température de frittage prend la valeur 1200°C.

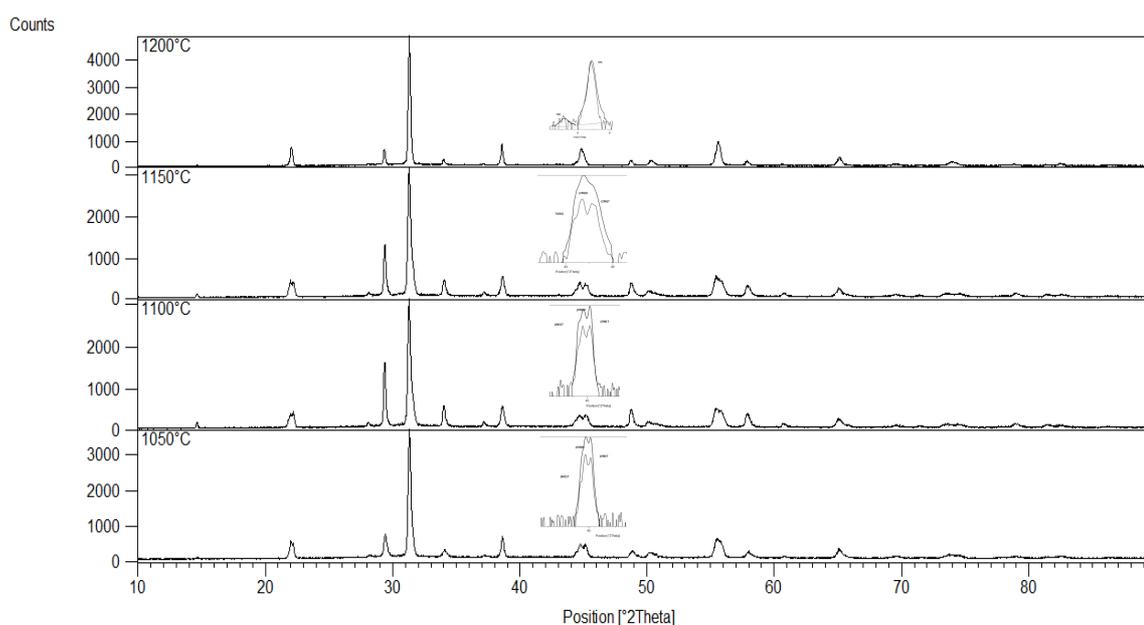


Figure IV.6 Diffractogramme DRX de l'échantillon $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ fritté à 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1200°C.

L'augmentation de la température de frittage provoque un changement dans les paramètres de maille pour les phases tétragonale et rhomboédrique. L'augmentation de la température de frittage conduit à une structure quadratique, ce qui signifie l'élimination de la

phase rhomboédrique. La structure et les paramètres de phase de l'échantillon 0.2Pb (Zn_{1/3} Sb_{2/3}) O₃-0.8 Pb_{0,98} La_{0,02} (Zr_{0,48}, Ti_{0,52}) O₃ fritté à différentes températures sont présentés dans le tableau IV.2 et la figure IV.7. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de l'évolution des pics de phase en utilisant les logiciels X'pert Highscore et Celref.

Tableau IV.2 changement de phase et paramètres de maille de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT frittés à différentes températures.

Temperature de frittage [°C]	1050	1100	1150	1200
Phase	T+R	T+R	T+R	T
Parameters de maille [Å°]	a _T =4.0292	a _T =4.0158	a _T =4.0199	a _T =4.0385
	c _T =4.0793	c _T =4.0699	c _T =4.0771	c _T =4.0533
	a _R =4.1114	a _R =4.0470	a _R =4.1037	c _v /a _t =1.0036
	c _v /a _t =1.0124	c _v /a _t =1.0134	c _v /a _t =1.0142	

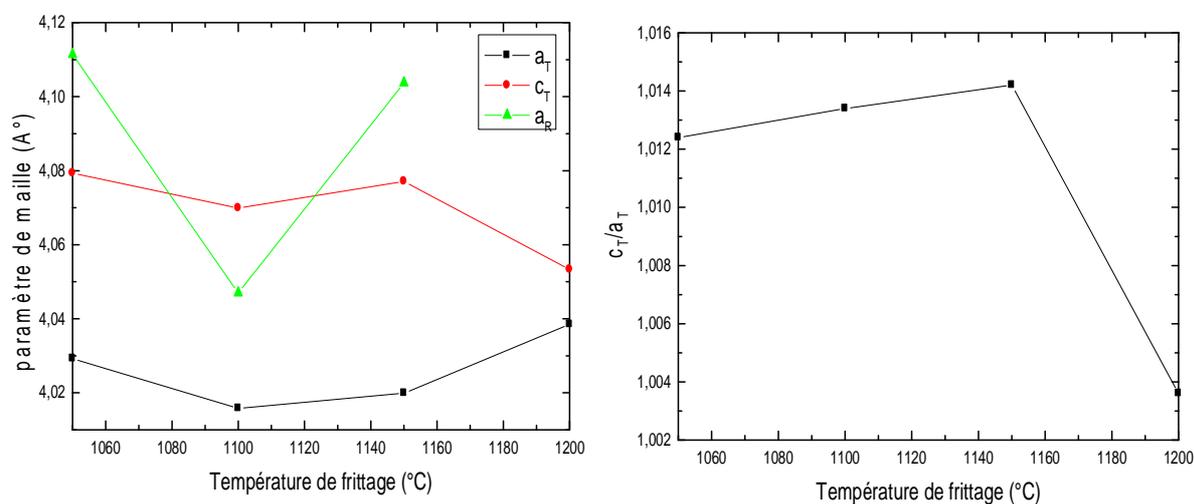


Figure IV.7 Variation des paramètres de maille de l'échantillon x=0.8 en fonction de la température de frittage

L'augmentation de la température du frittage influe sur la position du pic de la phase formée de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT. Ce déplacement est une indication pour un réarrangement

dans la structure cristallographique, une insertion si la différence de (2 θ) est négative, ou il s'agit d'une substitution si la différence est positive; les résultats donnés dans le tableau **IV.3** résume la variation des positions du pic correspond aux phases tétragonale et rhomboédrique (2 θ) de l'échantillon fritté à différentes températures. On voit clairement qu'il existe une diminution de la valeur de position du pic de phase (2 θ) sous l'effet de l'augmentation de la température du frittage, cela signifie qu'il existe une insertion à l'intérieur de la structure de phase

Tableau IV.3 Effet de la température de frittage sur position du pic (2 θ) de phase formée de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT.

Température de frittage [°C]	La position de pic [2. θ]		
	(200) _T	(200) _R	(002) _T
1050	45.1514	44.7486	44.3600
1100	45.1699	44.6773	44.2778
1150	45.1307	44.7043	44.3200
1200	44.8104	--	43.0549

b) Caractérisation par microscope électronique à balayage:

La **figure IV.8** montre la microstructure par le microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon 0.8PZS-0.2PLZT fritté à différentes températures 1050°C, 1100°C, 1150°C et 1200°C. La réduction de la taille des grains est observée avec l'augmentation de la température du frittage. Il peut également être vu clairement que les échantillons 0.8PZS-0.2PLZT préparés, frittés à 1050 ° C et 1100 ° C ont donné lieu à former le produit (Pb₂Sb₂O₇) qui est légèrement poreux avec une distribution uniforme de forme du grain. Cependant, pour les échantillons frittés à 1150 ° C et 1200 ° C, le composé obtenu est (PbLaTiSbO₇) qui est légèrement poreux avec une distribution de forme du grain uniforme. A noter que pour les échantillons frittés à 1200 ° C, une phase pyrochlore, caractérisé par la

forme pyramidale est détecté comme existant. L'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température de frittage est représentée sur la **Figure IV.9**.

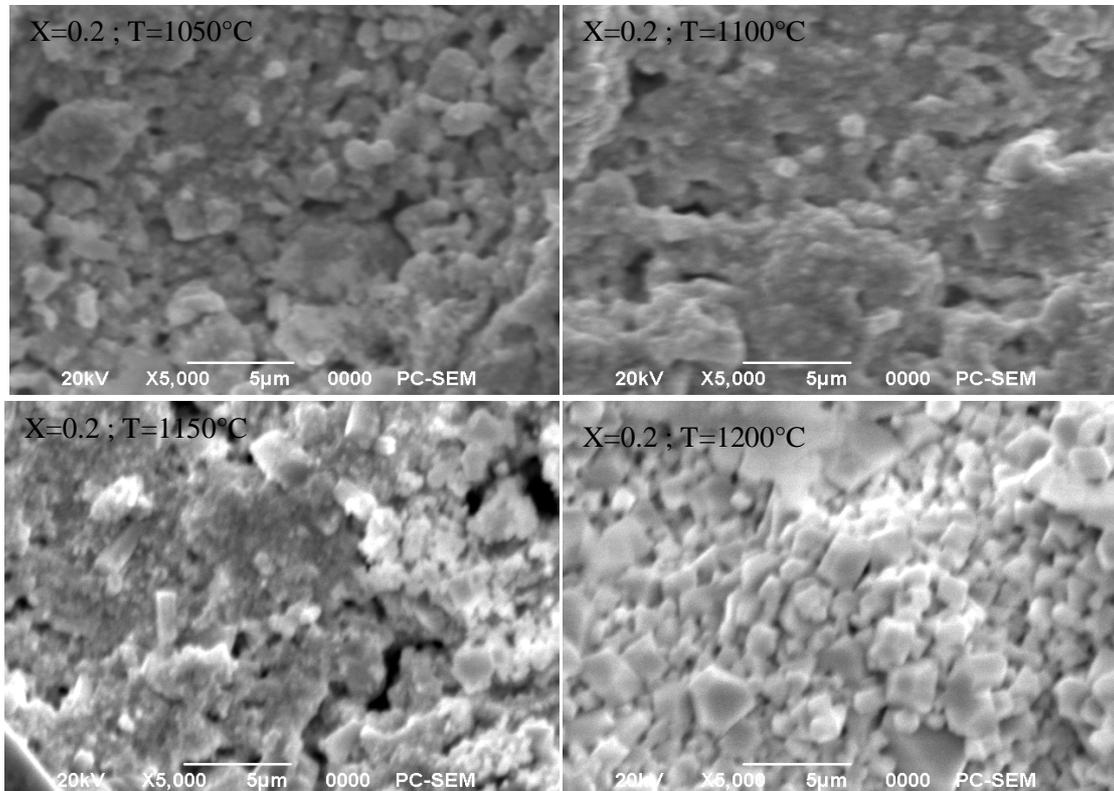


Figure IV.8 images obtenues du MEB de l'échantillon 0.8PZS-0.2PLZT fritté à différentes température a)1050°C, b)1100°C, c)1150°C and d)1200°C pour 2heurs

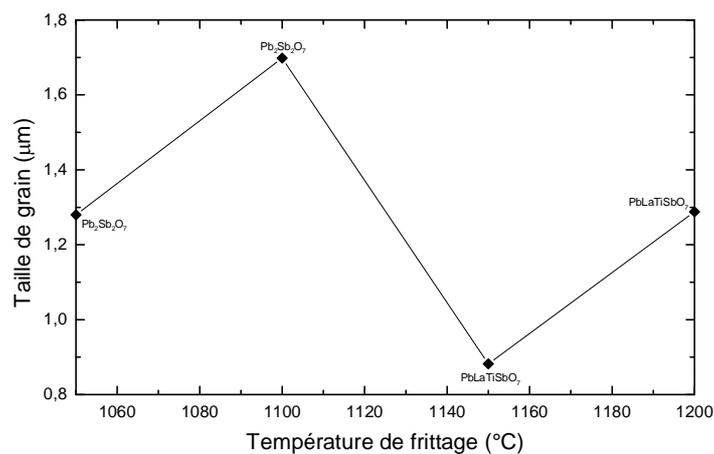


Figure IV.9 évolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon 0.8PZS-0.2PLZT en fonction de la température du frittage

Figure IV.10 montre les images de la microstructure obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons 0,2-PZS 0,8 PLZT frittés à 1050 ° C, 1100 ° C, 1150 ° C et 1200 ° C respectivement. On observe l'augmentation de la taille des grains de manière significative avec l'augmentation de la température du frittage, et on peut clairement voir que l'échantillon 0,2 PZS-0.8PLZT a une distribution non uniforme de forme et la taille du grain. Ainsi, nous pouvons évaluer l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'augmentation de la température du frittage comme illustré à la **figure IV.11**, l'augmentation de la taille des grains est observé de manière significative avec l'augmentation de la température de frittage.

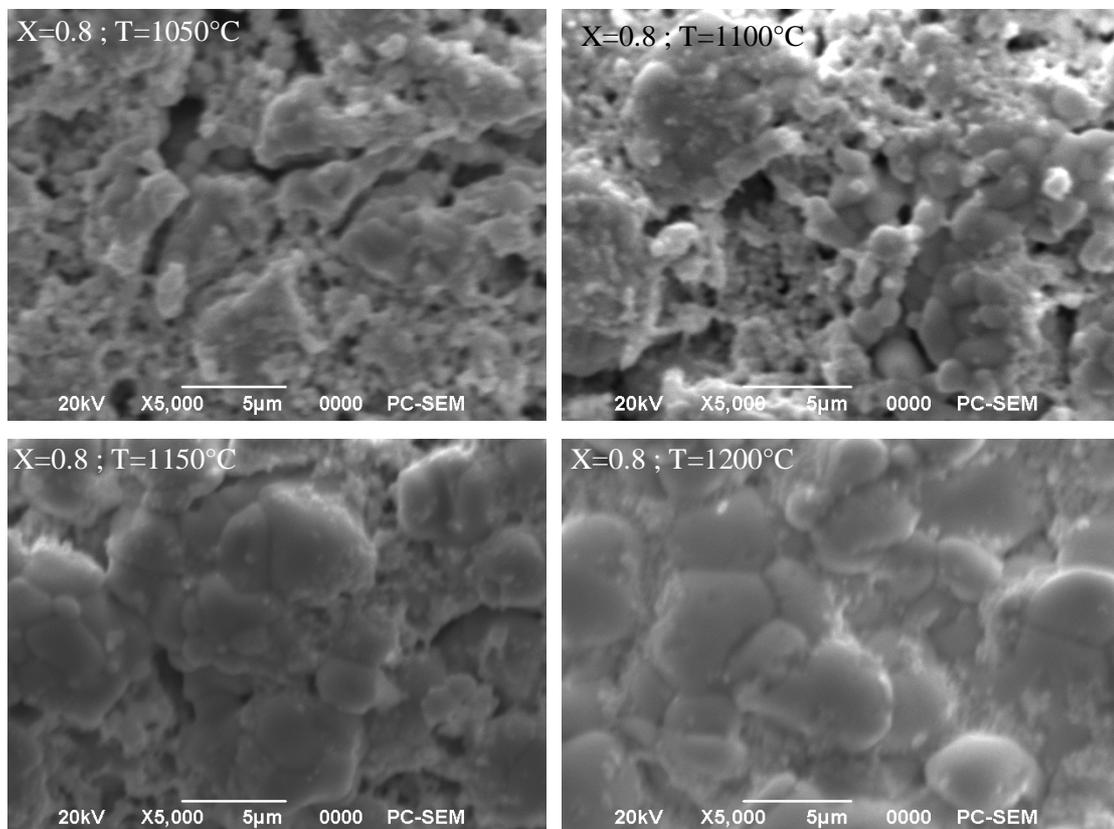


Figure IV.10 images obtenues du MEB de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT fritté à différentes température a)1050°C, b)1100°C, c)1150°C and d)1200°C pour 2heurs

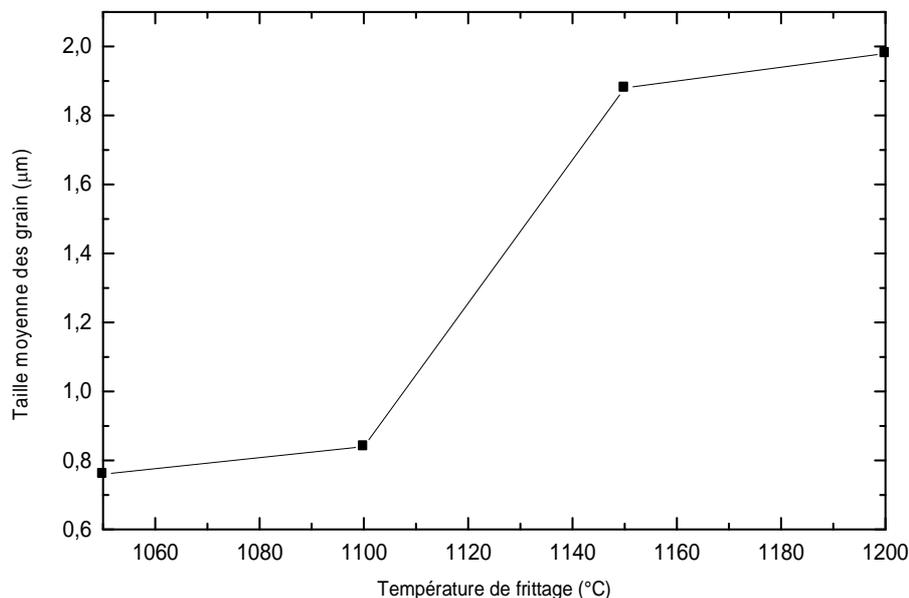


Figure IV.11 évolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon 0.2PZS-0.8PLZT en fonction de la température du frittage

Figure IV.12 (a, b) montre les images de la microstructure obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons 0.6PZS-0.4PLZT frittés à 1050 ° C et 1200 ° C. On observe de façon significative la croissance de la taille des grains avec l'augmentation de la température du frittage, et on observe clairement voir que pour l'échantillon 0.6PZS-0.4PLZT fritté à 1200 ° C le produit obtenu est $(\text{Zn}_{2,33} \text{Sb}_{0,67} \text{O}_4)$ est légèrement poreux avec une distribution uniforme de la forme des grains et une taille moyenne d'environ 6,93 µm et 1,43 µm pour $(\text{Pb}_2 \text{Sb}_2 \text{O}_7)$ obtenu par le frittage à 1050 ° C.

Figure IV.12 (c, d) les images de la microstructure obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons 0.3PZS-0.7PLZT frittés à 1050 ° C et 1200 ° C. On observe un grossissement de la taille des grains de manière significative avec l'augmentation de la température de frittage, et on peut clairement voir que l'échantillon 0.3PZS-0.7PLZT est de nature poreuse et a une distribution non uniforme de forme et de taille des grains.

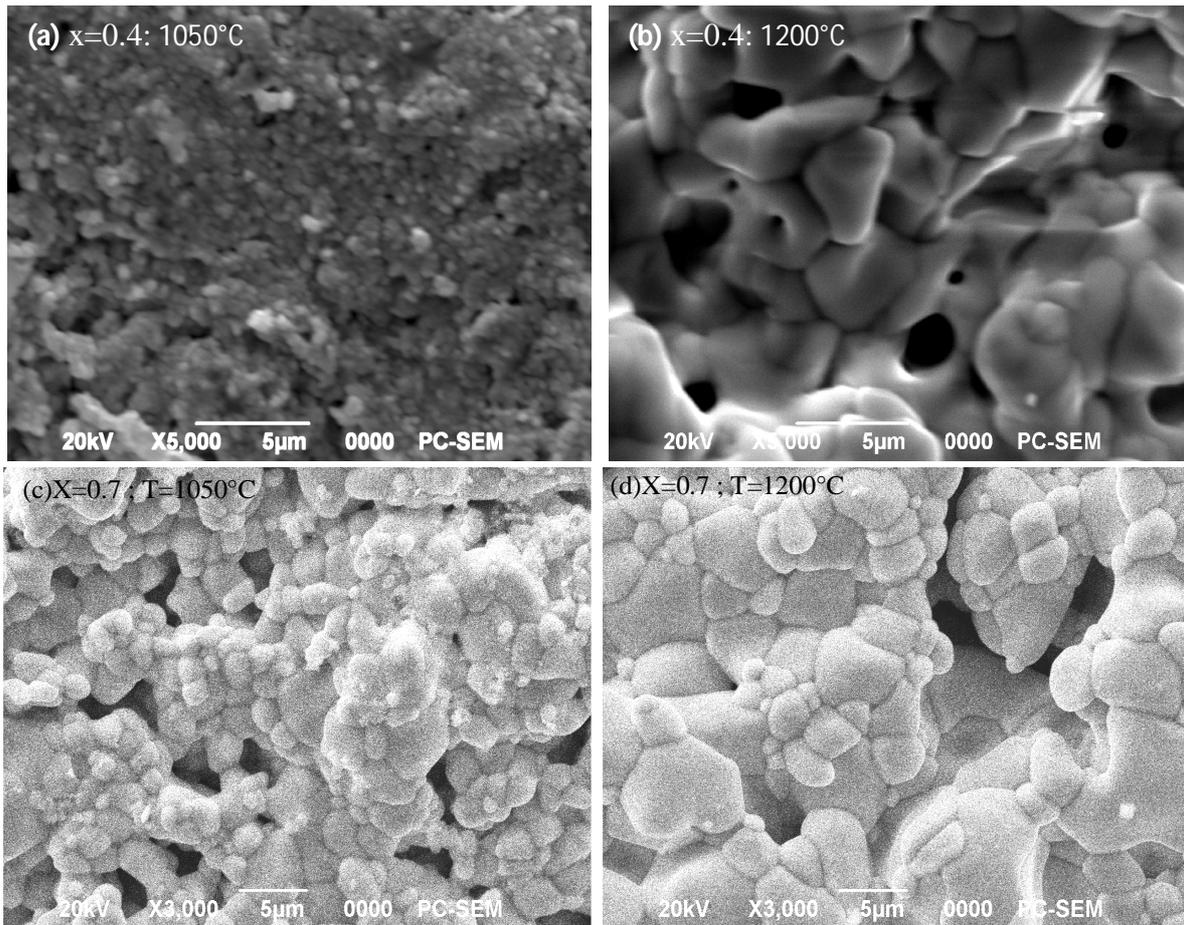


Figure IV.12 images obtenues du MEB des échantillons 0.6PZS-0.4PLZT et 0.3PZS-0.7PLZT frittés:
a) $x=0.4; 1050^{\circ}\text{C}$ b) $x=0.4; 1200^{\circ}\text{C}$ c) $x=0.7; 1050^{\circ}\text{C}$ d) $x=0.7; 1200^{\circ}\text{C}$

IV-4 Etude des propriétés diélectriques

IV-4 -1 Evolution du constant diélectrique (ϵ_r) en fonction de la température

L'objectif d'étude de l'effet de la température sur la constante diélectrique d'un échantillon est de connaître la température de transition entre les deux phases ferroélectrique et paraélectrique, aussi déduire l'effet de la composition.

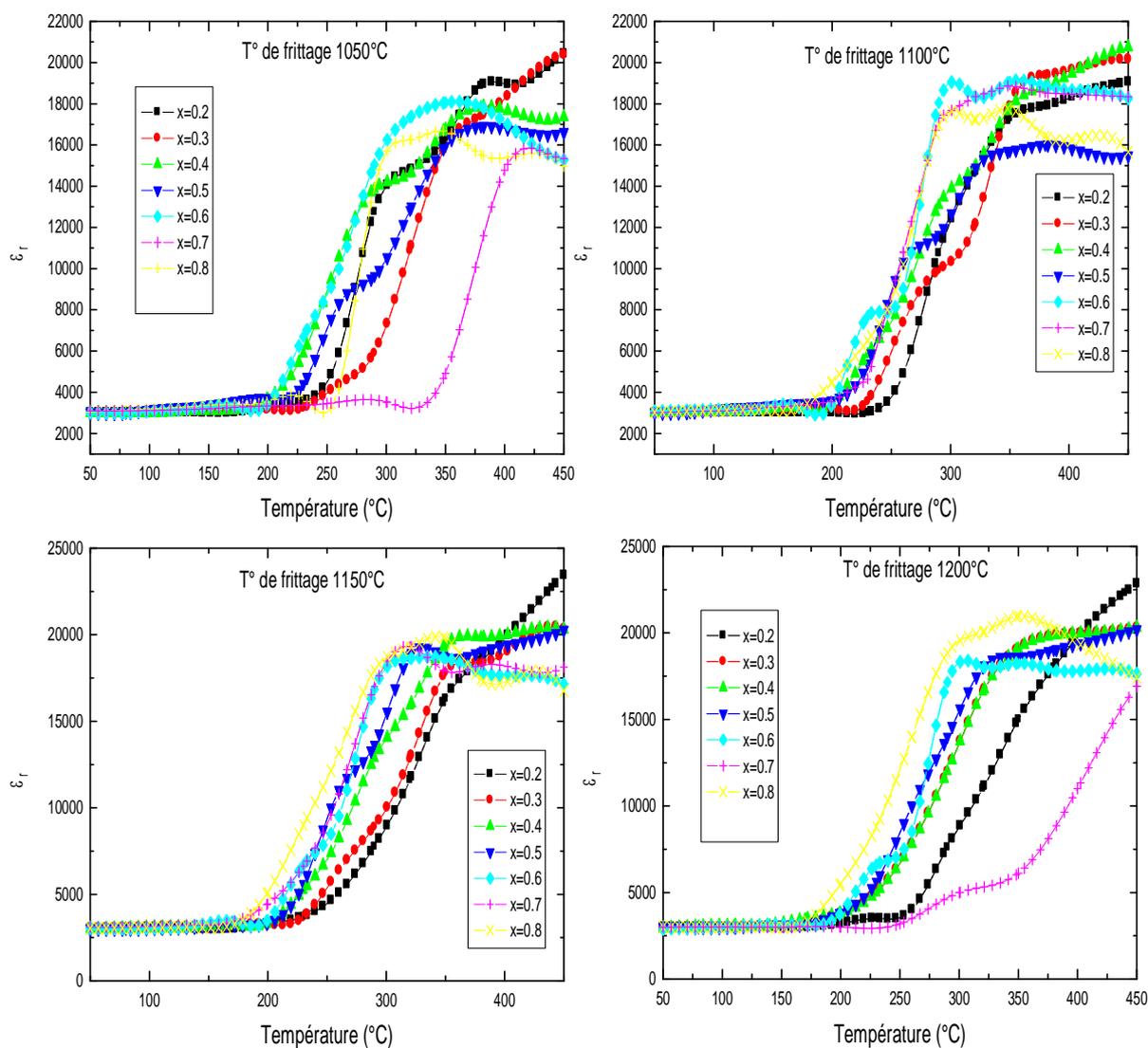


Figure IV.13 Evolution de la constante diélectrique des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1200°C

Les **figures IV.13** donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour **1kHz** comme fréquence de mesure, pour des échantillons frittés à 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C. D'après cette figure on constate que l'évolution de ϵ_r en fonction de température est la même pour la majorité des échantillons veut dire : une augmentation de valeur de ϵ_r avec la croissance de température dans le domaine de la ferroélectricité jusqu'à un maximum correspond à la température de curie (transition ferroélectrique- para électrique), puis elle décroît c'est-à-dire que les échantillons perdent

leurs propriétés ferroélectriques. A noter que quelques échantillons $x=0.2$ et $x=0.7$ leurs températures de Curie dépasse 450°C . La température de transition T_c (température de Curie) correspond à la valeur maximale du pic de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température ; en dessous de cette température la distorsion de la structure pérovskite sous l'effet de la température est engendrée par un déplacement des ions de la maille selon des directions principales du réseau cristallin. Ceci conduit à une polarisation. Notons, que à la température de frittage optimale 1200°C les compositions $x=0.7, x=0.2$ présentent les grandes valeurs de la permittivité diélectrique .

Sur les courbes $\epsilon_r = f(t)$, on observe des anomalies diélectriques pour l'allure de chaque composition. Ces anomalies sont probablement dues à des transitions de phases qui caractérisent les relaxeurs. [3]

Tableau IV.4 : Valeurs de la température de Curie des différents échantillons frittés aux différentes températures.

Ech	La température de Curie ($^{\circ}\text{C}$)			
	T=1050 $^{\circ}\text{C}$	T=1100 $^{\circ}\text{C}$	T=1150 $^{\circ}\text{C}$	T=1200 $^{\circ}\text{C}$
0.8 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.2 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	>450	>450	>450	>450
0.7 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.3 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	>450	>450	>450	>450
0.6 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.4 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	382	>450	>450	>450
0.5 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.5 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	388.98	382.2	>450	>450
0.4 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.6 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	355.08	300.84	321.18	307.62
0.3 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.7 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	>450	348.3	321.18	>450
0.2 Pb (Zn $_{1/3}$,Sb $_{2/3}$)O $_3$ – 0.8 Pb $_{0.98}$ La $_{0.02}$ (Zr $_{0.48}$,Ti $_{0.52}$) O $_3$	348.3	348.3	341.52	355.08

IV-4 -2 Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

La figure IV.14 illustrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes température de frittage (1050, 1150, 1200 $^{\circ}\text{C}$). On constate que les différents échantillons gardent la même allure à différentes température de frittage, cela veut dire que pour l'ensemble des échantillons

l'augmentation de la fréquence cause une décroissance de la constante diélectrique. Cela peut être expliqué par l'existence des différents types de polarisation [4][5]

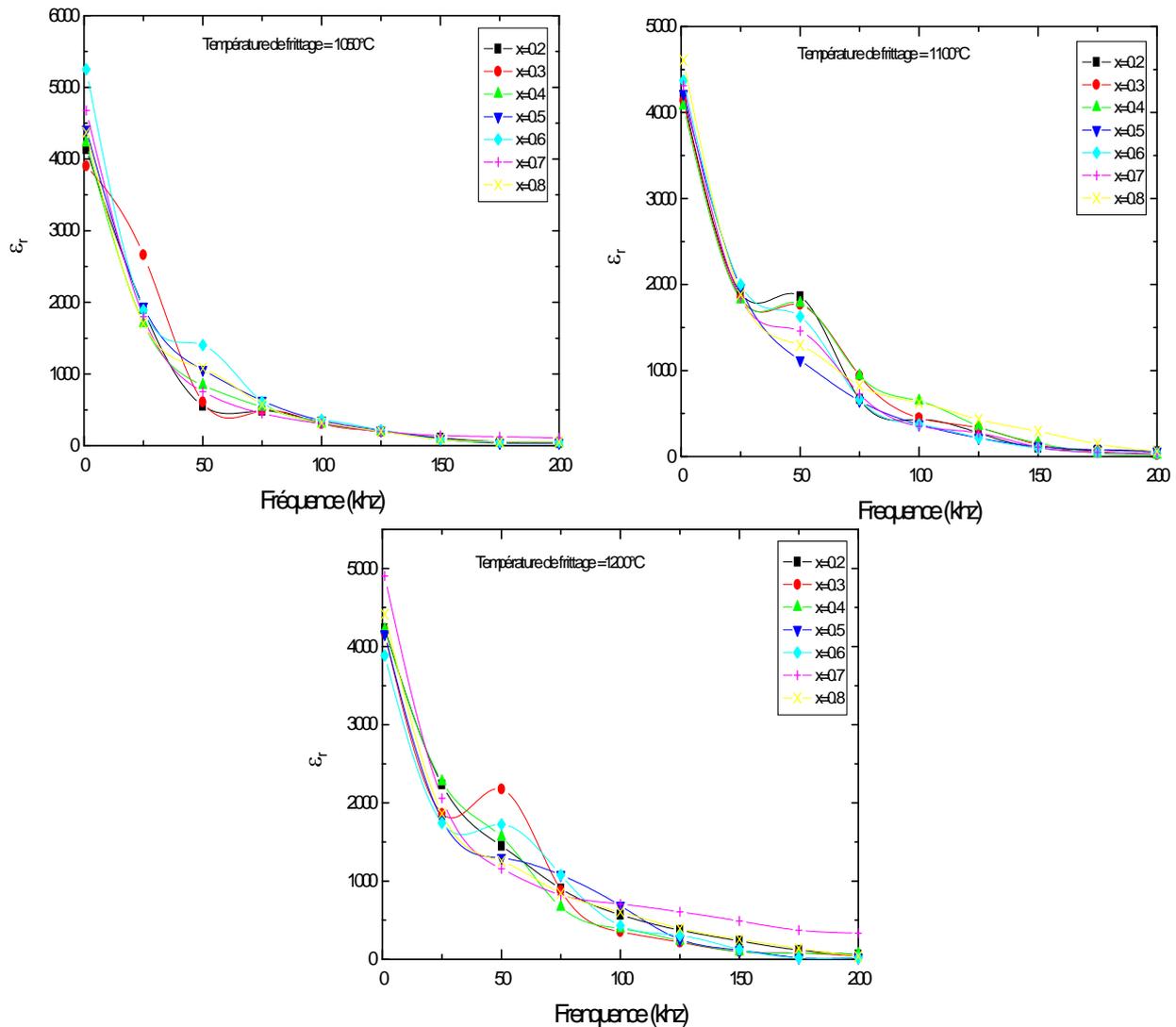


Figure IV.14 Evolution de la constante diélectrique des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la fréquence à différentes températures de frittage: a) 1050°C ,b) 1100°C, c) 1200°C

IV-4 -3 Evolution du facteur de dissipation (pertes diélectriques tgδ) en fonction de la température

La figure IV.15 montre l'évolution du facteur de dissipation Tgδ en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons à différentes températures de frittage. Il est clair que le facteur de dissipation croît continuellement avec l'augmentation de la température jusqu'à où il prend une valeur maximale qui indique un maximum des pertes

diélectriques de l'échantillon puis il décroît. Cette décroissance est causée par l'augmentation de la température qui entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [6][7]

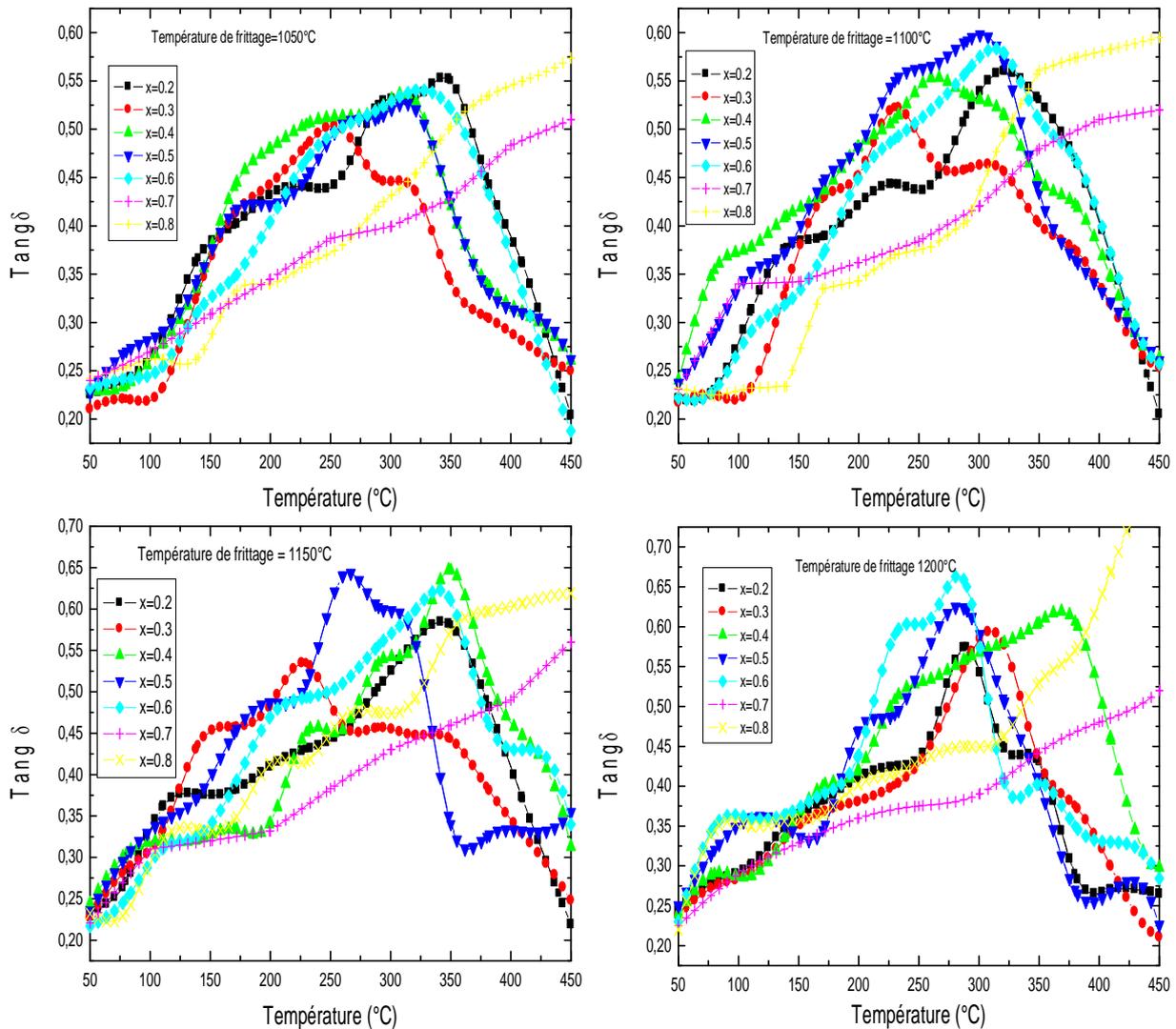


Figure IV.15 Evolution de la perte diélectrique $Tang\delta$ des échantillons $(1-x)PZS-x PLZT$ en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1200°C

IV-4 -4 Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

Dans la figure IV.16 nous présentons La variation du facteur de dissipation $Tg\delta$ en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons aux différentes températures de frittages. On constate qu'aux basses fréquences les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences.

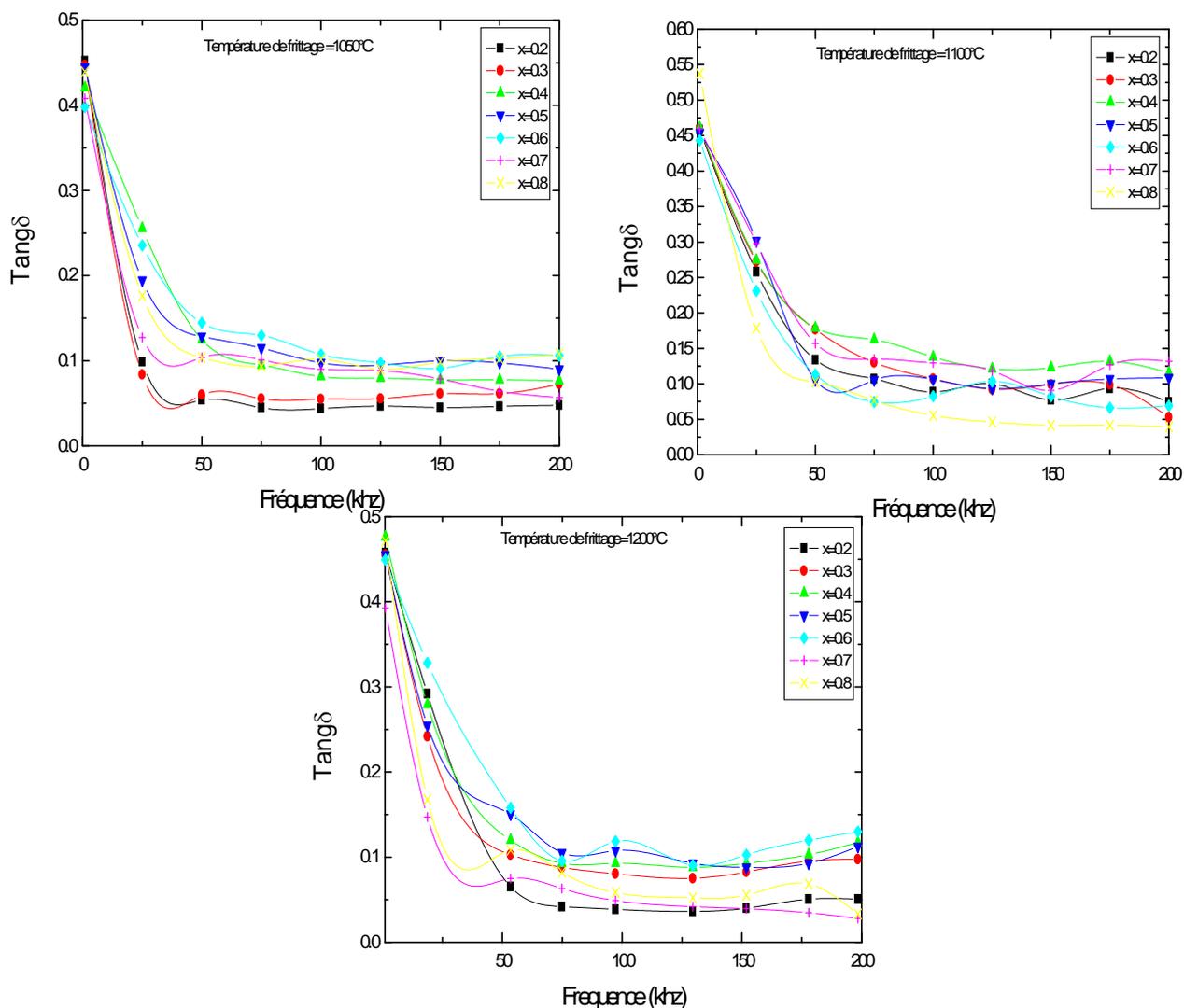


Figure IV.16 Evolution de la perte diélectrique $Tang\delta$ des échantillons $(1-x)PZS-x PLZT$ en fonction de la fréquence à différentes températures de frittage: a) $1050^{\circ}C$,b) $1100^{\circ}C$, c) $1200^{\circ}C$

IV-4 -5 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

La figure **IV.17** illustre l'évolution de la résistivité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à $1050^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$ et $1200^{\circ}C$. On observe que plus la température augmente la résistivité diminue, cela peut être expliqué qu'à haute température et sous l'effet du phénomène du transfert thermique par conduction à travers les couches solide du matériau (l'échantillon) ce dernier est excité par l'énergie thermique qui peut causer une certaine mobilité des ions.

La figure **IV.18** illustre l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à $1050^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$ et $1200^{\circ}C$, la conductivité électrique est l'inverse de la résistivité, donc il s'agit d'une croissance de ce grandeur physique avec l'augmentation de la température et cela aussi peut être expliqué par

l'excitation thermique provoquée par l'effet du phénomène du transfert thermique par conduction à travers les couches du matériau (l'échantillon) qui cause une mobilité des ions résulte une conductivité du matériau plus importante. Aussi on Note généralement que les échantillons $x=0.5$; 0.6 ; 0.7 ; 0.8 qui contiennent un pourcentage du lanthane, et ce dernier a comme effet d'abaisser la résistivité et d'améliorer la conductivité.

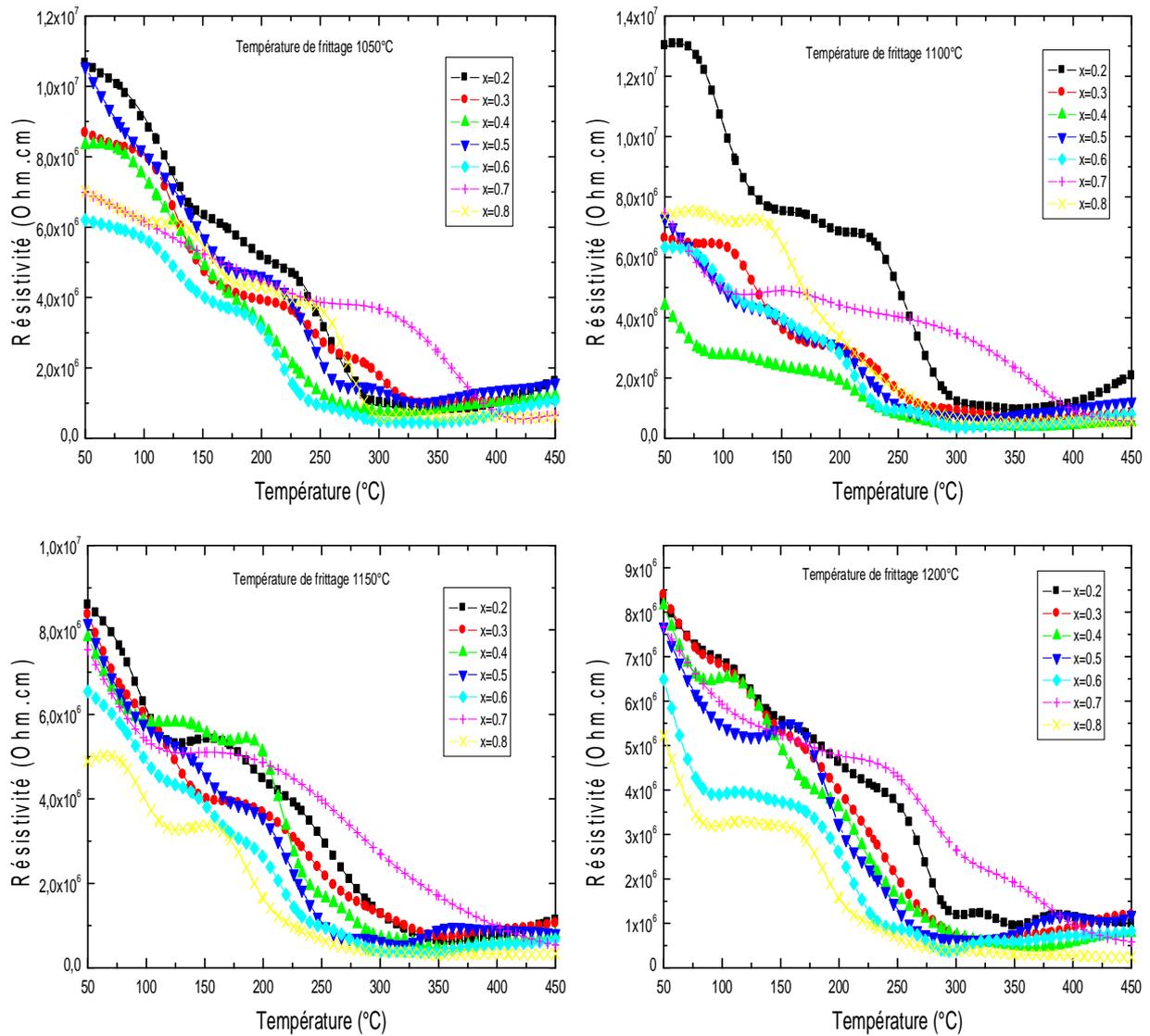


Figure IV.17 Evolution de la résistivité des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C , c) 1150°C, d) 1200°C

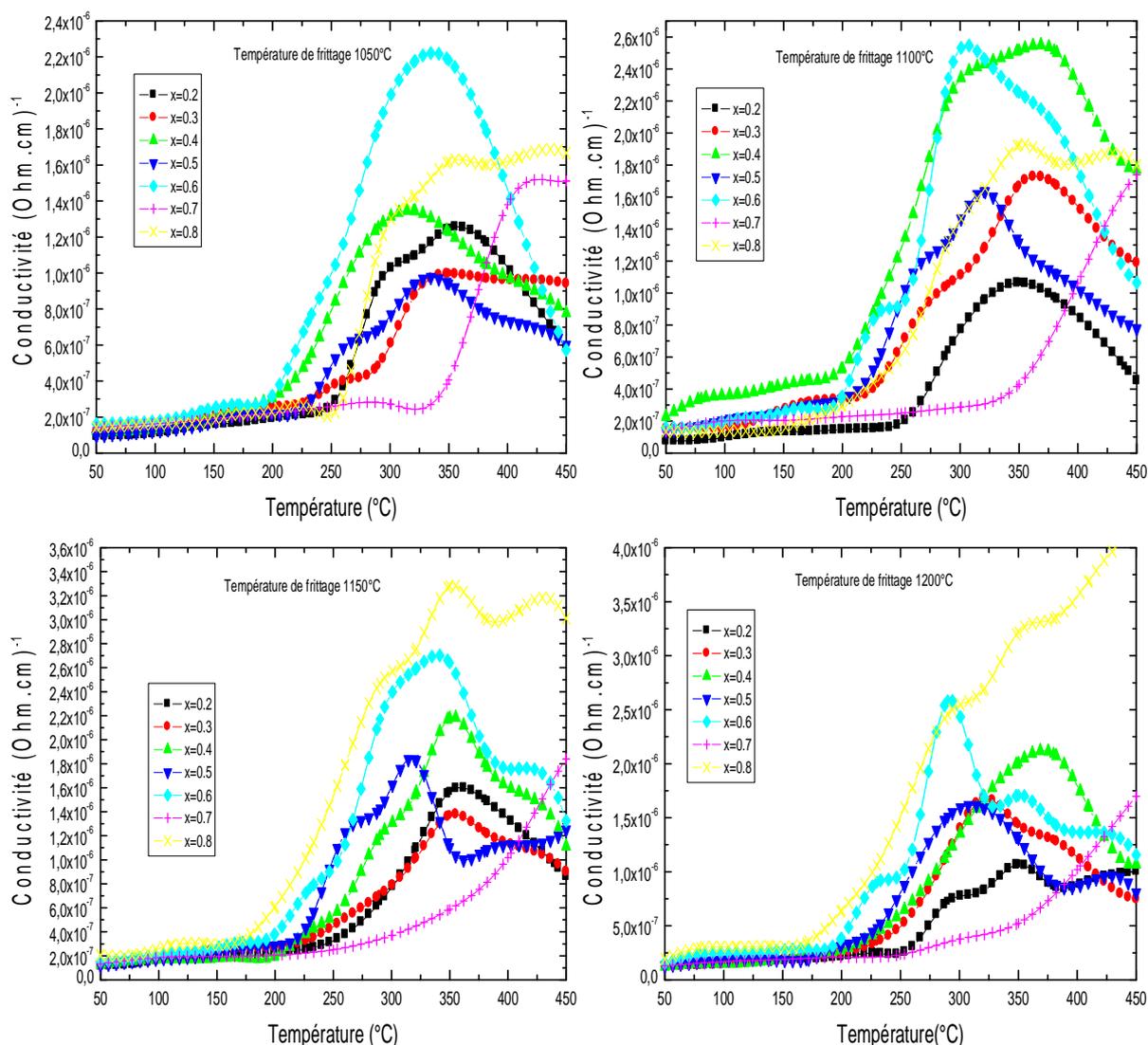


Figure IV.18 Evolution de la conductivité des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température à différentes températures de frittage: a) 1050°C , b) 1100°C , c) 1150°C , d) 1200°C

IV-4 -6 Rigidité électrique

La rigidité électrique est la tension de claquage correspond à une valeur critique du champ électrique appliqué à un matériau diélectrique au delà de cette valeur le matériau perd ses propriétés d'isolation [8]

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés aux différentes températures, par application d'une haute tension qui augmentant progressivement (de 0 à 6 kV) jusqu'au claquage. Les résultats obtenus de la rigidité électrique des différents échantillons sont présentés dans le tableau **IV.4**.

Tableau IV.5 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures.

Ech	La tension de claquage (kV/mm)			
	T=1050°C	T=1100°C	T=1150°C	T=1200°C
0.8 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.2 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	5	5.5	5.5	5.6
0.7 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.3 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	4.1	4.5	4.4	4.5
0.6 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.4 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	4	4.2	4	4.25
0.5 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.5 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	4	4	4	4.1
0.4 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.6 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	3	3.5	3.5	3.95
0.3 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.7 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	2.4	2.5	3	3.3
0.2 Pb (Zn _{1/3} ,Sb _{2/3})O ₃ – 0.8 Pb _{0,98} La _{0,02} (Zr _{0,48} ,Ti _{0,52}) O ₃	1.5	2	2.5	2.9

IV-5 Etude des propriétés piézoélectriques

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance pour une fréquence de mesure 1kHz.

IV-5-1 Evolution de K_p en fonction de la température de frittage

La figure IV.19 montre l'évolution du facteur de couplage K_p des échantillons en fonction de la température de frittage. On constate que ce facteur croit progressivement avec la croissance de la température de frittage, jusqu'à un maximum de 0,67453, 0,68067, 0,69523 pour l'échantillon $x=0.6$; 0.7 et 0.8 respectivement à la température de frittage 1200°C, ce qui donne une confirmation que cette température est optimale pour le frittage.

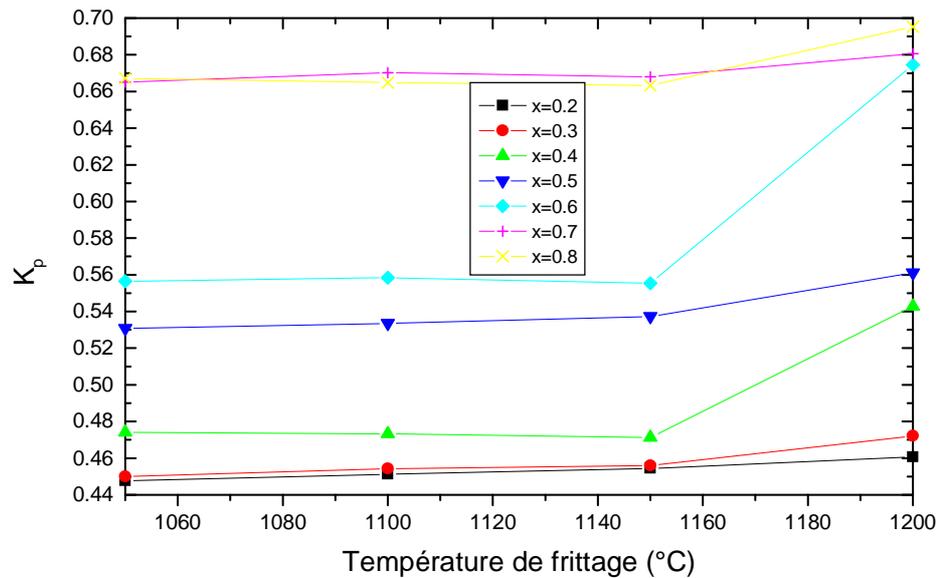


Figure IV.19 Evolution de coefficient de couplage électromécanique des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température de frittage

IV-5-2 Evolution de K_p en fonction de la composition

La figure **IV.20** montre l'évolution de K_p en fonction de la fraction chimique des échantillons à différentes température de frittage. La composition des échantillons influe directement sur l'évolution du facteur de couplage électromécanique planaire K_p . d'après cette figure on constate une augmentation de ce facteur avec la croissance du taux de PLZT jusqu'à une valeur maximale $K_p = 0,67453, 0,68067, 0,69523$ pour l'échantillon $x=0.6 ; 0.7$ et 0.8 respectivement à la température de frittage optimale 1200°C , aussi que pour les autres températures de frittage on observe la même évolution mais avec des valeurs inférieurs par rapport à la température optimale.

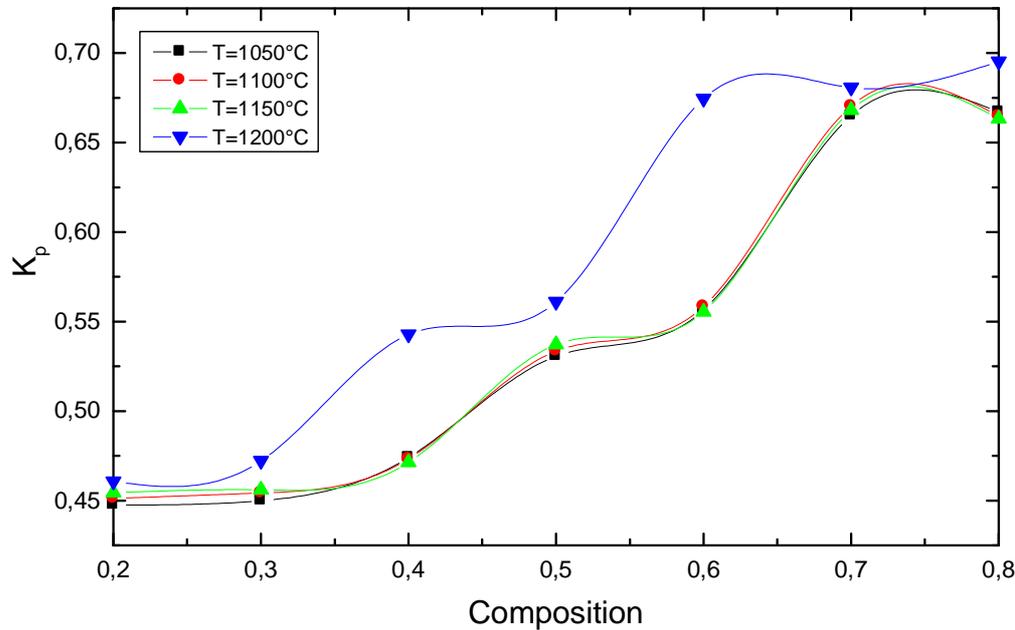


Figure IV.20 Evolution de coefficient de couplage électromécanique des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la composition pour différentes températures de frittage

IV-5-3 Evolution de K_p en fonction de la température

La figure **IV.21** illustre l'effet de la température sur le facteur de couplage électromécanique planaire K_p des échantillons et à différentes température de frittage. Ce qui est remarquable une diminution progressive de ce facteur avec l'augmentation de la température ; peut être qu'on peut expliqué ceci par l'excitation énergétique engendrée par le phénomène du transfert de chaleur à travers le matériau solide (l'échantillon) , l'augmentation du température implique une augmentation du flux thermique (transport des calories) qui favorise la mobilité des ions, ce qui résulte un bouleversement progressif des moments dipolaires qui s'orientent d'une manière arbitraire.

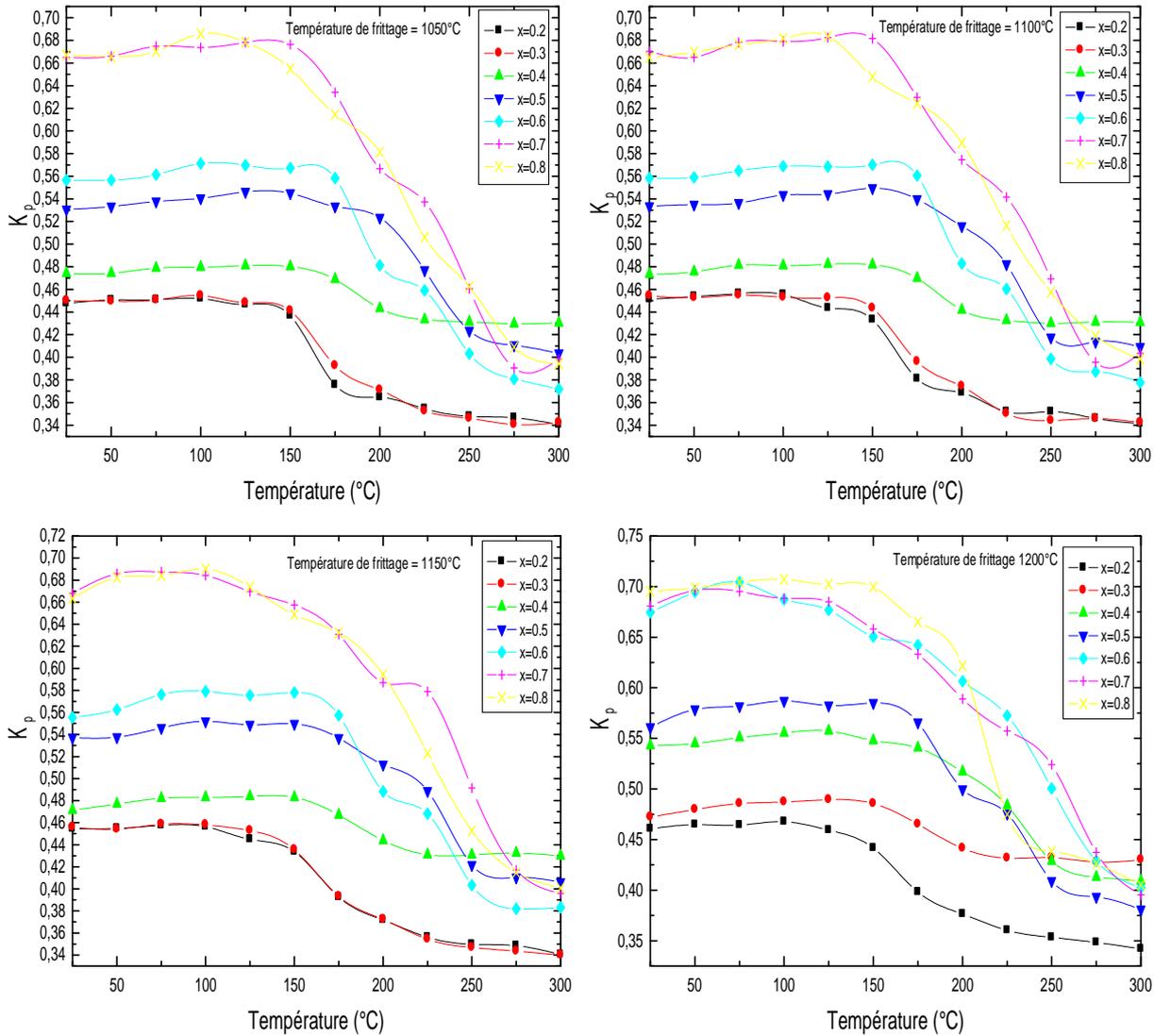


Figure IV.21 Evolution de coefficient de couplage électromécanique des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température pour différentes températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1200°C

IV-5-4 Variation de d_{31} en fonction de la composition

Le figure IV.22 illustre la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la composition x pour l'ensemble des échantillons et à la température de frittage optimale 1200 °C. Généralement on peut constater une augmentation de ce coefficient avec la croissance de la valeur x vers des compositions riches en PLZT à différentes température de frittage.

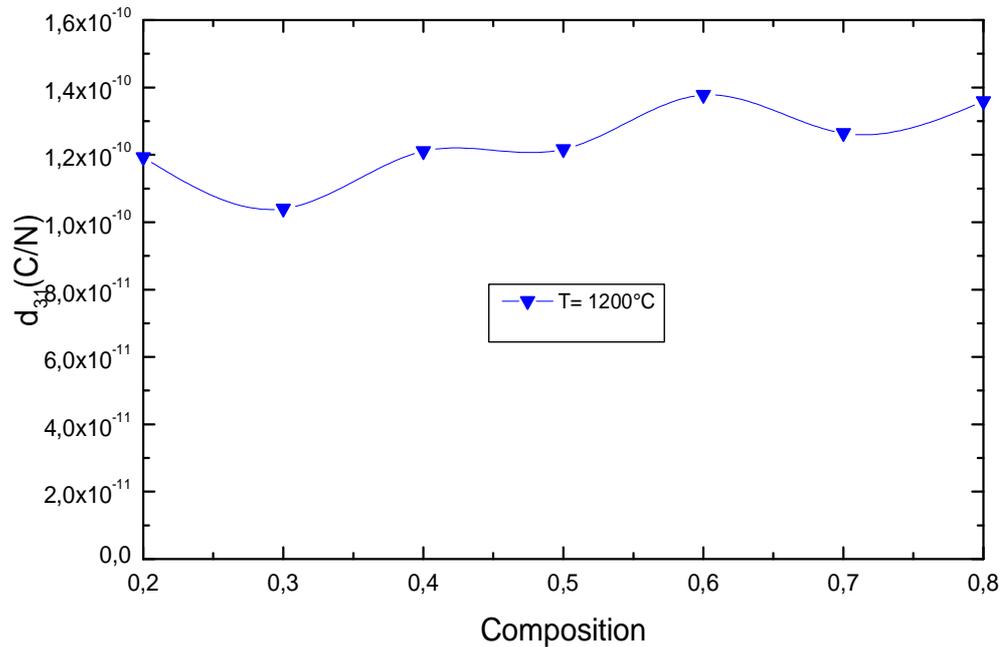


Figure IV.22 Evolution de coefficient d_{31} des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{PLZT}$ en fonction de la composition et pour la température de frittage 1200°C

IV-5-5 Variation de d_{31} en fonction de la température de frittage

L'influence de la température de frittage sur la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} pour les échantillons est montrée par la figure **IV.23**. D'après cette figure on observe une augmentation du coefficient de charge d_{31} avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à une valeur maximale à la température de frittage optimale. Cette augmentation du coefficient d_{31} est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [10]

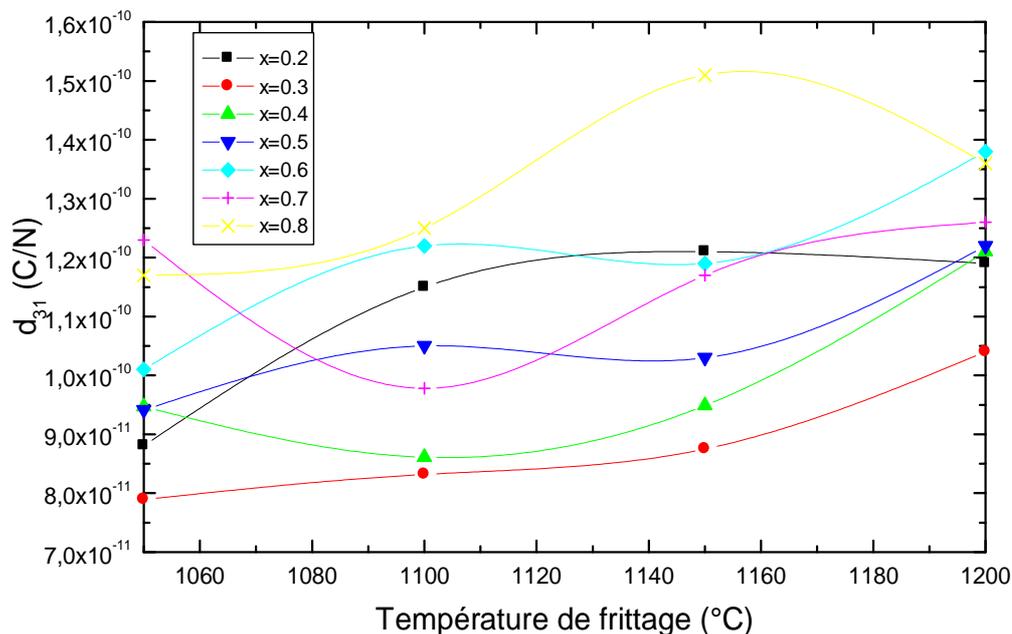


Figure IV.23 Evolution de coefficient d_{31} des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la températures de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C

IV-5-6 Variation de d_{31} en fonction de la température

Le figure **IV.24** représente la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température pour les différents échantillons et à la température de frittage optimale. D'après cette figure on constate une croissance puis décroissance alternative (escalier) du coefficient piézoélectrique de charge avec l'augmentation de la température pour la majorité des échantillons on exception les échantillons $x=0.2$ et $x=0.3$ (riche en Zn et Sb) ou il y a une diminution directe du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} avec l'augmentation de la température.

La décroissance coefficient piézoélectrique de charge d_{31} est due au transfert thermique (qui cause des agitations thermiques) qui provoque un désordre dans le matériau.

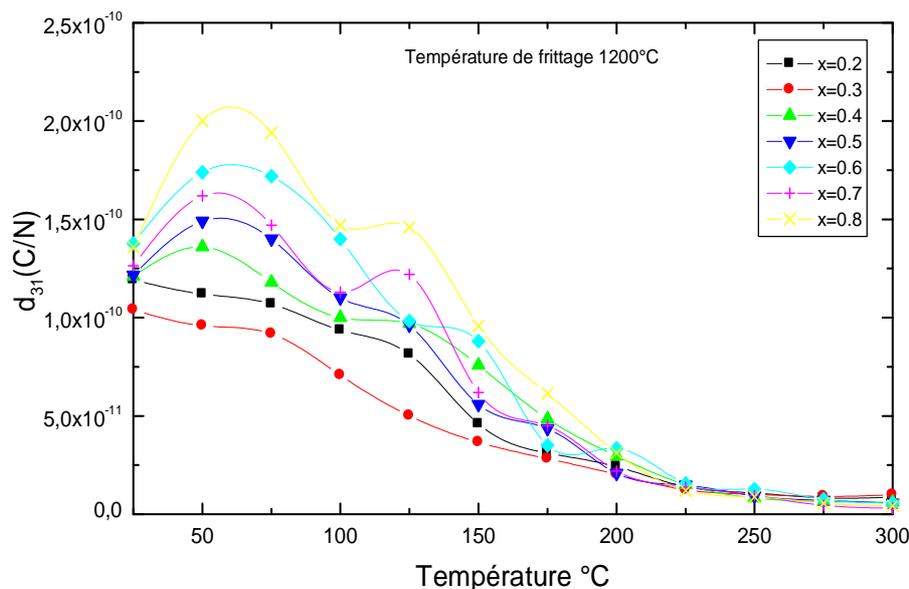


Figure IV.24 Evolution de coefficient d_{31} des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température et à température de frittage 1200°C

IV-5-7 Variation de g_{31} en fonction de la composition

Le figure IV.25 illustre la variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la composition x (pour l'ensemble des échantillons) et à la température de frittage optimale 1200°C . Généralement on peut constater une augmentation de ce coefficient avec la croissance de la valeur x vers des compositions riches en PLZT à différentes température de frittage.

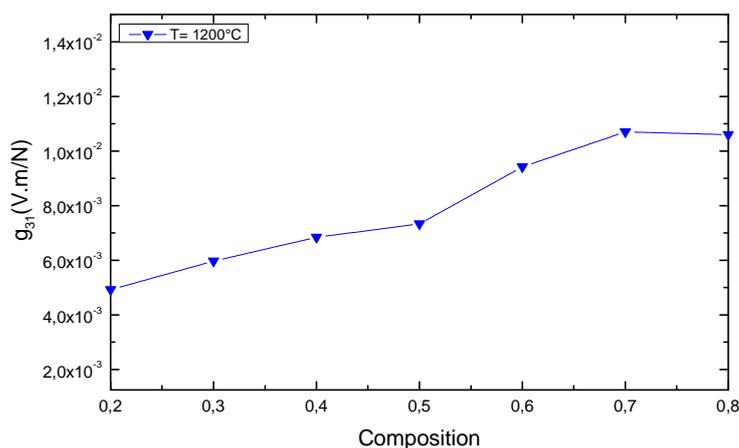


Figure IV.25 Evolution de coefficient g_{31} des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la composition et pour la température de frittage 1200°C

IV-5-8 Variation de g_{31} en fonction de la température de frittage

L'influence de la température de frittage sur la variation du piézoélectrique de tension g_{31} pour les échantillons est montrée par la figure IV.26. D'après cette figure on observe une augmentation du piézoélectrique de tension g_{31} avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à une valeur maximale à la température de frittage optimale. Cette augmentation piézoélectrique de tension g_{31} est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [10]

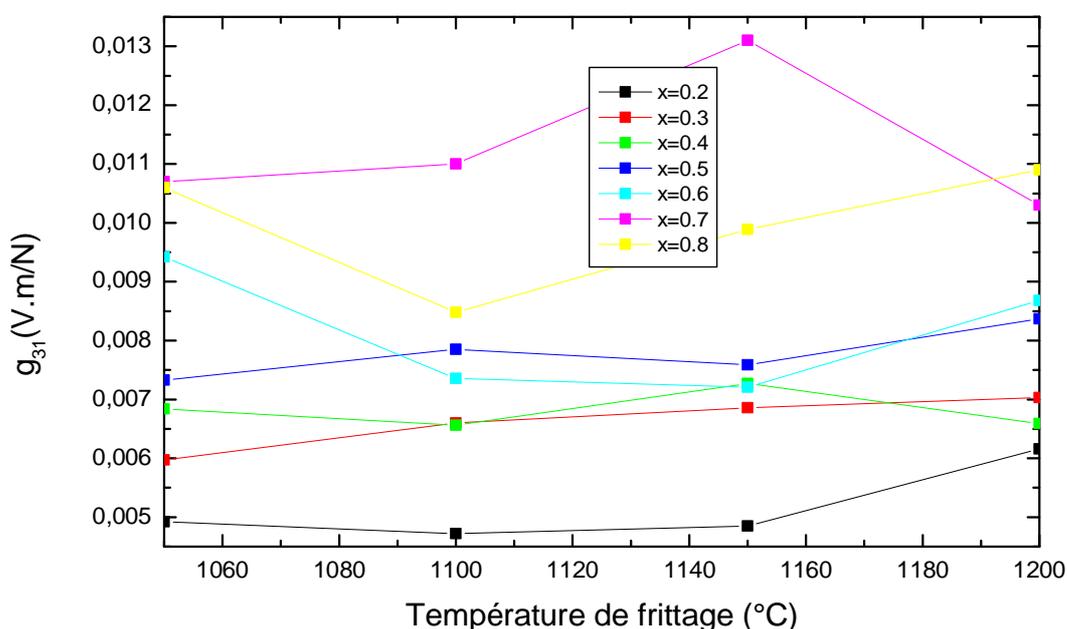


Figure IV.26 Evolution de coefficient g_{31} des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température de frittage

IV-5-9 Variation de g_{31} en fonction de la température

Le figure IV.27 représente la variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la température pour les différents échantillons et à la température de frittage optimale. D'après cette figure on constate une croissance puis décroissance alternative (escalier) du piézoélectrique de tension avec l'augmentation de la température pour la majorité des échantillons on exception les échantillons $x=0.2$ et $x=0.3$ (riche en Zn et Sb) ou il y a une diminution directe du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} avec l'augmentation de la température.

La décroissance piézoélectrique de tension g_{31} est peut être due au transfert thermique (qui cause des agitations thermiques) qui provoque un désordre dans le matériau.

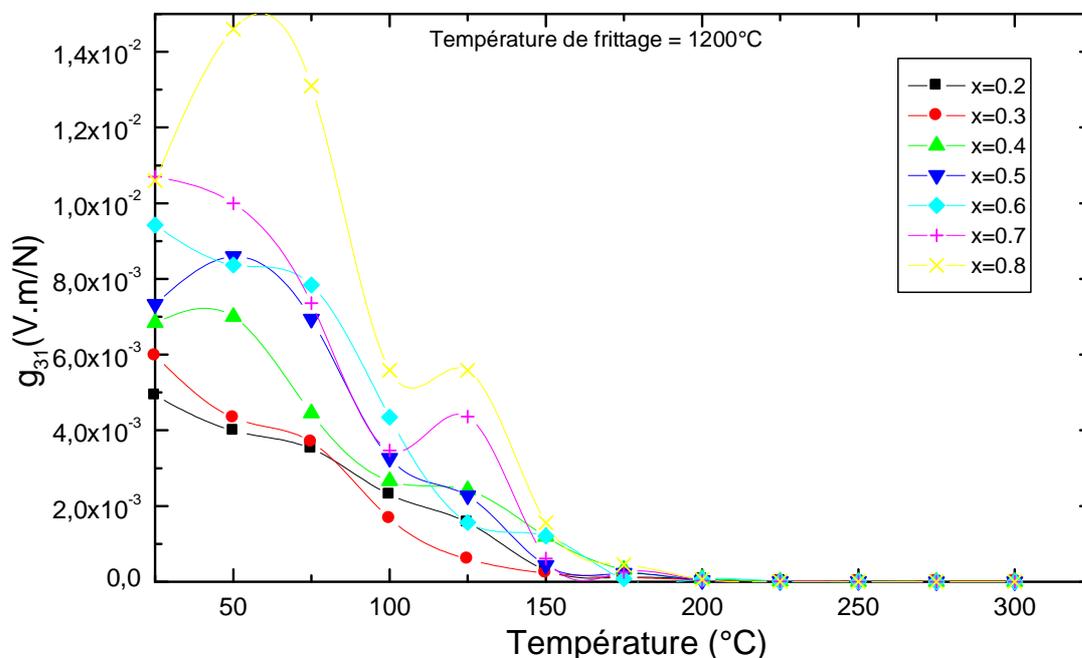


Figure IV.27 Evolution de coefficient g_{31} des échantillons $(1-x)\text{PZS}-x\text{ PLZT}$ en fonction de la température et à température de frittage 1200°C

IV-5 -10 Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage et de la composition

D'après les figures **IV. 28** et **IV.29** on peut observer clairement que l'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition x est la même que celle pour d_{31} . Cela veut dire une augmentation du facteur Q_m avec l'augmentation de la température de frittage pour prendre des valeurs maximales à la température de frittage optimale 1200°C (fig. **IV. 28**), et l'inverse avec l'augmentation de la fraction x vers des compositions riches en PLZT le facteur de qualité mécanique diminue .

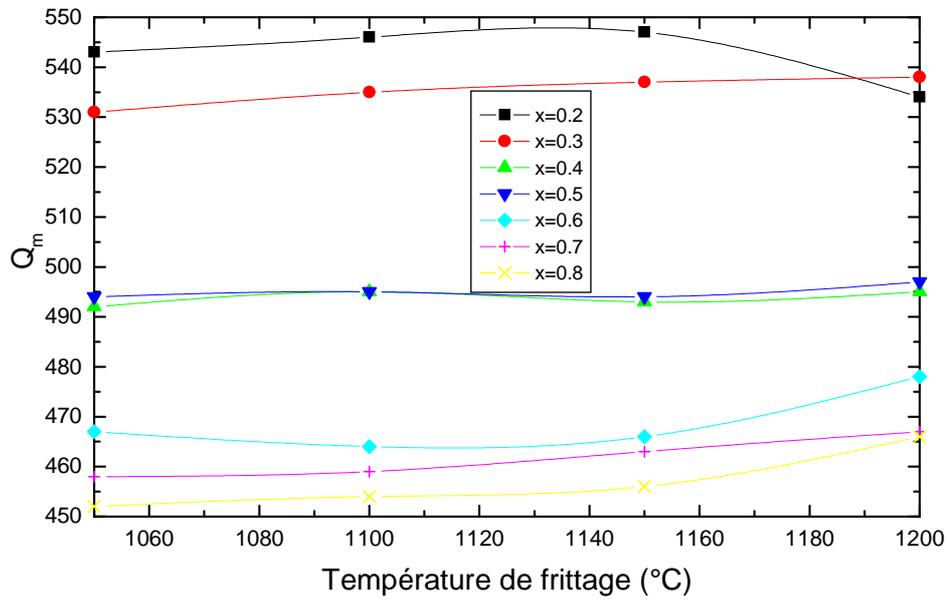


Figure IV.28 Evolution de coefficient Q_m des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C

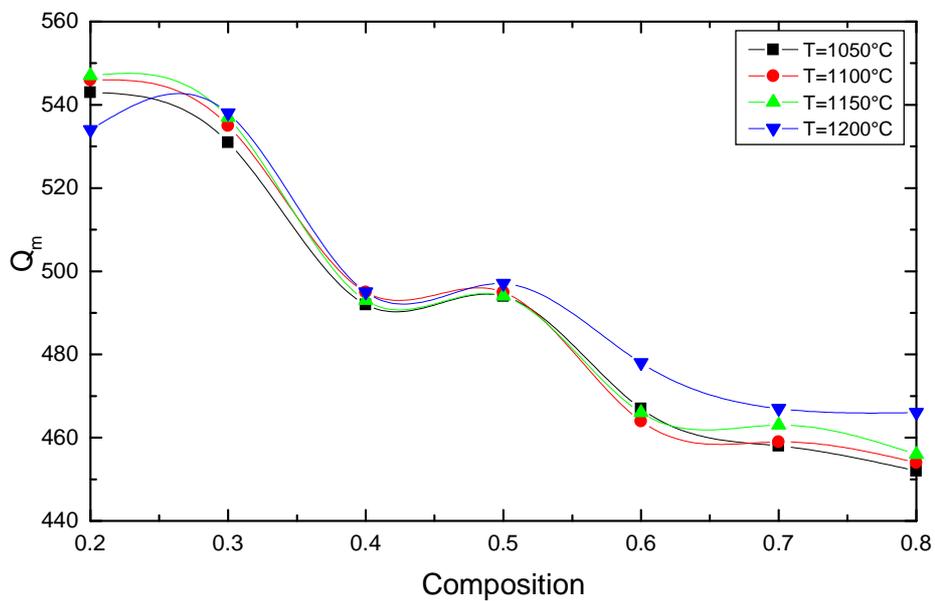


Figure IV.29 Evolution de coefficient Q_m des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la composition et pour différentes température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C

IV-5 -11 Evolution de Q_m en fonction de la température

L'effet de la température sur l'évolution du facteur de qualité mécanique Q_m est présenté sur la figure IV. 30 pour l'ensemble des échantillons à différentes température de frittage .on constate une décroissance de Q_m avec l'augmentation de la température.

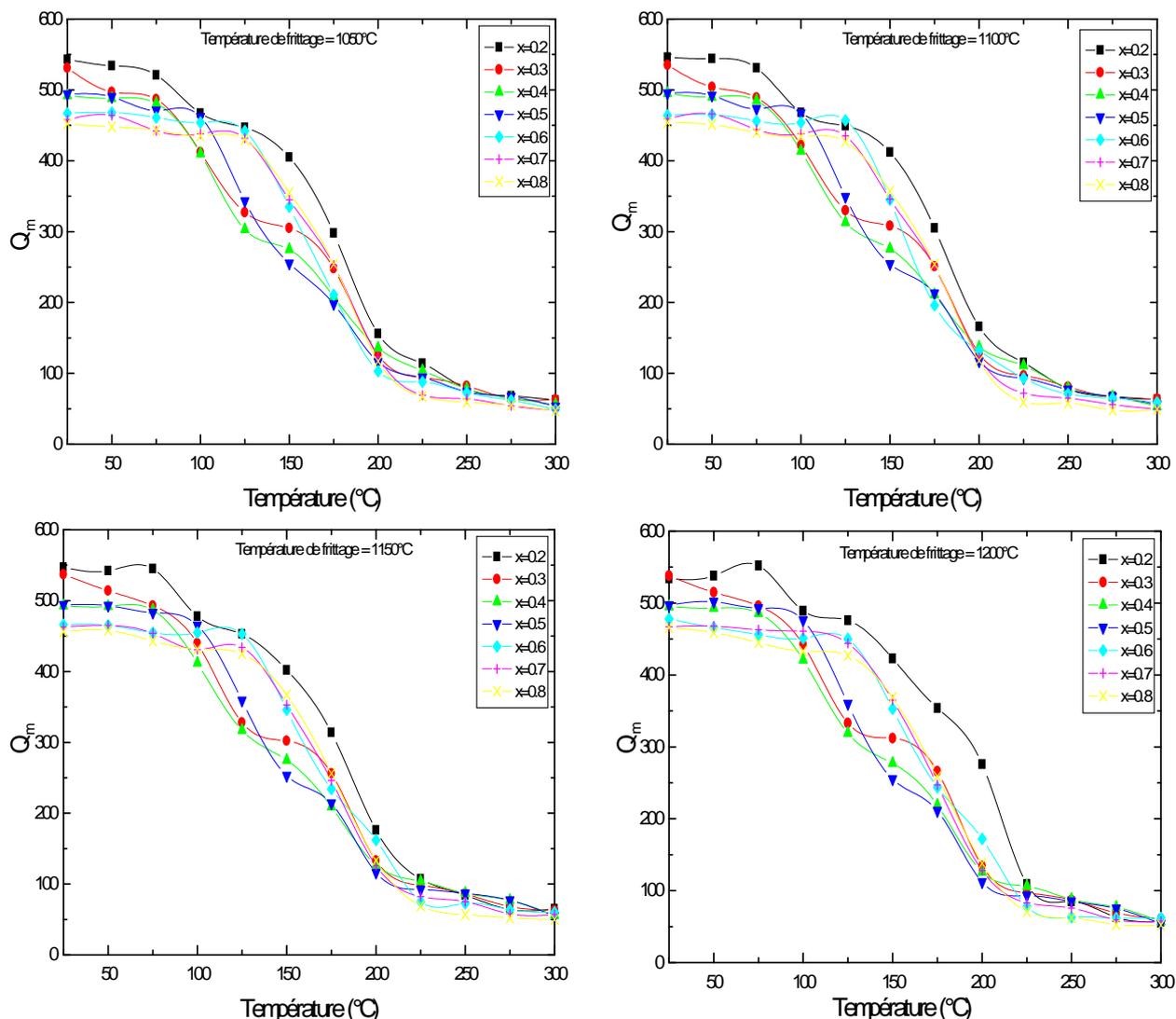


Figure IV.30 Evolution de coefficient Q_m des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température et pour différentes température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C

IV-6 Le module de Young E

IV-6 -1 Variation de E en fonction de la température de frittage

La figure IV.31 montre l'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage. Les valeurs du module de Young E des trois échantillons diminuent au fur et à

mesure que la température de frittage augmente et il atteint des valeurs minimales à la température de frittage optimale (1200°C).

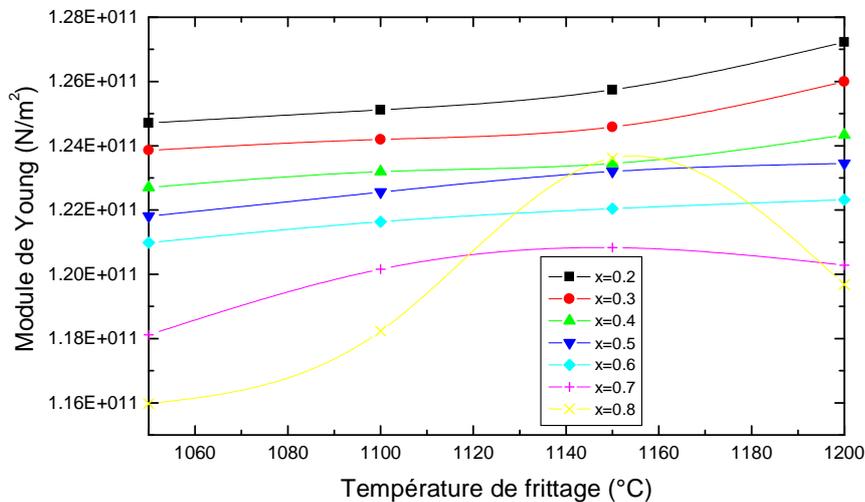


Figure IV.31 Evolution de module de Young E des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C ,c) 1150°C ,d) 1200°C

IV-6 -2 Variation de E en fonction de la composition

L'évolution du module de Young E pour tous les échantillons frittés à différentes température, est représentée sur la figure IV.32 en fonction de la fraction x. Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation de la composition PLZT jusqu'à atteindre des valeurs minimales. La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [11]

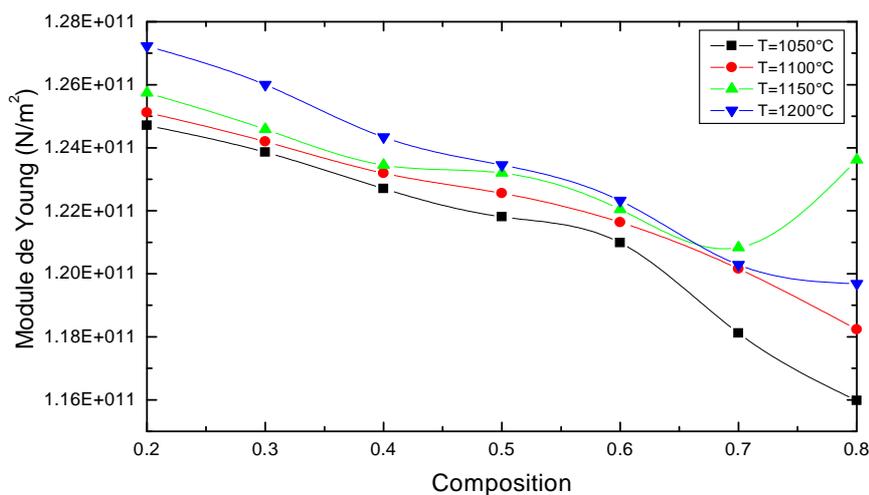


Figure IV.32 Evolution de module de Young E des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température de frittage.

IV-6 -3 Variation de E en fonction de la température

La figure IV.33 montre l'effet de la température sur la variation du module de Young. $E = f(T)$, on observe qu'il y a une décroissance de ce module avec l'augmentation de la température.

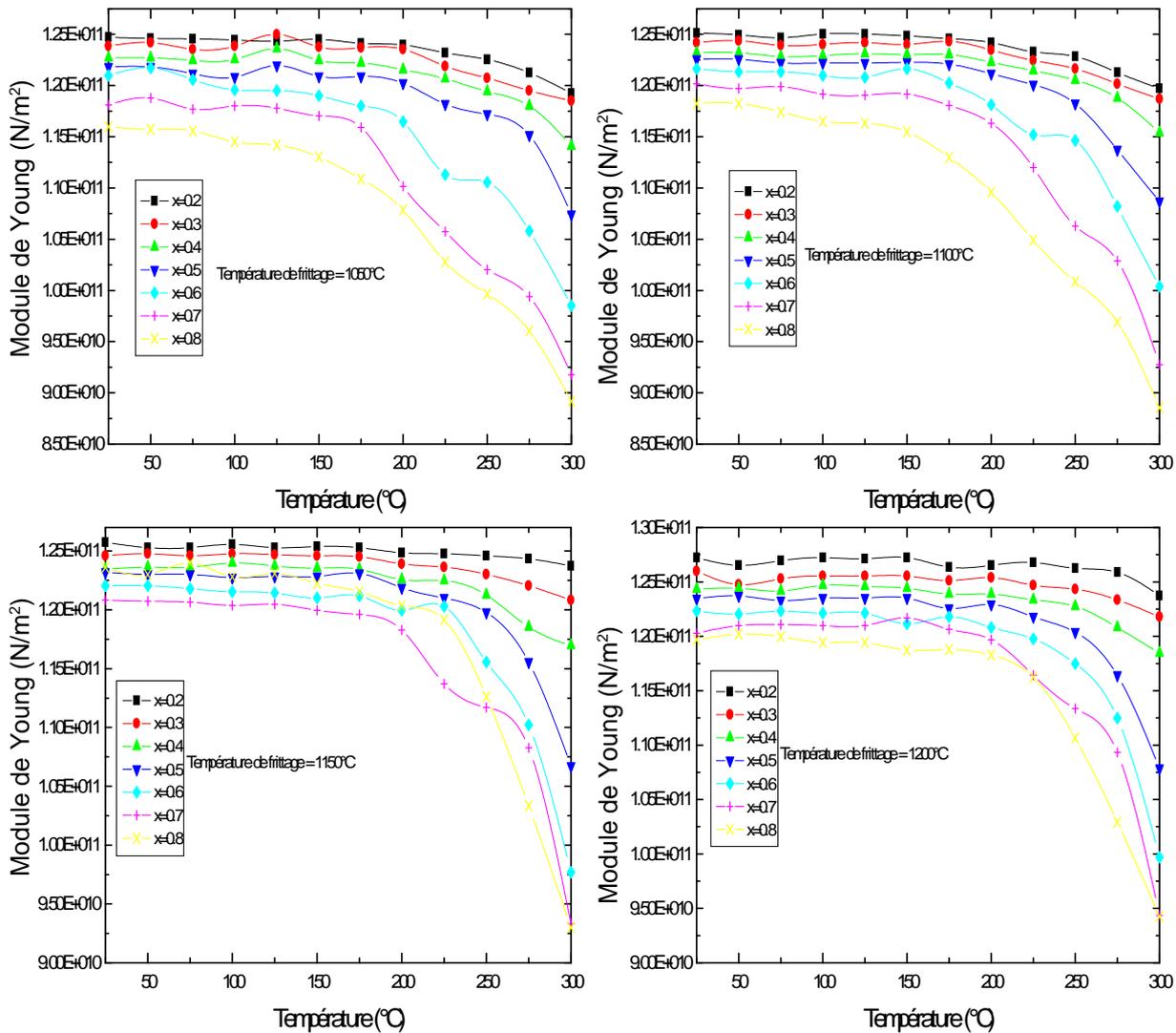


Figure IV.33 Evolution de module de Young E des échantillons (1-x)PZS-x PLZT en fonction de la température pour différentes température de frittage: a) 1050°C, b) 1100°C, c) 1150°C, d) 1200°C

Cette décroissance est probablement due au transfert de l'énergie thermique qui provoque une perturbation des particules solides à fin d'avoir un comportement élastique.

Aussi, on peut constater que le module de Young E décroît avec l'augmentation du fraction x à partir des compositions riches en Zn et Sb vers des compositions riches en La, Zr, Ti, cela veut dire que l'élasticité du matériau préparé augmente avec l'augmentation de x et les échantillons ont une composition majoritaire en PLZT sont moins rigides que ceux riches en Sb et Zn, ce qui est en accord avec la mesure de la rigidité (**Tableau IV.5**).

- On peut résumer l'évolution de quelques propriétés piézoélectriques dans la figure suivante :

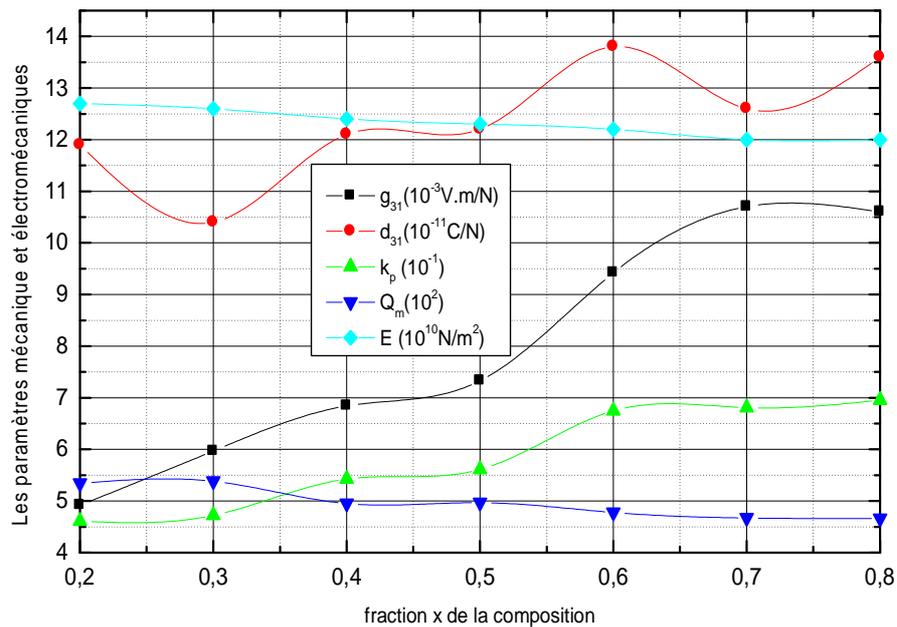


Figure IV.34 Évolution de quelques propriétés électromécaniques en fonction de fraction x .

A la lumière de ces résultats on peut conclure que l'échantillon $x=0.8$ possède des bonnes propriétés électromécaniques et piézoélectriques.

Références

- [1] P. A. Gut et L. Benguigui, «X-ray study of the PZT solid solutions near morphotropic phase transition», Solid State Communication, Vol.15 (1974).
- [2] A. I. Kingon, P. J. Terblenché et J. B. Clark, «Effect of Reactant Dispersion on Formation of PZT Solid Solutions», Ceramic International, Vol. 8, N° 3 (1982).
- [3] K. Kumari et K. Prasad, «Structural and Dielectric Properties of ZrO₂ Added (Na_{1/2}Bi_{1/2}) TiO₃ Ceramic », Brazilian Journal of Physics, vol. 39, N° 2 (2009).
- [4] Z. He, J. Ma et R. Z. T. Li, «PZT-Based Materials with Bilayered Structure: Preparation and Ferroelectric Properties», Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, N°11, (2003).
- [5] Y.XU, «Ferroelectric materials and their applications», North-Holland, Amsterdam (1991).
- [6] A. Norwick et B. Berry, «Anelastic relaxation in crystalline solids», academic press, New York (1972).
- [7] D. DAMJANOVIC, «Ferroelectric dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics», Reports on Progress in Physics, vol. 61(1998).
- [8] B. Jaffe, R. S. Roth et S. Marzullo, «Piezoelectric PropErties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics», Journal of Applied Physics, Vol. 25, N° 6 (1954).
- [9] C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao et T. R. ShROUT, «Intrinsic and Extrinsic Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics», Journal of American Ceramic Society, vol. 81 N°3 (1998).
- [10] K. Okazaki et K. N. Nagata, «Mechanical behaviour of materials», Journal of American Ceramic Society, Vol.56 (1973).
- [11] A. Boutarfaia, S. E. Bouaoud, «Tetragonal and Rhombohedral Phase Co-existence in the System: PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Fe, Ni, Sb)O₃», Ceramics International, Vol. 22, N°4 (1996).

*C*onclusion générale

et

*P*erspectives

Conclusion générale et perspective

Au cours de cette thèse, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse d'un nouveau matériau de type céramique à base de PZT selon la formule $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ avec x prend les valeurs 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8 successivement. L'influence des différents paramètres comme la température de frittage, la fraction x et la température sur la structure, la morphologie, les propriétés diélectriques et électromécaniques du matériau synthétisé a été étudiée en détail dans l'objectif d'évaluer la qualité du matériau obtenu et ses applications possibles.

Notre travail expérimental comporte donc deux parties :

La première partie consacrée à la préparation des échantillons selon la formule $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})$ avec $x = 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$. Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide dite méthode classique qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Les réactifs de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zircon (ZrO_2), l'oxyde de Lanthane (La_2O_3), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et dioxyde de titane (TiO_2).

Comme des difficultés rencontrées lors de préparation de ces échantillons par cette méthode, on peut citer :

- L'estimation de la température de frittage nous oblige à faire plusieurs testes (à cause de la présence des pertes en masse) ce qui est implique un peu de gaspillage en matière première à fin d'optimiser la température.

Comme avantages de cette méthode on peut dire qu'elle est facile à mettre en œuvre et peu couteuse (appareillage).

La deuxième partie : la caractérisation des échantillons.

A) Structure et morphologie :

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X :

- pour la température optimale 1200°C on peut conclure qu'une variation dans la fraction x à partir d'une composition riche en Zinc et Antimoine vers des compositions riche en Lanthane, Zirconium et Titane implique un changement de la

nature, phase et paramètres de maille des produits obtenus. La formation de la phase PLZT aura lieu à partir de $x=0.6$ avec une structure cubique vers une structure tétragonale à $x=0.8$.

- Pour $x=0.8$ (riche en La, Zr, Ti) l'augmentation de la température de frittage de 1050°C vers 1200°C provoque un changement d'une structure bi-phasique (T+R) vers une structure monophasique T.

La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) :

- L'étude morphologique montre clairement que la majorité des échantillons préparés ont une structure poreuse.
- D'après les résultats obtenus par le MEB, On peut conclure que la taille moyenne des grains croît avec l'augmentation de la valeur de x vers des compositions riches en Lanthane, Zirconium et Titane.
- On peut conclure aussi, que le traitement thermique (frittage) par l'augmentation de la température provoque une croissance de la taille moyenne des grains.

B) Propriétés diélectriques :

D'après l'étude de quelques paramètres diélectriques on peut conclure :

- l'augmentation de la température implique une augmentation de la constante diélectrique, aussi que les pertes diélectriques.
- l'augmentation de la température provoque une diminution de la résistivité et une croissance de la conductivité. Cela est dû à l'excitation et la perturbation des molécules causée par le transfert de l'énergie thermique.
- la constante diélectrique et les pertes diélectriques décroissent avec l'augmentation de la fréquence.
- généralement, on peut conclure que la constante diélectrique est maximale à des valeurs basses de x c.à.d vers des compositions riches en Zinc et Antimoine (à $T < 450^{\circ}\text{C}$).
- on peut conclure que le matériau préparé est de nature relaxeur d'après l'observation des anomalies diélectriques pour l'allure de chaque composition, qui sont probablement dues à des transitions de phases qui caractérisent les relaxeurs.

C) Propriétés électromécanique et mécanique :

D'après l'étude de quelques paramètres mécaniques et électromécaniques on peut conclure :

- l'augmentation de la température résulte une décroissance du coefficient piézoélectrique de charge et le coefficient de couplage électromécanique, le facteur de qualité mécanique et le module de Young.
- Généralement, on peut conclure que pour une augmentation de fraction x vers des compositions riches en (La, Zr, Ti) provoque une amélioration des valeurs des coefficients de couplage électromécanique et celui de charge, ainsi une diminution du facteur de qualité mécanique et le module de Young. ce qui peut nous permettre
- de dire que ce matériau ($x=0.8$) peut être utilisé dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs d'énergie) en raison des bonnes propriétés électromécaniques.

Perspectives

Le choix de la vitesse du chauffage et le temps de maintien pendant la calcination et le frittage est basé sur d'autres travaux de recherche. Ce qui conduit à un choix d'une vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) peut être non précise (vu à la nature des réactifs et leur propriétés, dimensions de l'échantillon et la composition), cela peut être influé sur la distribution d'énergie thermique transmet dans l'échantillon et ainsi sur la cinétique de la réaction chimique et les produits obtenus. Une étude préliminaire théorique sur les conditions opératoires du procédé peut rendre le système réactionnel plus sélectif.