

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Mentouri-Constantine

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N°d'ordre : ...

Série : ...

Mémoire

Présenté par

Mr. ALLAL HAMZA

Pour obtenir le diplôme de Magister

Option : Cristalochimie

Intitulé

*Elaboration, Identification et Caractérisation
de la solution solide PZT*

Soutenu le 04 /07/2010

Devant la commission d'examen

S. E. BOUAOUD	Pr. Université de Constantine	Président
C. BENHAMIDECHE	MC. Université de Skikda	Rapportrice
A. BOUTARFAIA	Pr. Université de Ouargla	Examineur
C. BOUDERAN	Pr. Université de Constantine	Examineur
S. CHEKROUD	Pr. Université de Constantine	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de *L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement Et Moléculaire Structurale*, Université de Mentouri Constantine-Algérie, dirigé par le Professeur Mr. S.E.BOUAOUD, qui je remercie pour m'avoir accueilli et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury. Ainsi, de sa contribution d'une manière extraordinaire à ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire C.BENHAMIDECHE, Maître de Conférence à l'université de Skikda, pour avoir encadré ce travail. Je la remercie également de m'avoir fait partager son expérience en céramiques et de m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences scientifiques, et pour ses nombreux conseils. Ainsi, de la liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié durant mes travaux de mémoire.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur A.BOUTARFAIA, Professeur à l'Université de Ouargla, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je remercie vivement le Professeur C.BOUDERAN de l'Université de Constantine, de m'avoir accepté de jurer mon travail de mémoire.

Je suis très honoré que, Monsieur le Professeur A.CHEKROUD de l'Université de Constantine, d'avoir participé à ce jury.

Je veux également exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur BELFITAH de l'université de Constantine, pour son soutien permanent, ses critiques et pour ses encouragements. Ainsi, que pour sa disponibilité et ses conseils.

Je remercie tout particulièrement HICHEM ZAITER, pour ces conseils, son humanité doublée et pour son soutien qui m'a été d'une grande aide.

Que Monsieur M.POULAIN de l'Université de Renne, trouvent ici mes remerciements sincères pour les analyses ATD-TG couplées, les mesures de densité, ainsi que les mesures des coefficients mécaniques.

Je n'oublie pas non plus ceux qui ont partagé les affres et les joies de la mémoire: Imed, Ramzi, Maamar, Hamoudi, Issam, Ali, Billel et Razek... bon courage ! En tout cas, merci de m'avoir supportée. Sans vous les années n'auraient pas été aussi agréables. Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Merci aussi à tous ceux avec qui j'ai partagé les paillasses des laboratoires et pour leurs précieuses aides techniques. Je pense à tarek et souade, au Laboratoire Céramiques à Constantine.

Que les personnels techniques et administratifs de l'université de Constantine, département de chimie trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je pense à Azzedine du laboratoire de l'infra rouge et Fouzia.

J'adresse des remerciements particuliers à toute ma famille pour son intarissable soutien et sa compréhension jamais prise en défaut.

SOMMAIRE

Liste des figures.....	8
Liste des tableaux.....	10
INTRODUCTION GENERALE.....	12

Chapitre. I : Généralité

I.1. INTRODUCTION.....	17
I.2. PROPRIETES DES CERAMIQUES.....	18
I.2.1. Propriétés Générales.....	19
a. La microstructure.....	19
b. Liaison chimique.....	19
I.2.2. Propriétés Physiques.....	21
I.2.2.1. La di-électricité.....	21
I.2.2.1.a. Les Perte d'un diélectrique.....	21
I.2.2.1.b. La polarisation d'un diélectrique.....	22
I.2.2.1.c. Permittivité électrique.....	24
I.2.2.1.d. Conductivité électrique.....	25
I.2.2.1.e. Rigidité diélectrique.....	25
I.2.2.2. La Piézoélectricité.....	26
a. Historique.....	26
b. Définition.....	26
c. Origine de la piézo-électricité.....	28
I.2.2.3. La Pyroélectricité.....	29
I.2.2.4. La ferroélectricité.....	29
I.2.2.4.1. Caractérisation des matériaux ferroélectriques.....	31
a. La température de Curie.....	31
b. Polarisation d'un matériau ferroélectrique.....	32
c. Domaines ferroélectriques.....	32

d. Matériaux anti-ferroélectriques.....	33
I.2.3. Propriétés Mécanique.....	34
I.2.3.1. Couplage électromécanique.....	34
I.2.3.2. Coefficient de surtension mécanique.....	35
I.2.3.3 L'élasticité.....	35
a. Module d'Young E et coefficient de Poisson (σ_p).....	36
b. Coefficient de Lamé.....	36
c. Module de compressibilité.....	37
d. Relations entre constantes élastiques.....	38
I.2.4. Approche phénoménologique a l'effet piézo-électrique.....	39
I.3. Les ZIRCONO-TITANATE DE PLOMB (PZT).....	39
I.3.1. Introduction.....	39
I.3.2. Structure.....	40
I.3.3. Condition de stabilité structurale de la pérovskite.....	41
I.3.4. Solution solide de type PZT.....	41
I.3.5. Diagramme de phase.....	42
I.3.6. Domaines ferroélectriques dans les PZT.....	43
I.3.7. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques.....	44
I.3.7. a. Dopants isovalents.....	44
I.3.7. b. Dopants accepteurs.....	45
I.3.7.c. Dopants donneurs.....	45

Chapitre. II : Elaboration & Techniques Expérimentales

II.1. INTRODUCTION.....	49
a. Synthèse par voie liquide.....	49
b. Synthèse par voie solide.....	49
II.2. Produit de départ.....	50
II.2.a. Oxydes de bases.....	51
II.2.b. Dopants.....	54
II.3. Stabilité de la structure pérovskite après dopage.....	54
II.4. Procédé d'élaboration.....	55

II.5. Techniques de caractérisation.....	58
II.5.1. Techniques de caractérisation thermique.....	58
a. Analyse thermique différentielle (ATD).....	58
b. L'analyse Thermogravimétrique (ATG).....	59
c. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	60
II.5.2. Techniques de caractérisation microstructurale.....	60
II.5.2.a. Masse volumique (Densité).....	60
II.5.2.b. Porosité.....	61
II.5.3. Techniques de caractérisation structurale.....	61
II.5.3.1. La diffraction des rayons X.....	61
II.5.3.1.a La Taille des cristallites.....	63
II.5.3.2. Spectrométrie infrarouge (IR).....	63
II.5.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	64
II.5.4. Techniques de Caractérisation des propriétés d'élasticité.....	64
II.5.4.a. Principe de la détermination du module d'Young.....	64
II.5.4.b. Matériel utilisé.....	65
Références bibliographique (II).....	66

Chapitre. III : Synthèse & Caractérisation des Poudres de PZT

III.1. INTRODUCTION.....	71
III.2. Partie expérimentale.....	72
III.2.a. Taille des cristallines	72
III.2.b. Mécanisme de Réaction.....	72
III.3. Conclusion.....	90

Chapitre. IV : Propriétés Physico-chimiques

VI.1. Taille des cristallines	94
VI.2. Spectroscopie UV-visible (propriété optique).....	95
VI.3. Densité et Porosité.....	96

VI.4. Propriétés mécaniques (élastiques).....	98
VI.5. Conclusion.....	100

Liste des figures

Figure I-1 : Céramiques naturel.

Figure I-2 : Classement des céramiques en science des matériaux.

Figure I-3 : Une microstructure typique.

Figure I-4 : Illustration des différentes liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verts (zone en rouge).

Figure I.5 : Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.

Figure I-6 : Illustration d'une perte diélectrique :(a)cycle d'hystérésis, (b) schéma électrique.

Figure I-7 : Schéma d'un condensateur plan.

Figure I-8 : L'effet piézoélectrique (direct et inverse).

Figure I-9 : (b) Cristal ne possédant pas un centre de symétrie ; (a) cristal Centrosymétrique, le barycentre des charges se déplace créant une polarisation.

Figure I-10 : (a), (b) Classes cristallines.

Figure I-11 : Cycles d'hystérésis ferroélectrique.

Figure I-12 : Domaines ferroélectrique.

Figure I-13 : Cycle d'hystérésis d'un matériau anti-ferroélectrique.

Figure I-14 : Modes de vibrations fondamentaux d'une céramique piézoélectrique.

Figure I-15 : Module de Young et Coefficient de poisson.

Figure I-16 : Module de Cisaillement.

Figure I-17 : Module de Compressibilité.

Figure I-18 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques.

Figure I-19 : Structure de la pérovskite.

Figure I-20 : Diagramme de phase des solutions solides PZT, P(cub) : para-électrique cubique, F_R (HT, LT) : ferroélectrique rhomboédrique (HT : haute température) (BT : basse température), FT : ferroélectrique quadratique, A : anti-ferroélectrique. M : phase monoclinique.

Figure I-21 : Distorsion de la structure pérovskite.

Figure II-1 : Spectre par DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de PbO_2 .

Figure II-2 : Spectre par DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de TiO_2 .

Figure II-3 : Spectre par DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de ZrO_2 .

Figure II-4 : Procédure d'élaboration.

Figure II-5 : Schéma des cycles de calcination.

Figure II-6 : Dispositif du frittage.

Figure II-7 : Schéma de fonctionnement en mode θ - 2θ .

Figure II-8 : Dispositif de mesure des vitesses longitudinales et transversales.

Figure III-1 : Phase en fonction de la température de recuit pour une céramique de PZT en partant de poudre de PbO, ZrO₂ et TiO₂ dans une proportion 2:1:1.

Figure III-2 : Granularité de la poudre après le broyage.

Figure III-3 : Diffracto-grammes des produits de base (PbO₂, TiO₂, ZrO₂) et le mélange à la température ambiante.

Figure III-4 : Courbe de l'ATD-TG de la poudre de mélange avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Figure III-5 : Pastilles calcinées à : (a) différentes température ; (b) 850°C.

Figure III-6 : Diagramme des rayons X de notre poudre de PZT calcinée à 850°C.

Figure III-7 : Courbe de l'ATD-TG de la poudre de mélange avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Figure III-8 : Diagramme des rayons X de PbO₂ à 25°C et 350°C et leur fichier ICSD.

Figure III-9 : Courbe de l'ATG de la poudre de mélange et de PbO₂.

Figure III-10 : Courbe DSC de la PZT pur.

Figure III-11 : Diagramme des rayons X de la poudre de mélange : (a) :à la température de l'ambiante ; (b) : calcinée à la température de 350°C.

Figure III-12 : Diagramme des rayons X des poudres de mélange calcinées : (a) :à 468°C ; (b) : à 536°C.

Figure III-13 : Spectres d'absorption infrarouge de mélange calciné à 530°C.

Figure III-14 : Diagramme des rayons X de la poudre de mélange calcinée à 570°C.

Figure III-15 : Diagramme des rayons X des poudres de mélange calcinées à : (a) : 650°C , 700°C et 750°C.

Figure III-16 : Spectres d'absorption infrarouge (a) : mélange calciné à 530°C, 570°C et 750°C. (b) : Domaine entre 1900-1200 cm⁻¹.

Figure III.17 : Spectres d'absorption infrarouge (a) : mélange calciné à 530°C, 570°C et 750°C. (b) : Domaine entre 1900-1200 cm⁻¹.

Figure III-18 : Phases en fonction de la température de calcination.

Figure VI-1 : Diagramme des rayons X des poudres frittées à 700°C, 750°C et 850°C.

Figure VI-2 : Evolution de la taille des cristallines en fonction de la température.

Figure VI-3 : Transmittance en fonction de la longueur d'onde de la PZT-pur.

Figure VI-4 : Densité en fonction du taux de dopage.

Figure. VI-5 : porosité en fonction du taux de dopage.

Figure.VI-8 : Evolutions des coefficients élastiques E , δ_p , D et G en fonction du taux de dopage.

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Différente polarisation.

Tableau I-2 : Applications des matériaux piézo-électriques.

Tableau I-3 : Propriétés des matériaux suivant leur symétrie ponctuelle.

Tableau I-4 : Relation entre les principaux modules et coefficients.

Tableau II-1: Provenance et qualité des produits de départ utilisés.

Tableau III-1 : Valeur des paramètres de la structure tétragonale.

Tableau.VI-1 : densité de différentes poudres.

Introduction Générale

Les Titanozirconates de Plomb de formule générale $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ sont des matériaux commercialisés pour leurs bonnes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

A la température ambiante, la solution solide entre $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ présente deux phases ferroélectriques, une phase quadratique du côté riche en titane du diagramme de phase, et une phase rhomboédrique du côté riche en zirconium. La frontière entre ces deux phases est appelée morpho tropique, et des caractéristiques électriques améliorées y sont observées. Cette frontière est observée pour $x = Zr/(Zr + Ti)$ très proche de 0,53.

De très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement, moteurs piézoélectriques,etc, dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique,etc.

Il est noter que parmi les innombrables études que ces matériaux ont suscitées, la majeure partie à été réservée aux mécanismes réactionnels et la température de formation, aux propriétés diélectriques, et les études relatives aux propriétés mécaniques sont peu nombreuses.

Le travail de cette mémoire s'est concentré sur l'identification, l'optimisation et la caractérisation de la solution solide PZT pur et dopes. Le premier chapitre, nous avons tenté de faire une introduction sur les céramiques puis, après dans la seconde partie, nous présentons quelques notions de base relative à la piézo-électricité et la ferroélectricité de ces matériaux. Ont y abordant notamment les propriétés diélectriques et mécaniques. Nous présentons également une partie sur les céramiques piézo-électriques de Zircono-Titanate de Plomb notés (PZT) de structure pérovskite en particulier. Ainsi, qu'un aperçu sur l'état de l'art en ce qui concerne les caractérisations du comportement diélectriques, piézo-électriques et mécaniques de ces matériaux. Le deuxième chapitre traite les techniques expérimentales que nous avons suivies pendant la synthèse de nos céramiques. L'étape de calcination et en suite suivie par les différentes analyses thermique la thermogravimétrie

(ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC). L'ensemble des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation comme la diffraction des rayons X (DRX), l'infra rouge (IR), la spectroscopie d'ultra violet (UV-visible) seront donc déterminés. Ainsi, que les principaux techniques des propriétés physiques et mécaniques.

Le chapitre suivant rapporte les résultats expérimentaux relatifs a déterminer les séquences et la température de formation de la solution solide PZT on utilise les oxydes de bases TiO_2 , ZrO_2 et PbO_2 . Une dernière partie abordera l'étude des différentes caractéristiques relatives à nos céramiques PZT pure et dopées pour les différents pourcentages molaires des oxydes de Fe_2O_3 , NiO et Sb_2O_3 . Les résultats de la taille des cristalline, la densité et la Porosité seront donc déterminer. Nous exposons ensuite les résultats des mesures mécaniques effectués sur nos échantillons.

Nous terminons enfin cette présente thèse par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre. I

Généralité

I.1. INTRODUCTION

Le terme céramique vient du grec “κεραμος : keramos” signifiant poterie ou keramicos: faire cuire de l’argile, qui évoque souvent des objets rustiques. Mais le terme céramique signifie plus généralement, un solide qui est ni un métal ni un polymère, mais un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration.

On distingue trois types de céramiques [1] :

-Les céramiques traditionnelles (ou vérifiées)

Les céramiques traditionnelles sont obtenues par une mise en forme à l’état plastique auquel on additionne de l’eau, puis il est soumis une cuisson.

Exemples :

Briques, Carreaux, ...etc.

-Les céramiques techniques

Les céramiques techniques se distinguent des céramiques traditionnelles par une température de mise en forme plus élevée.

Exemples : Al_2O_3 (alumine), oxyde de titane TiO_2 , $BaTiO_3$, PZT, ...etc.

-Les céramiques naturelles

Déjà leur nom les précise. On citera les silicates et l’aluminosilicate. Voici dans ce qui suit (figure I-1) quelques exemples.



Figure I-1 : Céramiques naturel.

Bien que les céramistes ont été sollicités les céramiques techniques pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Elles mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques...etc.

Classification des céramiques techniques

Les céramiques techniques peuvent être classées également selon leur définition scientifique.

Classement avec une optique de la physique : Trois grandes familles basées sur les propriétés physiques :

- ⊙ Les Conducteurs.
- ⊙ Les Semi-conducteurs.
- ⊙ Les isolants (majorité).

Classement par rapport au type de la liaison chimique : Les céramiques se caractérisent par des liaisons ioniques et covalentes.

Classement en science des matériaux : Tous matériau qui n'est pas métallique, ni polymère sera céramique (figure I-2).

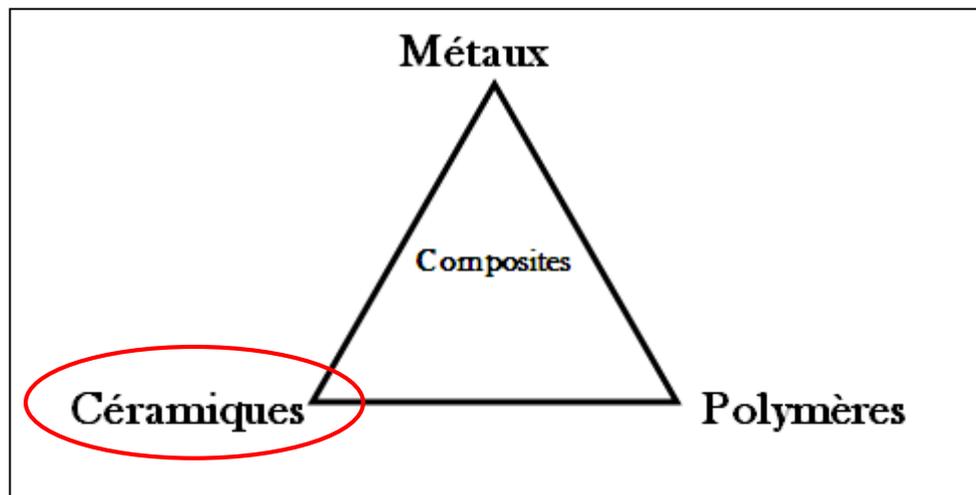


Figure I-2 : Classement des céramiques en science des matériaux.

I.2. PROPRIETES DES CERAMIQUES

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

I.2.1. Propriétés Générales

a. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (figure I-3). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins plus importante de porosité, cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité. La plupart des céramiques sont préparées à partir des poudres consolidées et englobées (rendu plus stable et solide) par un traitement thermique « FRITTAGE », qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre...etc.

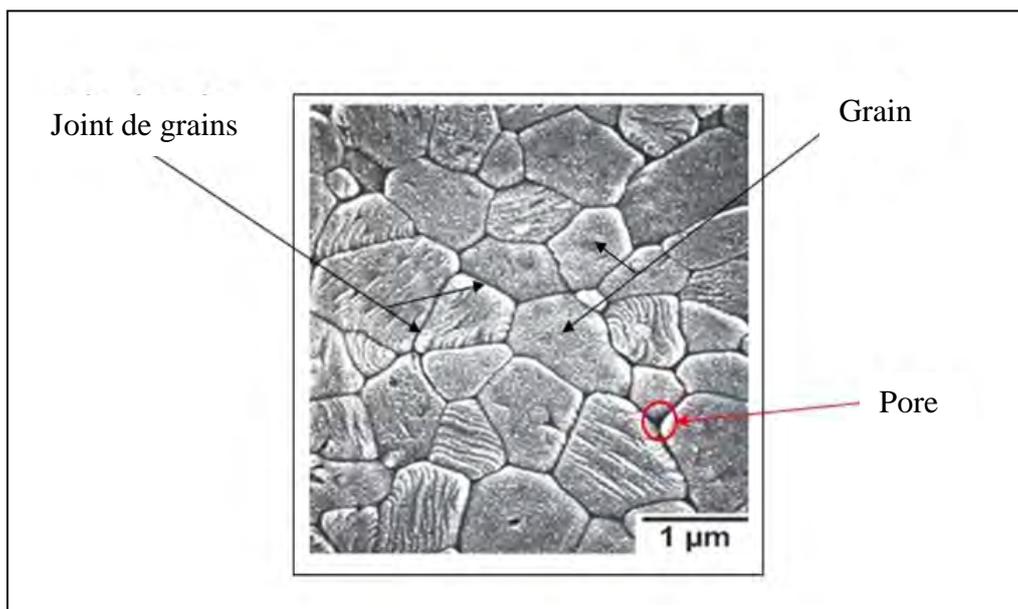


Figure I-3 : Une microstructure typique [2].

b. Liaison chimique

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dit : liaisons iono-covalentes (figure I-4).

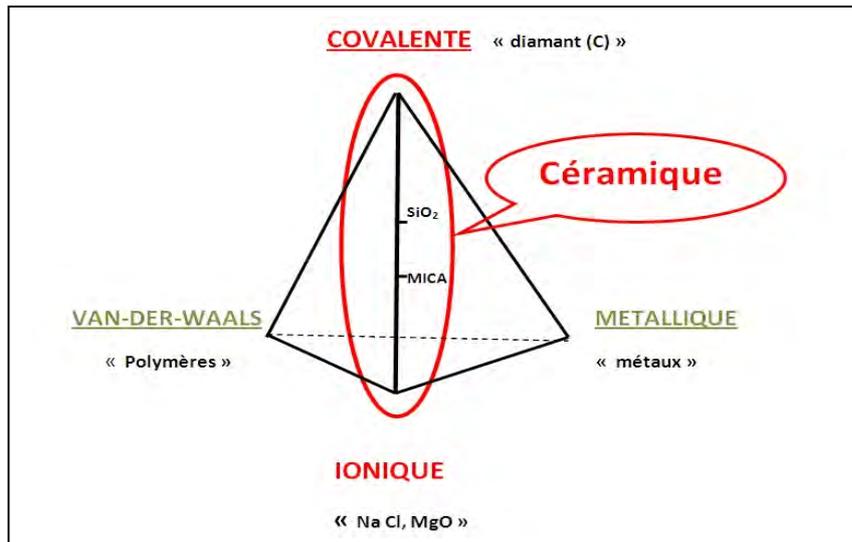


Figure I-4 : Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verts (zone en rouge).

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple : Al_2O_3 , MgO , NiO , ZrO_2 ...etc. Quelques exceptions cependant sont à relever certaines céramiques constituées de deux non-métaux, exemples : SiC , BN ...etc.

- ✚ Les céramiques iono-covalentes, montre une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide, d'où leur propriétés d'isolants.
- ✚ Les températures de fusion des céramiques sont très élevées, car les liaisons iono-covalentes sont très stables et très fortes. Le schéma ci-dessous présente le développement de quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type iono-covalente, comme le montre la figure I-5.

<u>Covalente et/ou ioniques fortes</u>	
• Dureté ↗	• Transition fragile ductile ↗
• Fragilité ↗	(à HT)
• M. Young ↗	• Fluage HT
• T fusion ↗	• Dilatation Thermique(α) ↘
• Isolant elect. ↗	• Résistance corrosion oxydation ↗
• Isolant ther. ↗	

Figure I-5 : Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.

I.2.2. Propriétés Physiques

I.2.2.1. La di-électricité

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

Les diélectriques idéaux

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

Les diélectriques réels

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

I.2.2.1.a. Les Pertes d'un diélectrique

Lors d'un cycle, un matériau diélectrique absorbe de l'énergie. Cette absorption s'exprime par un coefficient de pertes (en %) qui est le quotient de l'énergie dissipée par l'énergie totale fournie (énergie dissipée : l'énergie apportée par le travail).

$$W_{\text{dissipée}} = \int E \cdot dD \cdot dV \qquad W_{\text{totale}} = C \cdot (U_{\text{max}})^2 / 2$$

$$W_{\text{dissipée}} = V \cdot \epsilon'' \cdot (E_0)^2 / 2 \qquad W_{\text{totale}} = V \cdot \epsilon' \cdot (E_0)^2 / 2$$

Avec :

$$C = \epsilon \frac{S}{e} \quad ; \quad U_{\text{max}} = e \cdot E_0 \quad ; \quad dV : \text{élément de volume, } U : \text{tension, } C : \text{capacité}$$

$$\text{Coefficient de perte} = \frac{\text{énergie dissipée}}{\text{énergie totale}} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \text{tg } \delta$$

Le coefficient de perte appelé aussi l'angle de perte noté **tgδ** correspond à un retard de l'induction électrique (**D**) sur le champ électrique, qui peut être représenté par un cycle

d'hystérésis dans le plan (champ/déplacement). L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E/D). (Figure I-6 (a)).

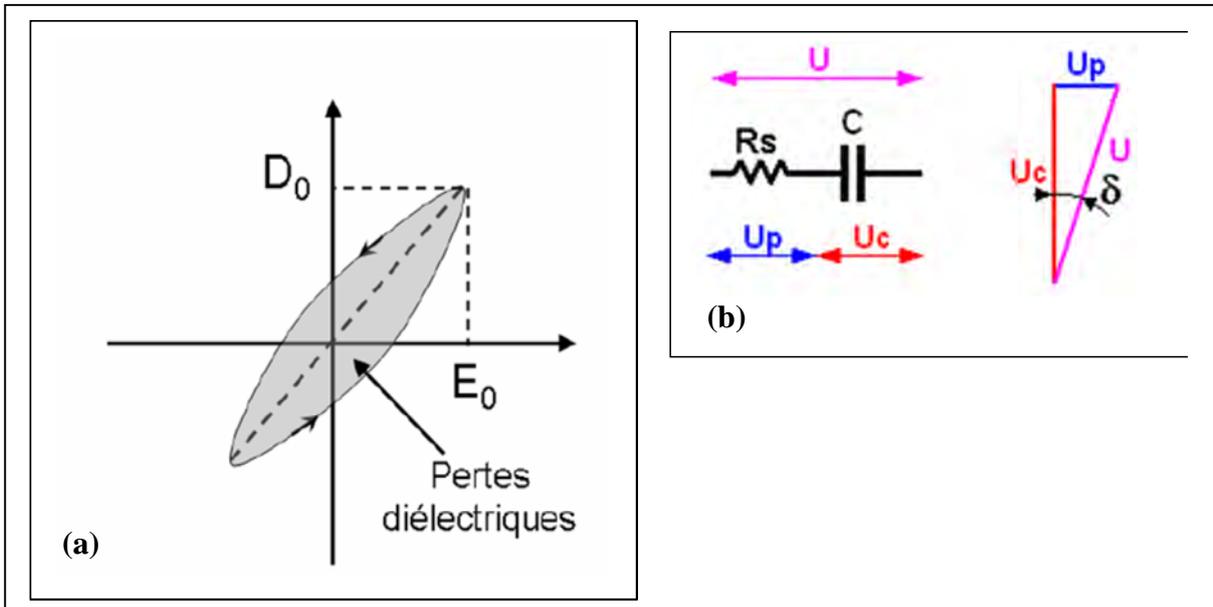


Figure I-6 : Illustration d'une perte diélectrique :(a) cycle d'hystérésis, (b) schéma électrique.

Les pertes sont souvent représentées par un schéma électrique (Figure I-6 (b)) : un condensateur idéal "C" est placé en série avec la résistance "Rs", les tensions U_p et U_c sont déphasées de 90° . On utilise la tangente de l'angle (δ) pour exprimer la qualité du diélectrique. En remplaçant U_p et U_c par leur valeur en fonction de R_s et Cx (capacitance de C), on abouti à la relation suivante :

$$\mathbf{tg \delta = R_s . C . \omega}$$

Avec : $\omega=2\pi f$ et ω : pulsation.

I.2.2.1.b. La polarisation d'un diélectrique

Parmi les diélectrique certains matériaux sont dits polarisable (les matériaux par-électriques) sous l'action d'un champ électrique, leur charges positives se déplacent selon la direction du champ et leur charges négatives selon la direction opposée, créant

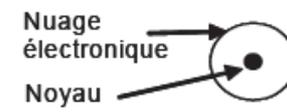
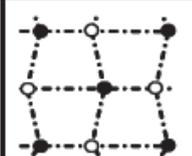
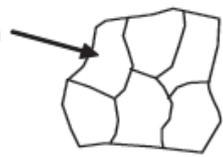
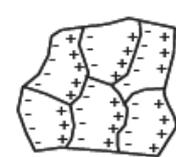
des dipôles électriques plus au moins orientés parallèlement au champ. Une fois le champ est annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît.

Néanmoins, tous les mécanismes de polarisations sont concernés, la polarisation est alors maximale et égale à la somme de tout les polarisation P_t (polarisation totale).

$$P_t = P_e + P_i + P_{dip} + P_{int}$$

Où P_e , P_i , P_{dip} et P_{int} représente respectivement la polarisation électrique, atomique (ionique), dipolaire et la polarisation surfacique (ou macroscopique) (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Différente polarisation.

Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique			Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire			Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale			Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

I.2.2.1.c. Permittivité électrique

La permittivité des milieux hétérogène a été étudiée dès le début de XIXe (19^{ème}) siècle dans l'objectif de déterminer le comportement des poudres. Ces recherches continuent progresser de manière significative pour la mise en œuvre.

Les matériaux diélectriques sont capable de stocker l'énergie électrique, puisqu'ils permettent au champ électrique de les traverser. Cette aptitude de pénétration est caractérisée par leur permittivité diélectrique, représentée par la **constante diélectrique**, noté par la lettre ϵ_r .

Dans le cas d'un diélectrique parfait, la permittivité peut se déduire de la mesure électrique capacitive (Figure I-7). Elle est égale au quotient de la capacité C_x (x : le matériau concerné) entre deux électrodes supposées noyées dans ce diélectrique par la capacité du vide C_v de la même configuration d'électrodes, cette capacité C_x dépend linéairement de la permittivité ϵ_x et des coefficients géométriques (S : surface ; e : épaisseur).

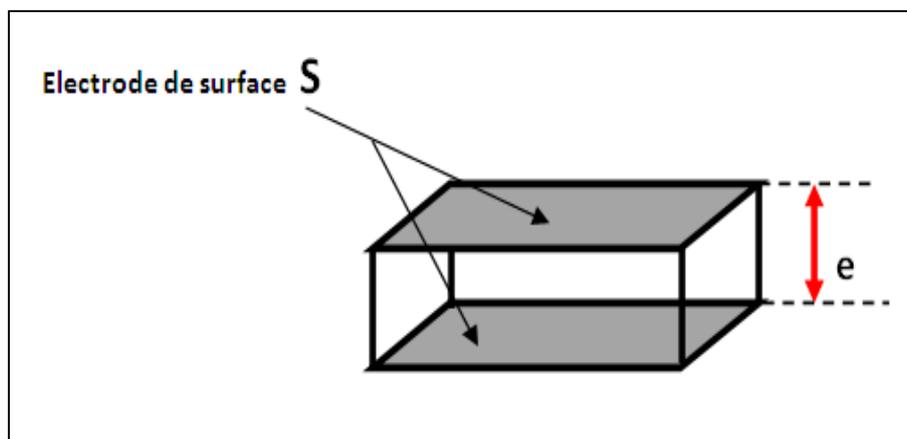


Figure I-7 : Schéma d'un condensateur plan.

$$\epsilon_r = \frac{C_v}{C_x} \quad ;$$

$$C_x = \epsilon_x \frac{S}{e} \quad ;$$

$$C_v = \epsilon_0 \frac{S}{e}$$

D'où :

ϵ_r : permittivité relative.

;

S : surface.

ϵ_x : permittivité du matériau .

;

e : épaisseur.

ϵ_0 : permittivité du vide.

$\epsilon_0 = 8,85 \text{ PF/ m.}$

C_x : capacité du matériau.

C_v : capacité du vide.

La permittivité dépend également, des permittivités des matériaux eux même, de leur fraction volumiques, et de la forme des inclusions, mais non pas de la structure interne de ces inclusion.

I.2.2.1.d. Conductivité électrique

Les pertes diélectriques se traduisent également par des courants de fuite. Les charges électriques peuvent être évacuées par différents porteurs (électron libre), les pores et les lacunes d'oxygènes sont également responsables.

La conductivité (ou conductibilité) électrique (γ) traduit cette aptitude du matériau, à laisser passer des charges électriques, contrairement à la résistivité. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') et dépend de la fréquence (f).

$$\gamma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ et ω : pulsation

I.2.2.1.e. Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd d'une manière définitive ses propriétés d'isolation si le champ dépasse une valeur critique qui correspond à une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé aussi la rigidité diélectrique est exprimée comme une tension par unité de longueur [3].

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'un isolant à utiliser sous une tension donnée, pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers

l'isolant). Cependant l'augmentation de la température, engendre une diminution de la tension de claquage.

I.2.2.2. La Piézoélectricité

a. Historique

La piézoélectricité est connue depuis de nombreuses années. Le phénomène électrique qui résulte de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux fut observé qualitativement pour la première fois en 1817 par L'ABBE RENE JUST HAUY. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères PIERRE et JACQUES CURIE [4] en 1880, à qui l'on attribue la découverte de l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse fut énoncé théoriquement par LIPMAN en 1881 et vérifié expérimentalement la même année par les frères CURIE. Cet effet inverse se manifeste par une déformation mécanique provoquée par l'application d'un champ électrique.

Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par P.LANGEVIN. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum.

Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de Zircono-Titanate de Plomb de formule de base $Pb (Zr_{1-x}, Ti_x) O_3$ furent mises au point. Aujourd'hui les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs, les actionneurs...etc.

b. Définition

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée (l'effet directe),

figure I-8 (a, b) et ce phénomène est réversible, l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (l'effet inverse) voir figure I-8 (c, d).

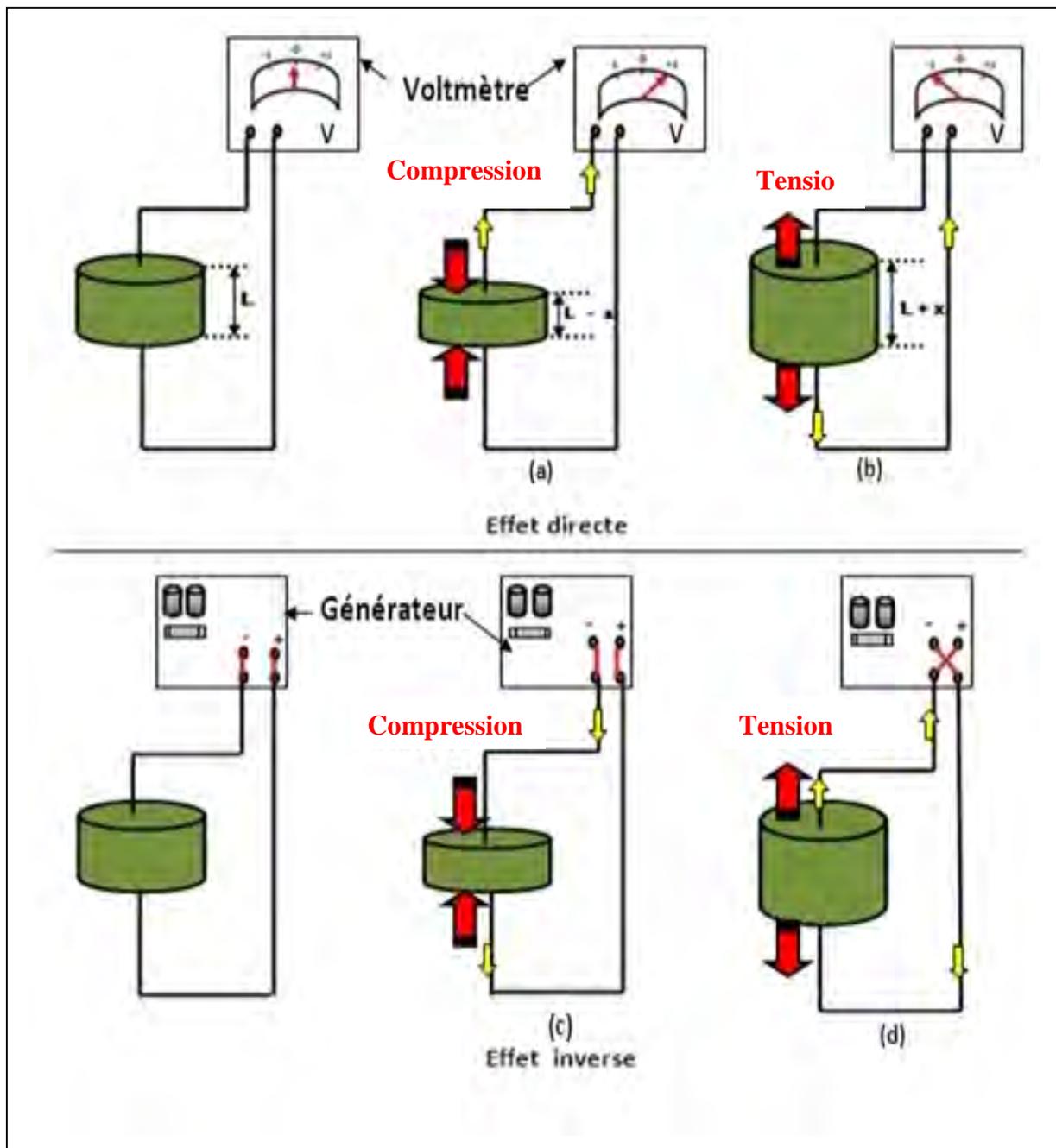


Figure I-8 : L'effet piézoélectrique (direct et inverse).

Ces deux effets sont à l'origine d'innombrables applications. Le tableau I-2 illustre quelques exemples.

Tableau I-2 : Applications des matériaux piézo-électriques.

Application basée sur l'effet piézo-électrique direct	Application basée sur l'effet piézo-électrique inverse	Application basée sur les deux l'effet piézo-électrique
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Microphone ✚ Hydrophone ✚ Capteur de choc ✚ Accéléromètres ✚ Bouton poussoir allumage ✚ Capteur de pression ou de contraintes 	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Haut-parleur ✚ Transducteur sonar ✚ Nébuliseur ✚ Nettoyage par ultra son moteurs ultrasonores ✚ Micro-positionnement ✚ Ajustement laser 	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie) ✚ CND par ultrasons ✚ Détecteur de proximité ou de présence ✚ Mesure de distances ou de débits ✚ Gyroscope ✚ Filtre fréquentiels (ondes volumiques SAW)

c. Origine de la piézo-électricité

L'origine de la piézo-électricité est due à la nature de la structure cristalline. Pour être piézo-électrique, un matériau doit être **Non-Centro-symétrique** (Figure I-9(b)). C'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives doivent être décalés dans l'espace au sein de la maille cristalline. L'effet piézoélectrique résulte essentiellement de l'existence d'une polarisation spontanée caractéristique du matériau, générée par un moment dipolaire sous l'effet d'une contrainte, présenté par la relation suivante :

$$P = q \cdot d$$

q: la charge électrique de barycentre.

d: distance entre les barycentre.

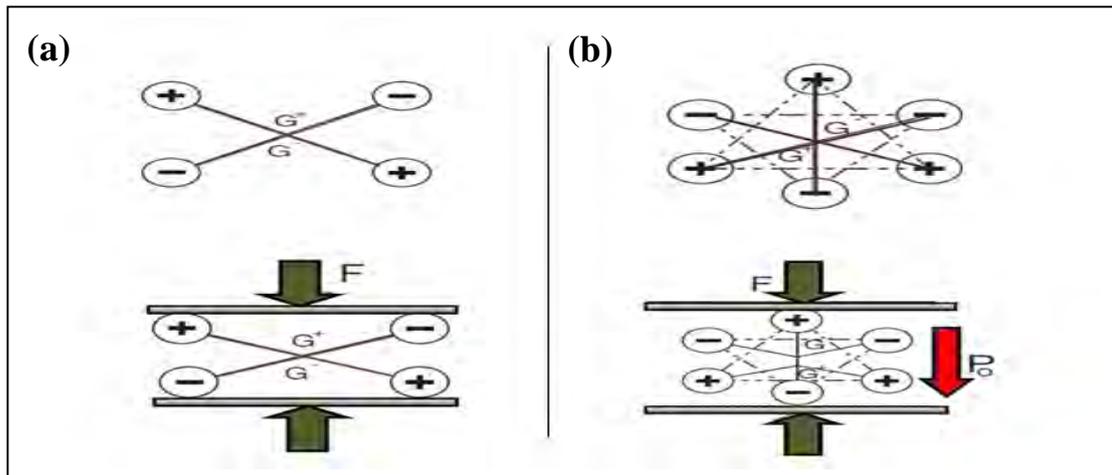


Figure I-9 : (b) Cristal ne possédant pas un centre de symétrie ; (a) cristal Centrosymétrique, le barycentre des charges se déplace créant une polarisation.

L'application d'une contrainte mécanique de compression sur le matériau diminue la distance (d), en libérant des charges électrique en circuit fermé. En circuit ouvert, ces charges sont stockées dans la capacité électrique que représente le matériau. De même l'application d'un champ électrique augmente la distance entre les deux barycentres, générant ainsi une déformation macroscopique et donc de l'effet inverse.

I.2.2.3. La Pyroélectricité

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 sont dépourvues de centre de symétrie est donc présentent l'effet piézo-électrique, excepté le groupe spatial non centro-symétrique du système cubique (432) qui ne présente pas d'effet piézoélectrique ». Dix des vingt classes piézo-électriques présentent une polarisation électrique spontanée (moment dipolaire permanent) en l'absence de contrainte mécanique ou de champ électrique, elles sont appelés pyro-électriques ou polaires en raison de la variation de leur polarisation avec la température.

I.2.2.4. La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous groupe des pyroélectriques (Figure I-10) pour lesquels certains cristaux ont une direction de polarisation spontanée qui peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe, ces dernières sont appelés ferroélectrique. Cependant, le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu, le BaTiO_3 présente une très grande permittivité qui fut mise en évidence en 1941 par H.TUHRNAUER.

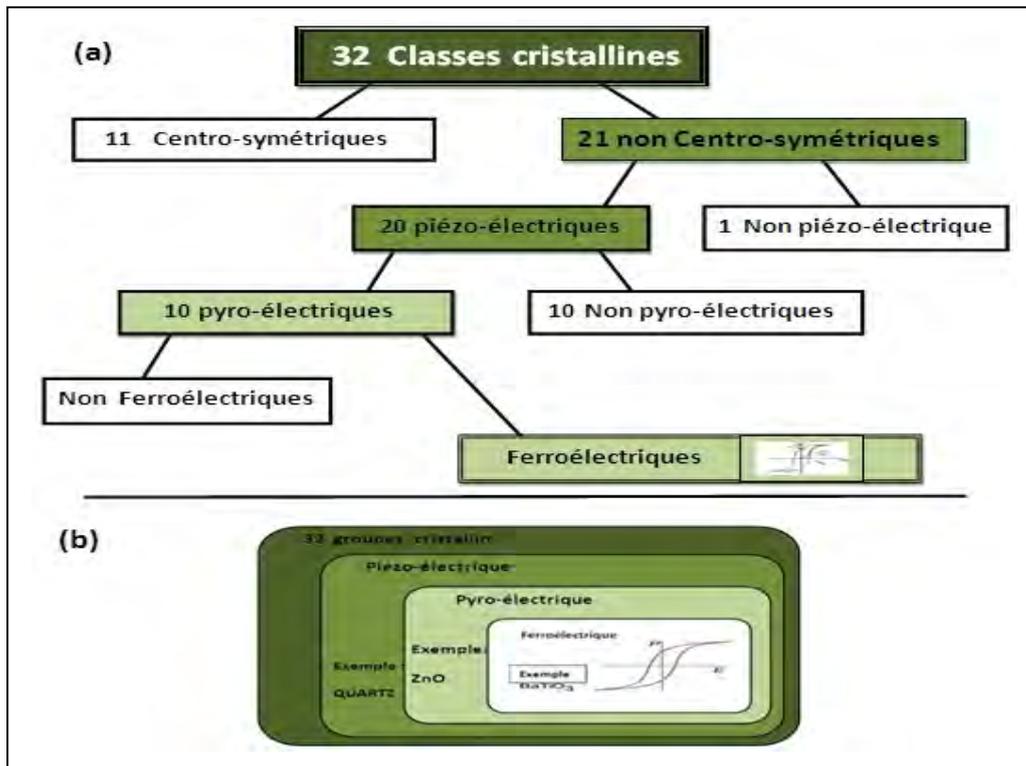


Figure I-10 : (a), (b) Classes cristallines [5].

Les ferroélectriques appartiennent donc à la classe des matériaux présentant la symétrie d'un des 10 groupes ponctuels 1, m, 2, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6 et 6mm. (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Propriétés des matériaux suivant leur symétrie ponctuelle.

Propriétés optiques	Système cristallin	Classe de symétrie	
		Centro-symétrique	Non Centro-symétrique
Bi-axe		Non piézoélectrique	
			Piézo-électrique
			Non-pyroélectrique
			Pyroélectrique
	triclinique	-1	1
	Monoclinique	2/m	2 m
	orthorhombique	mmm	222 mm2
Uni-axe	quadratique	4/m 4/mmm	-4 -4m2 422
	rhomboédrique (trigonal)	-3 -3/m	32 3 3m
	hexagonal	6/m 6/mmm	-6 -6m2 622
isotrope	cubique	m3 m3m	432 23 -43m

I.2.2.4.1. Caractérisation des matériaux ferroélectriques

a. La température de Curie

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition, au-delà de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état para-électrique ($T > T_C$). Donc c'est le point de température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît.

La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est dite du 1^{er} ordre quand la polarisation spontanée, le volume et l'entropie varient de façon discontinue au point de Curie et du 2^{ème} ordre quand ces grandeurs varient de façon continue et leur dérivées première présentent une discontinuité.

Au point de Curie, la permittivité relative $\epsilon = \epsilon / \epsilon_0$ atteint une valeur maximale, au-delà de T_c , le matériau ferroélectrique devient para-électrique et ϵ_r suit la loi de CURIE-WEISS :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

C: Constante de curie.

T: Température absolue (°K).

T_0 : Température curie-Weiss (°K).

Cette relation existe également pour les matériaux piézo-électriques non ferroélectriques. Elle se caractérise par une modification notable de leurs propriétés piézo-électrique. Par exemple le quartz alfa ($\text{SiO}_2\text{-}\alpha$) se transforme en quartz beta de symétrie hexagonal ($\text{SiO}_2\text{-}\beta$) lors du passage par le point de curie.

b. Polarisation d'un matériau ferroélectrique

A l'origine, le choix du terme ferroélectrique par *MULLEUR* en 1935, avait pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique avec l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétique (figure I-11).

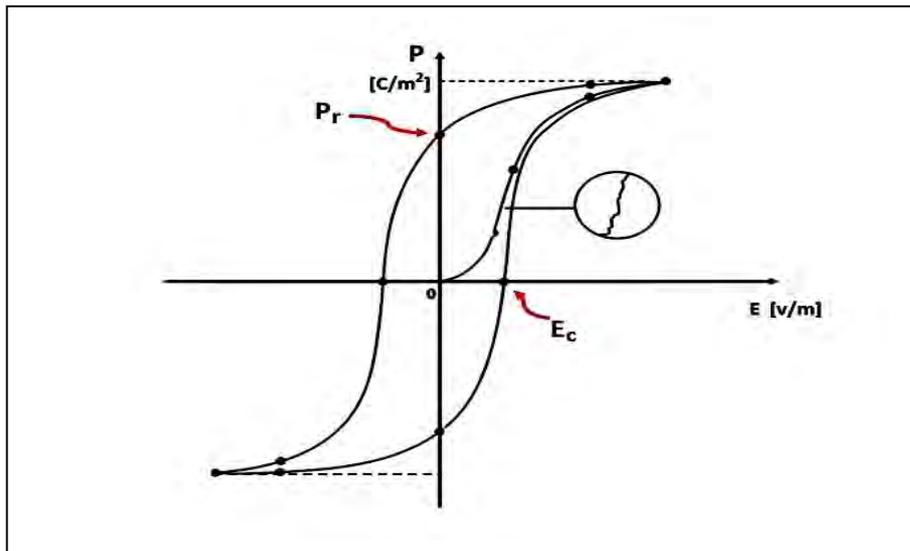


Figure I-11 : Cycles d'hystérésis ferroélectrique.

Avec:

P_r : la polarisation rémanente (la valeur de la polarisation à champ nul).

E_c : le champ coercitif (champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation).

L'étude du cycle ferroélectrique permet de déterminer les valeurs de la polarisation rémanente et du champ coercitif qui se varie dépend de la forme du cycle, par conséquent de la topologie des domaines et de l'énergie associée aux parois de domaines.

c. Domaines ferroélectriques

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelles. Chaque région appelée « *Domaine* » présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Les domaines sont séparés par des régions

électriquement perturbées dites : murs ou parois de domaines. Quand cette répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire [6-7].

Lorsqu'on applique un champ électrique externe (Figure I-12), les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés, ce processus s'appelle **la polarisation du matériau**. Celui-ci présente alors une polarisation macroscopique, il devient anisotrope.

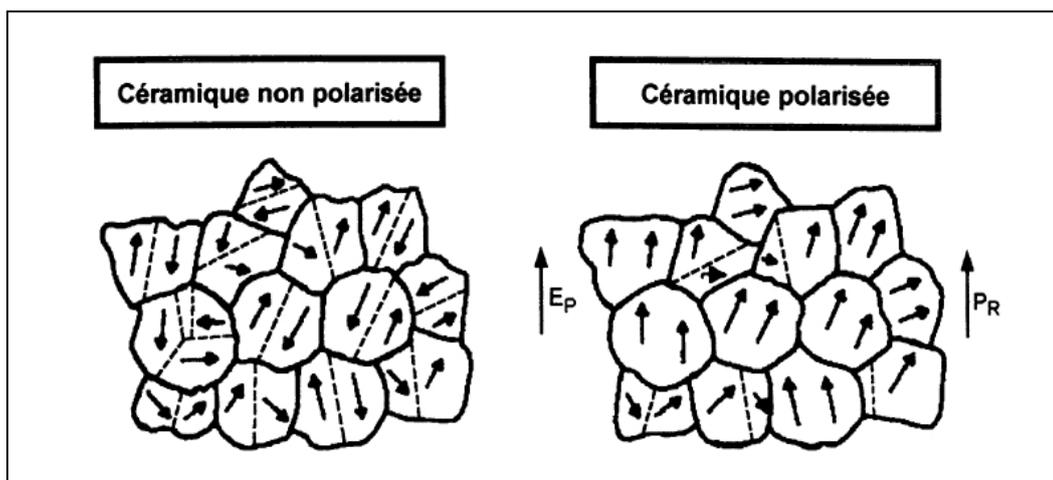


Figure I-12 : Domaines ferroélectrique.

Dans un domaine ferroélectrique, tous les moments dipolaires sont dirigés dans la même direction, alors que celle-ci change dans un domaine limitrophe (voisin).

Il existe deux types de domaines [8] :

- ✚ Les domaines à 180° tels que deux domaines adjacents à 180° , les vecteurs de polarisations sont antiparallèles.
- ✚ Les domaines dits à 90° tels que deux domaines adjacents à 90° les vecteurs de polarisation sont perpendiculaires, ces domaines à 90° , sont de plus présentés dans le cas de la PZT, des domaines ferroélectriques.

d. Matériaux anti-ferroélectriques

Par opposition, il existe également des cristaux anti-ferroélectriques. Ce sont des matériaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux.

L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase ferroélectrique - anti ferroélectrique (figure I-13).

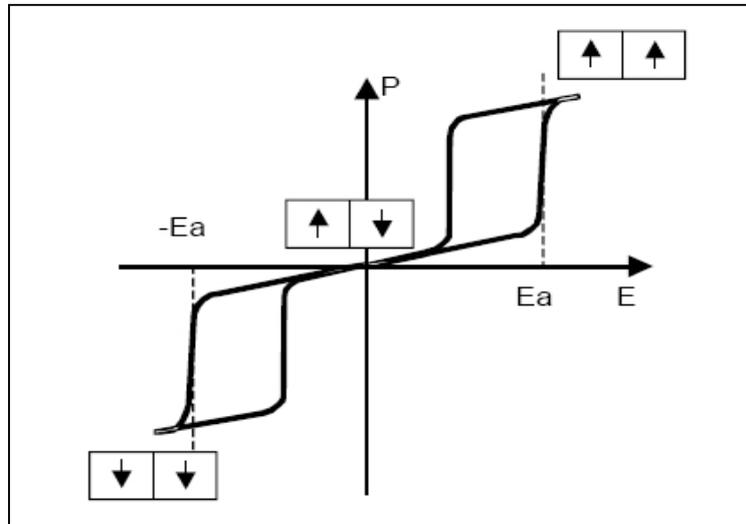


Figure I-13 : Cycle d'hystérésis d'un matériau anti-ferroélectrique.

Avec :

E_a : valeur du champ externe nécessaire pour la transition ferroélectrique /anti-ferroélectrique.

I.2.3. Propriétés Mécanique

I.2.3.1. Couplage électromécanique

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique à transformer énergie électrique en énergie mécanique (ou inversement), il se caractérise par un coefficient de couplage statique [9].

$$K = \frac{U_m}{\sqrt{U_e \cdot U_d}}$$

U_m : énergie d'interaction ou mutuelle.

U_e : énergie élastique.

U_d : énergie électrique.

On peut écrire quantitativement ce coefficient à partir d'une étude thermodynamique du système considéré comme linéaire en négligeant les effets thermique.

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}}$$

Ce coefficient varie suivant la forme de l'échantillon, de la direction d'excitation \vec{E} et du vecteur de polarisation \vec{P} . Il se distingue selon plusieurs directions. Les principaux modes sont illustrés ci-dessous (figure I-14).

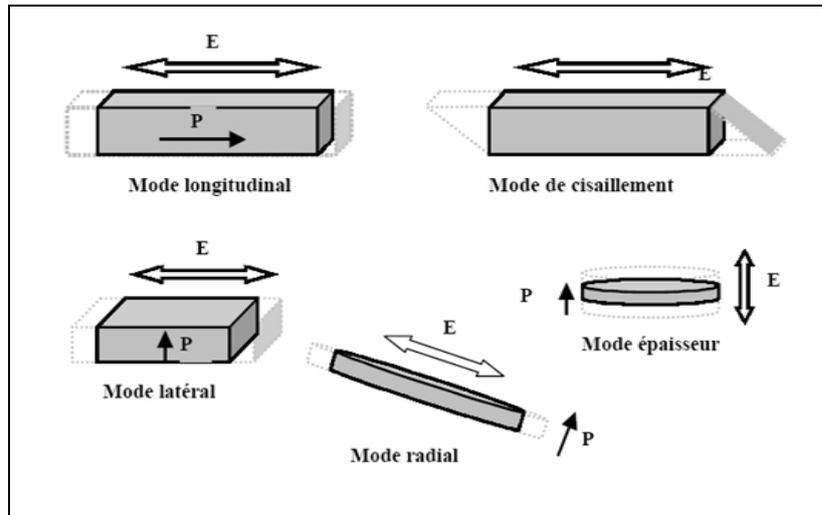


Figure I-14 : Modes de vibrations fondamentaux d'une céramique piézoélectrique.

I.2.3.2. Coefficient de surtension mécanique

Le coefficient de surtension mécanique appelé aussi facteur de **qualité mécanique**, traduit les pertes mécanique dans la céramique. Il est caractérisé par le rapport entre énergie maximale emmagasinée pendant une période donnée sur l'énergie dissipée pendant la même période.

$$Q = \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

I.2.3.3 L'élasticité

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversible, le matériau retrouve alors sa forme primitive lorsque l'action de la force extérieure disparaît. Dans le cas contraire on dit qu'il y'a déformation permanente. Une relation linéaire entre contrainte et

déformation est généralement observée. Elle est défini par Le rapport : contrainte/ déformation et appelée : module élastique.

Le physicien britannique T.YOUNG (1773-1829) avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) reste constant tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

Dans ce qui suit nous allons déterminer les propriétés mécaniques caractéristiques d'un matériau isotrope. Ces dernières sont déterminés à partir des paramètres tels que le module de Young (E) et de cisaillement (G ou μ), le coefficient de Poisson (σ_p ou ν) et de la compressibilité (K). Ces paramètres permettent de faire la liaison entre les contraintes imposées au matériau et les déformations induites.

a. Module d'Young E et coefficient de Poisson (σ_p)

Ces deux grandeurs caractérisent les propriétés mécaniques d'un solide et plus particulièrement sa déformation quand il est soumis à une contrainte. Quand une barre de section S et de longueur L est soumise à une contrainte F/S, supposée uni-axiale, le module d'Young E est le rapport de la contrainte à l'allongement relatif $\Delta L/L$ tandis que le coefficient de Poisson σ_p est défini par le rapport de la variation relative de diamètre $\Delta\phi/\phi$ à l'allongement relatif comme on peut le montrer sur la figure I-15, ci-dessous.

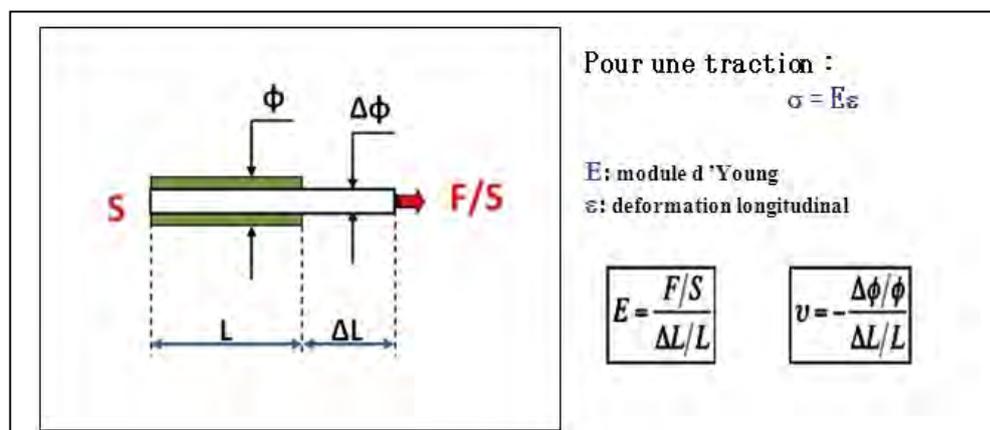


Figure I-15 : Module de Young et Coefficient de poisson.

b. Coefficient de Lamé

Le coefficient de Lamé μ est appelé module de cisaillement ou module de Coulomb. Bien évidemment, c'est aussi la constante (G). L'utilisation de l'une ou l'autre de ces deux notations est assez typique et traditionnelle et il convient de bien conserver à l'esprit les deux notations G et μ , et de savoir passer de l'une à l'autre en fonction de son partenaire. En effet le module de cisaillement ou module de rigidité est le rapport entre une contrainte de cisaillement τ (équivalent à une pression) et une déformation angulaire γ (en radian).(Figure I-16).

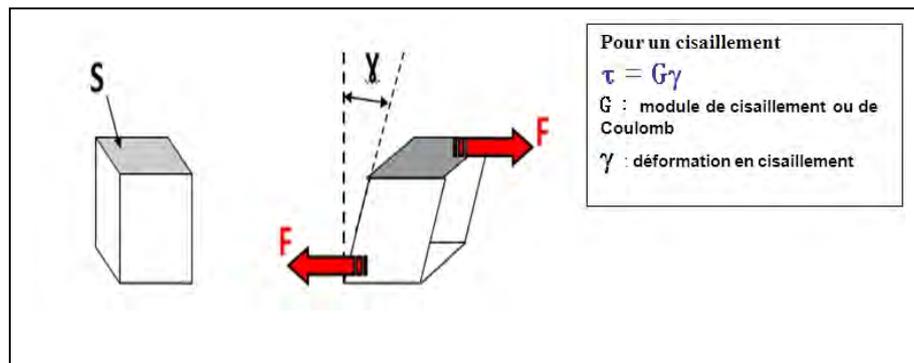


Figure I-16 : Module de Cisaillement.

c. Module de compressibilité

Le module de compressibilité d'un solide ou d'un fluide, noté K désigne sa résistance à une variation du volume sous l'effet d'une compression isotrope (Figure I-17).

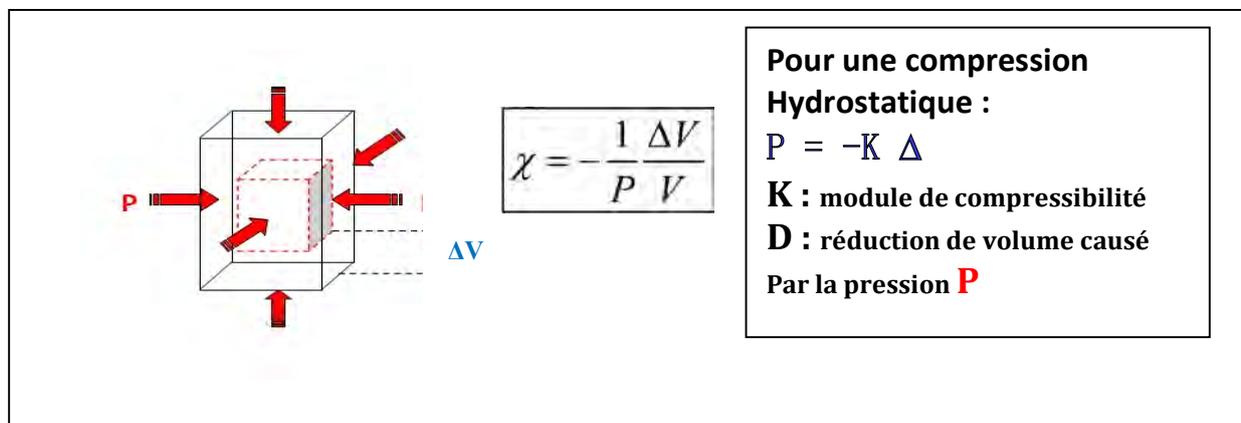


Figure I-17 : Module de Compressibilité.

Le module d'Young E , le module de cisaillement et le coefficient de Poissons peuvent être calculés à partir des vitesses de propagation des ondes longitudinale et transversale V_L , V_T et de la masse volumique ρ .

$$E = V_t^2 \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad ; \quad K = \rho \frac{3V_T^2 - 4V_L^2}{3}$$

$$\sigma_P = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - 2V_T^2)} \quad ; \quad G = V_T^2 \rho$$

E : Module de Young.

ρ : Densité.

σ_P : Coefficient de poisson.

V_T : Vitesse transversale.

K : Module de Compressibilité.

V_L : Vitesse longitudinale.

G : Module de Colomb.

d. Relations entre constantes élastiques

Il existe des relations très simples entre les principaux modules d'élasticité, le tableau I-4 illustre ces relations. Le coefficient μ et le deuxième coefficient de LAME dit : coefficient d'incompressibilité [10].

Tableau I-4 Relation entre les principaux modules et coefficients.

	λ et μ	σ_P et E	K et G
λ	-	$= \frac{E \sigma_P}{(1+2)(1-2\sigma_P)}$	$= \frac{3K-2G}{3}$
μ	-		$\equiv G$
E		-	$= \frac{9KG}{3K+G}$
σ_P	$= \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$	-	$= \frac{3K-2G}{2(3K+G)}$
K	$= \frac{3\lambda+2\mu}{3}$	$= \frac{E}{3(1-2\sigma_P)}$	-
G	$\equiv \mu$	$= \frac{E}{2(1+\sigma_P)}$	-

I.2.4. Approche phénoménologique a l'effet piézo-électrique

Les propriétés des matériaux piézo-électriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. La figure I-18 illustré un diagramme symbolique qui montre les différentes relations existe entre les propriétés électriques, mécaniques et thermiques [11].

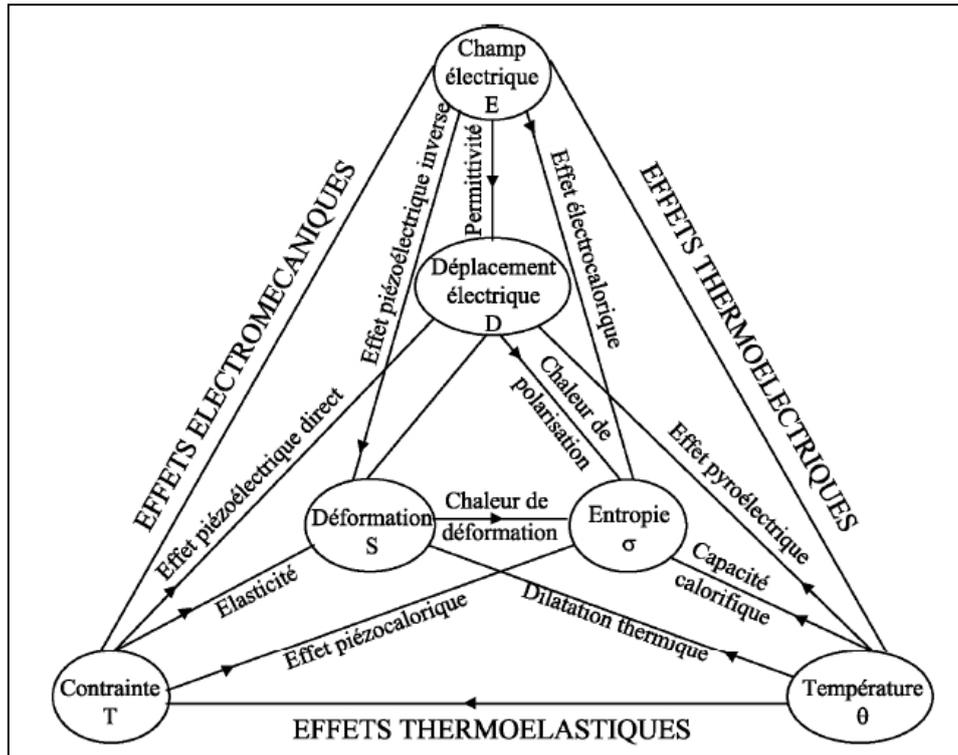


Figure I-18 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques [12].

I.3. Les ZIRCONO-TITANATE DE PLOMB (PZT)

I.3.1. Introduction

Les Zircono-Titanate de Plomb abrégé PZT apparus en 1954 [17]. Représente actuellement la plus grande source des matériaux ferroélectrique de structure pérovskite, grâce notamment au fait qu'ils offrent une large variété de composition chimique générale de type ABO_3 et qu'il conduisant à une gamme importante de propriétés.

I.3.2. Structure

Le Zircono-Titanate de Plomb PZT possède une structure semblable à la structure de CaTiO_3 , donc elles sont apparentées à la pérovskite. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , où les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au centre du cube et les atomes d'oxygène au centre de chacune des faces. La valence des cations du site-A (Pb^{2+}) est comprise entre +1 et +3 et de coordination 12, et celles des cations du site-B (le couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$) entre +3 et +6 et de coordination 6.

La figure I-19 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

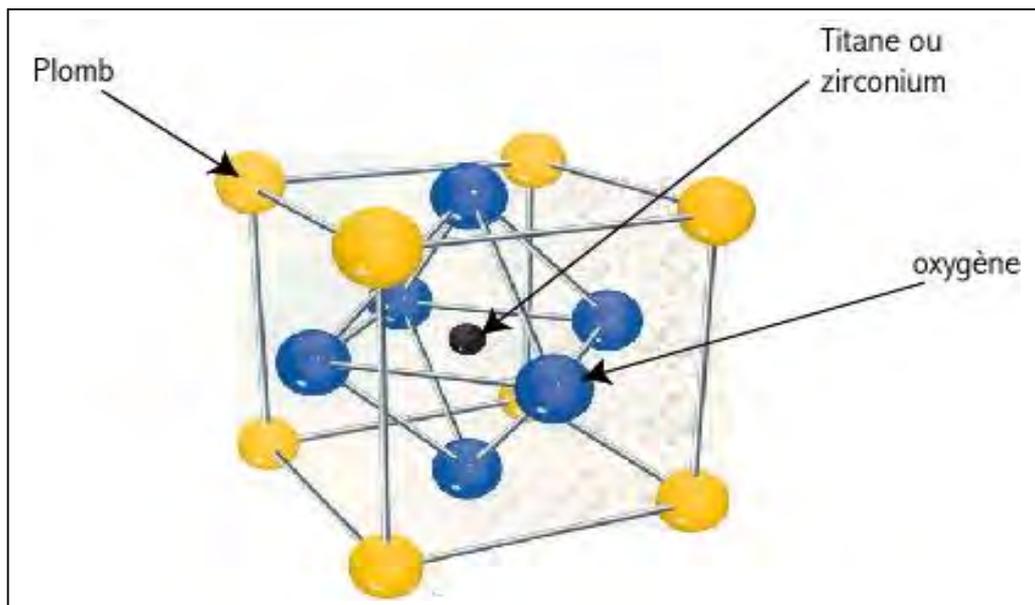


Figure I-19 : Structure de la pérovskite.

Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B, dans le cas des PZT :

A : $\text{Pb}^{2+} = 0,132 \text{ nm}$, **B :** Ti^{4+} ou $\text{Zr}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$ et $0,08 \text{ nm}$ respectivement.

I.3.3. Condition de stabilité structurale de la pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres :

- Le Facteur de tolérance t défini par GOLDSCHMIT, quantifie généralement la capacité de la pérovskite libérée de mouvement des cations A et B. La structure pérovskite est stable si le facteur t est compris entre 0,88 et 1,09, et elle est d'autant plus que t proche de 1.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}}$$

- L'ionicité de la liaison anion-cation, d'après l'échelle de PAULING [14]. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne.

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

I.3.4. Solution solide de type PZT

Le Titanate de Plomb (PbTiO_3) abrégé PT est un composé ferroélectrique forment des solutions solides avec de nombreux autres matériaux de même structure. Le Zirconate de Plomb (PbZrO_3) abrégé PZ, qui est un matériau anti-ferroélectrique soluble en toute proportion avec le PT [15]. La solution résultante est la PZT de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ dont les caractéristiques piézo-électriques et diélectriques sont nettement supérieures à celle des composés initiaux.

Bien que le PT est ferroélectrique à la température ambiante est de structure quadratique (moins symétrique), cette quadraticité augmente avec la diminution de la température. La transition de la phase ferroélectrique vers la phase para-électrique est de 490°C , il devient alors cubique.

Le PZ est de structure orthorhombique à la température ambiante, présente une transition de la phase à 230°C , au-dessus de cette température il devient para-électrique avec une structure cubique.

I.3.5. Diagramme de phase

A haute température la pérovskite présente une symétrie cubique para-électrique quel que soit la composition. En dessous de la température de Curie, les compositions riches en titane adoptent une symétrie quadratique ferroélectrique (groupe spatial P_{4mm}) alors que le changement de symétrie des compositions riches en zirconium est plus complexe. On notera qu'une symétrie rhomboédrique fréquente est observée pour la majeure partie de ces compositions dites : haute et basse température.

La figure I-20, montre le diagramme de phase du mélange PT-PZ proposé par jaffe [17-18], en fonction du pourcentage $PbTiO_3$.

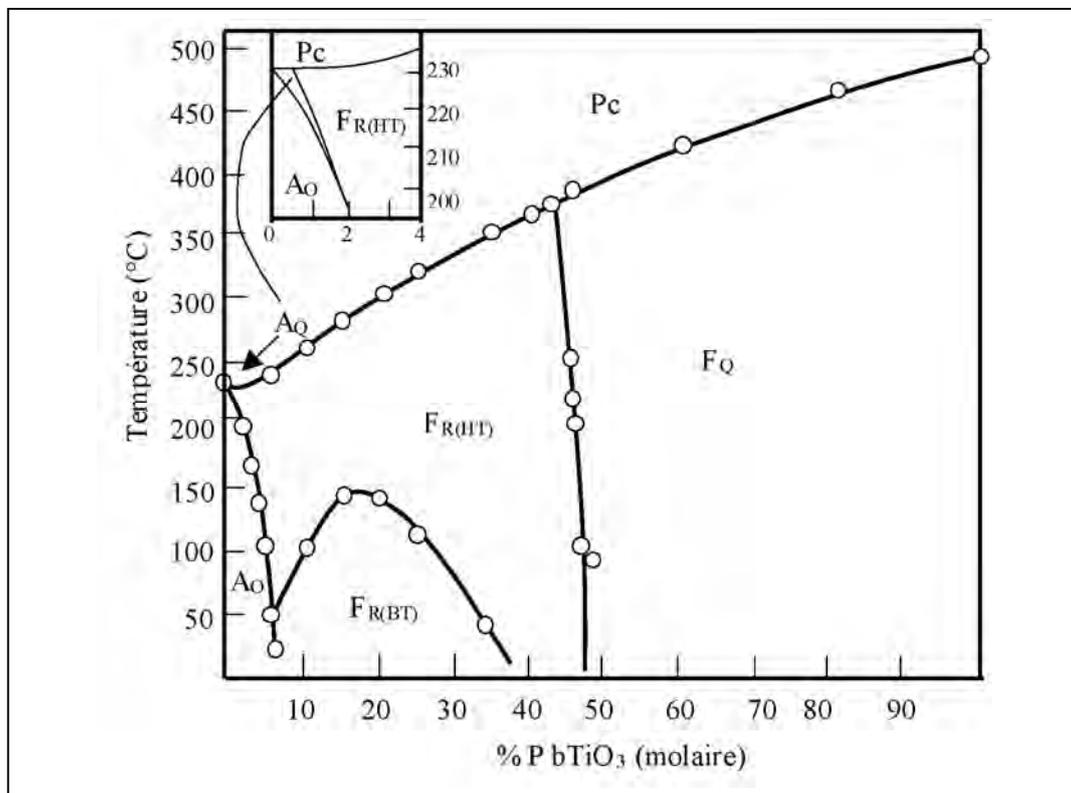


Figure I-20 : Diagramme de phase des solutions solides PZT, P_c : para-électrique cubique, F_R (HT, LT) : ferroélectrique rhomboédrique (HT : haute température) (BT : basse température), FT : ferroélectrique quadratique, A : anti-ferroélectrique. M : phase monoclinique.

Les mélanges binaires des phases quadratique et rhomboédrique sont ferroélectrique pour une valeur de x entre $0,55 \leq x \leq 0,45$, $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$. C'est dans cet intervalle que les

propriétés piézo-électriques du PZT sont les meilleures [16]. Ce dernier représente la frontière morpho tropique de phase FMP.

A la température ambiante, la FMP se situe au voisinage du rapport $Ti/Zr = 48/52$. D'après S.K.MISHRA [17-18], la FMP correspond à un mélange bi-phasique quadratique/rhomboédrique pour des taux de Zirconium compris entre 49% et 55%. Cette largeur de frontière dépend du procédé d'élaboration des céramiques et peut être modifiée en introduisant des dopants dans la structure pérovskite. La distorsion de la structure pérovskite est montrée dans la figure I-21 ci-dessous.

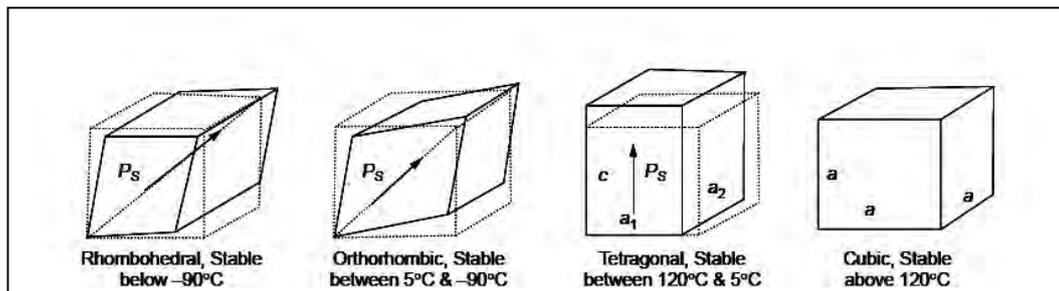


Figure I-21 : Distorsion de la structure pérovskite.

D'autres auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier la largeur de la FMP par l'introduction d'impuretés dans le réseau cristallin [19].

I.3.6. Domaines ferroélectriques dans les PZT

Dans la phase quadratique la polarisation spontanée se développe suivant un axe parallèle à c_0 joignant les milieux des deux faces opposées de la maille et comme les six directions (100) suivant les trois axes a_c de la maille cubique sont équivalents, la polarisation se développe suivant le long de ces six direction $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$ $[001]$ et $[00\bar{1}]$.

Néanmoins, dans la phase rhomboédrique la polarisation spontanée se développe suivant les diagonales de la maille (111), joignant deux sommets opposés, et par conséquent huit direction possible de la polarisation spontanée, $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ et $[1\bar{1}\bar{1}]$.

Les compositions incluses dans la FMP présente une polarisation du fait qu'il existe 14 polarisations possible en raison du mélange R/T.

I.3.7. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Dans les PZT sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenu pour un rapport $Ti/Zr = 48/52$. En pratique, on n'utilise jamais le Zircono-Titanate de Plomb pur. Les compositions $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la pérovskite ou au couple (Zr^{4+} / Ti^{4+}) en site B. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. En Général les dopants sont classés en trois catégories [20].

Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue. Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué :

- ✚ dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents).
- ✚ dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopés sont dites « dures ».
- ✚ dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopés sont dites « douces ».

L'influence des divers types de dopants [21] peut être résumée dans ce qui suit :

I.3.7. a. Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)

L'utilisation des dopants isovalents comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en sites- A et Ce^{4+} en sites- B de la pérovskite n'a pas été très développée dans les études portant sur le dopage des PZT. Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante [22].

I.3.7. b. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)

Les matériaux PZT dopés avec des accepteurs sont dits durs car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte. Les dopants accepteurs montrent un comportement différent de celui des PZT non-dopés incluant :

- ✚ une diminution rapide de la taille des domaines et une augmentation de la densité de ces derniers à de faibles concentrations en dopants.
- ✚ un développement du caractère « ondulatoire » des parois des domaines pour des concentrations modérées indiquant ainsi l'épinglage des parois des domaines.

Cependant, l'électro-neutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique. Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent également une augmentation :

- ✚ du facteur de qualité mécanique.
- ✚ du champ coercitif.
- ✚ de la conductivité.

Et une diminution :

- ✚ de la permittivité.
- ✚ des coefficients de couplage.
- ✚ des pertes diélectriques.
- ✚ de la taille des grains de la céramique.

I.3.7.c. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)

Les matériaux PZT dopés avec des donneurs sont dits « doux » car ils sont facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques.

Les dopants donneurs conduisent au développement d'allures régulières des domaines avec l'augmentation de la concentration qui inclue :

- ✚ des domaines de taille micrométriques.
- ✚ des structures de domaines complètes caractérisées par une forte et large dépendance de la réponse diélectrique de la température.

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- ✚ de la permittivité.
- ✚ des pertes diélectriques.
- ✚ des coefficients de couplage.
- ✚ de la complaisance élastique.

Et on observe également une diminution :

- ✚ du facteur de qualité mécanique.
- ✚ de la conductivité.
- ✚ du champ coercitif.
- ✚ du point de CURIE.

Chapitre. II

**Elaboration
&
Techniques
Expérimentales**

II.1. INTRODUCTION

La fabrication de la poudre céramique fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classés en deux catégories : Les procédés d'élaboration par voie liquide (chimiques) et le procédé connu par la voie solide.

a. Synthèse par voie liquide

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600°C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentées à cette méthode sont énumérées ci-dessous.

- ✚ Synthèse par voie hydrothermale [23].
- ✚ Synthèse par atomisation « spray dring » et par lyophilisation « freeze dring » [24].
- ✚ Synthèse par « spray pyrolysis » [25].
- ✚ Méthode du Sels fondu [26].
- ✚ Procédé sol-gel [27-29].
- ✚ Synthèse par « freeze drying » ou lyophilisation [30].

b. Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe [31], pour la préparation des solutions solides de PZT.

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

II.2. Produit de départ

II.2.a. Oxydes de bases

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

Tableau II-1 : Provenance et qualité des produits de départ utilisés.

Produit	Fournisseur	Qualité
PbO₂	Merck : Suprapur	99.9%
ZrO₂	Merck : Suprapur	>99.5%
TiO₂	Merck : Suprapur	>99.5%
Fe₂O₃	Rhone Poulenc	99.9%
NiO	Rhone Poulenc	99.9%
Sb₂O₃	Rhone Poulenc	99,9 %

La vérification de nos produits de départ par rapport aux fichiers de diffraction de poudre (POWDER DIFFRACTION FILE) abrégé **PDF**. Sont justifier par la méthode d'HANAWAL basé sur la comparaison des spectres de diffraction des rayons X avec leur fichier ASTM (American Society for Testing and Materials) à l'aide d'une base de donnée version 2.2 **PDF-2** (Juillet 2001).

Les figures II-1, II-2 et II-3 illustrent nos produits de base (PbO₂, TiO₂ et ZrO₂) à la température ambiante. Ainsi, le matricules de leur fichier de référence (**JCPDS-ICDD** (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-The International Centre for Diffraction Data)).

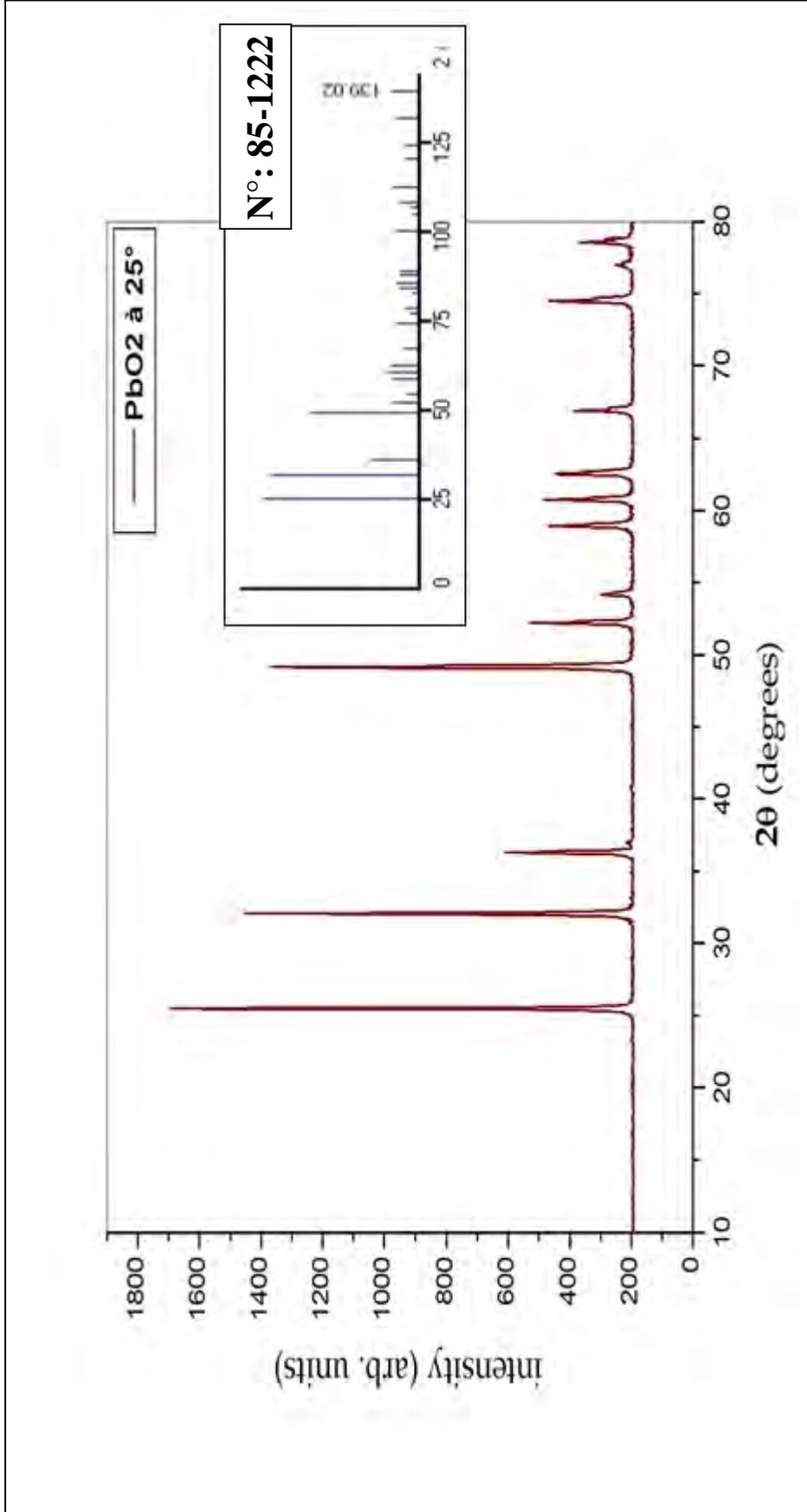


Figure II-1 : Spectre par DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de PbO₂

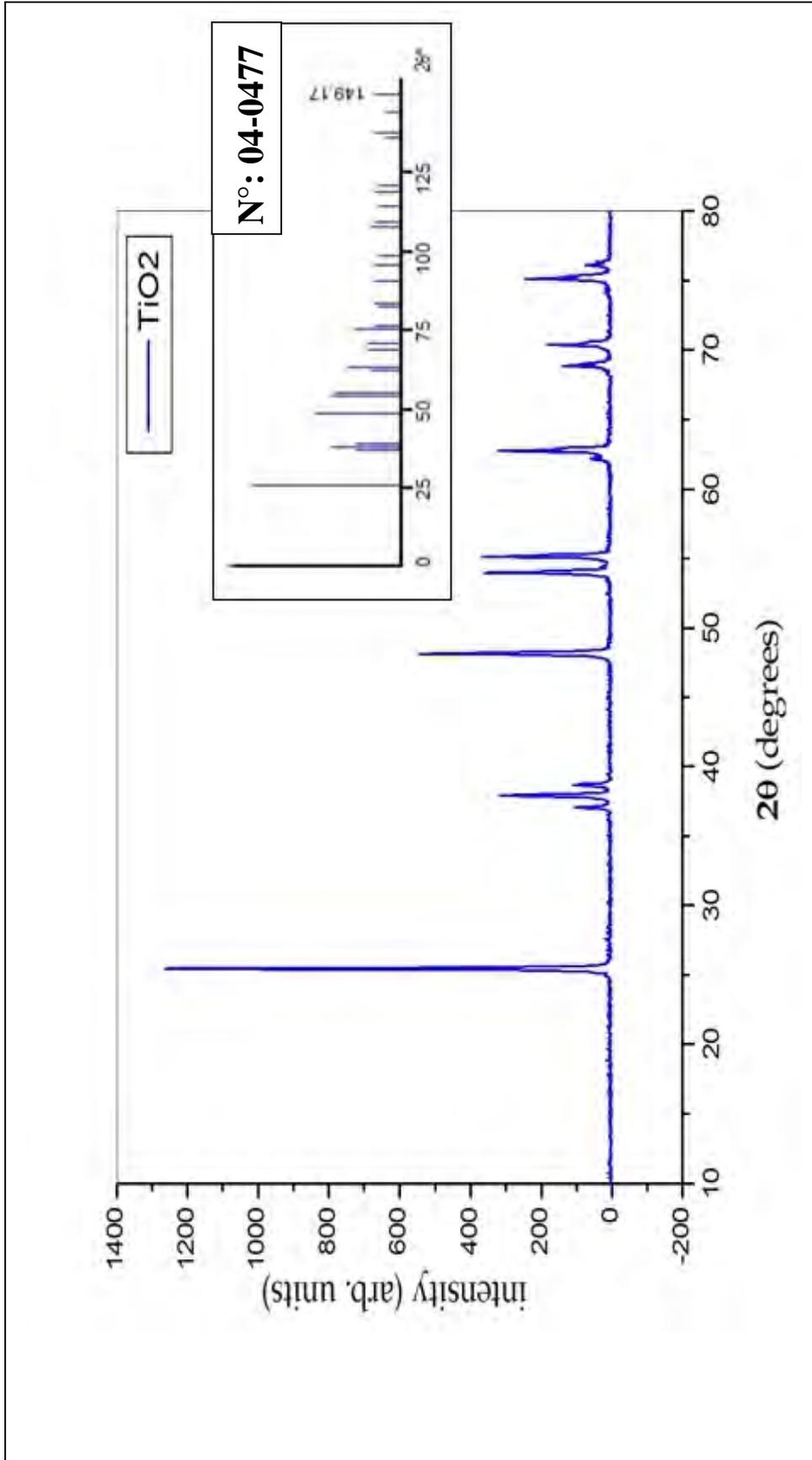


Figure II-2 : Spectre par DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de TiO₂.

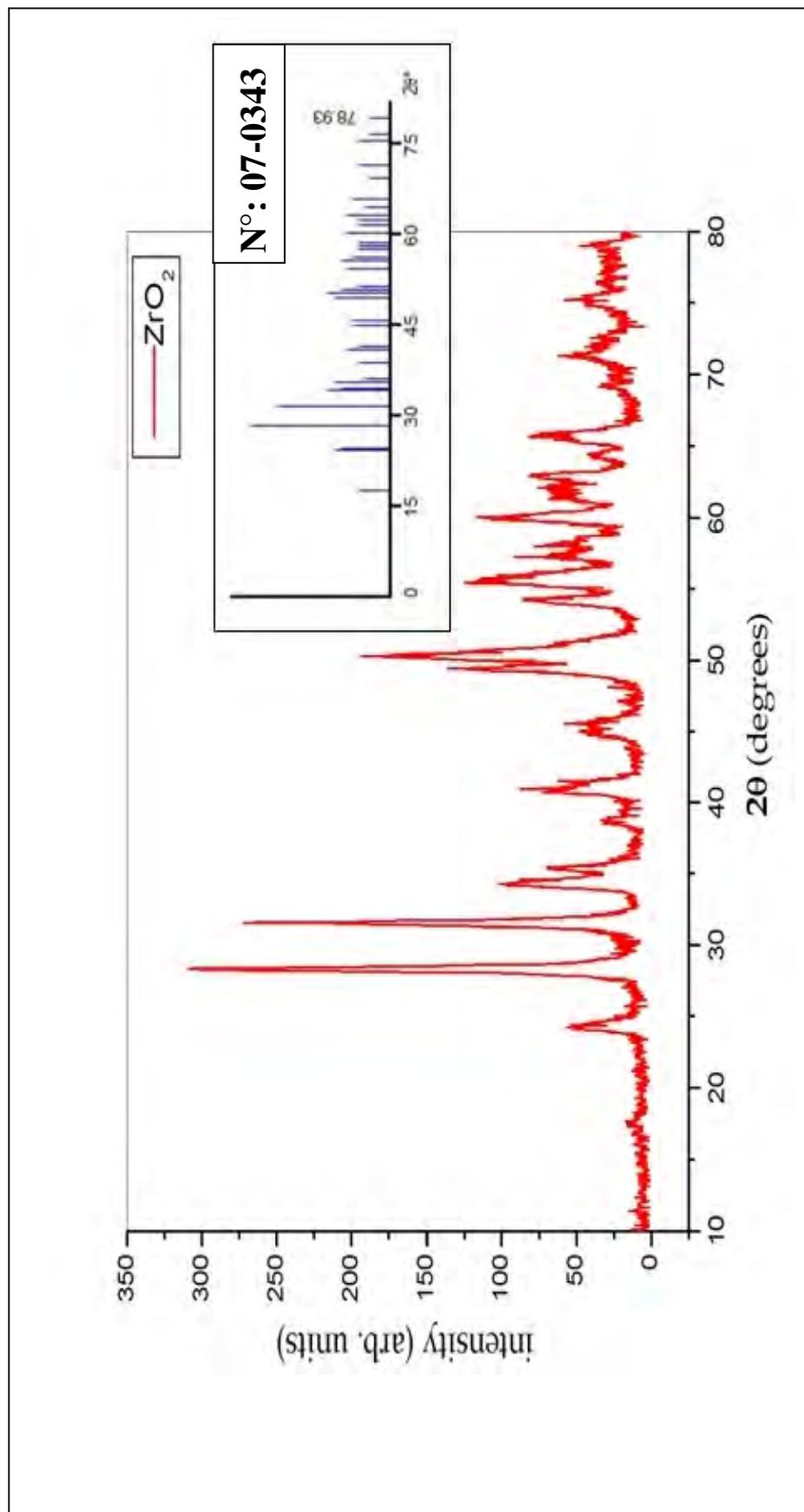


Figure II-3 : Spectre par DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de ZrO₂.

II.2.b. Dopants

Les Zircono-Titanate de Plomb **PZT** sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans une formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO_3 . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques. Notre choix est porté sur le fer, le nickel et l'antimoine.

II.3. Stabilité de la structure pérovskite après dopage

Les deux principaux caractères de la stabilité. Facteur de tolérance (**t**) et l'ionicité (**ΔE**) (chapitre.1) de la structure de la pérovskite sont justifiés.

Hypothèse pour la quantification

a) cas où l'on considère la stabilité à l'échelle globale du matériau (PZT pur).

$$t = 0,85$$

$$\Delta E = 1,925$$

b) cas où l'on considère la stabilité à l'échelle locale c'est à dire une maille élémentaire où 100% des sites-B contiennent du dopants (Fe, Ni, Sb) en substitution au couples Ti/Zr.

 **Cas de Fe_2O_3 :**

$$t = 0,90$$

$$\Delta E = 1,7$$

 **Cas de NiO :**

$$t = 0,83$$

$$\Delta E = 1,7$$

 **Cas de Sb_2O_3 :**

$$t = 0,71$$

$$\Delta E = 1,65$$

Donc on peut dire qu'à l'échelle locale du matériau l'introduction des dopants (Fe, Ni, Sb) améliore la stabilité de la structure pérovskite et diminue le caractère de tolérance. Excepté le cas du fer qui montre une augmentation du caractère ionique de la liaison anion-cation montre ainsi une diminution.

II.4. Procédé d'élaboration

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide « dite méthode classique » qui consiste à faire réagir les poudres d'oxydes de départ entre elles [31]. Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en 5 étapes capitales Mélange, Calcination, Broyage, Mise en forme et le Frittage (figure II-4).

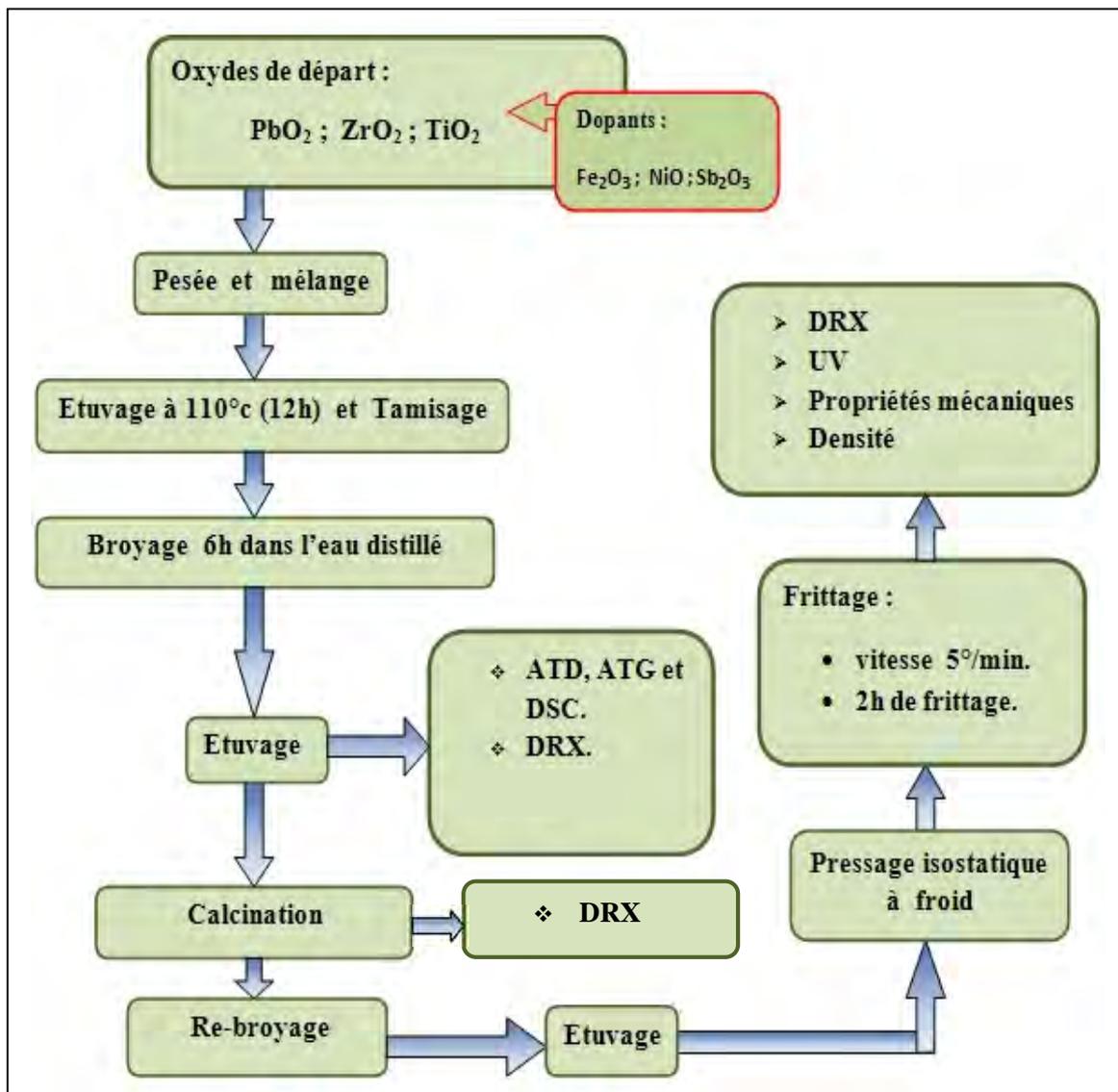


Figure II-4 : Procédure d'élaboration.

a. Pesée et mélangeage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Puis, l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique en présence d'eau distillé.

b. Broyage

Le temps de broyage de 6 heures à une vitesse de 200 tr/min permet l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite.

c. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température de 110°C pendant 12 heures afin d'évaporer l'eau. Le composé est de nouveau sous forme de Poudre.

d. Calcination

Elle consiste en un traitement thermique du mélange d'oxydes suivant trois étapes : Une augmentation de la température à une vitesse de 5°C/min jusqu'à 800°C (inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée), suivie d'une stabilisation à 800°C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à l'ambiante (Figure II-5).

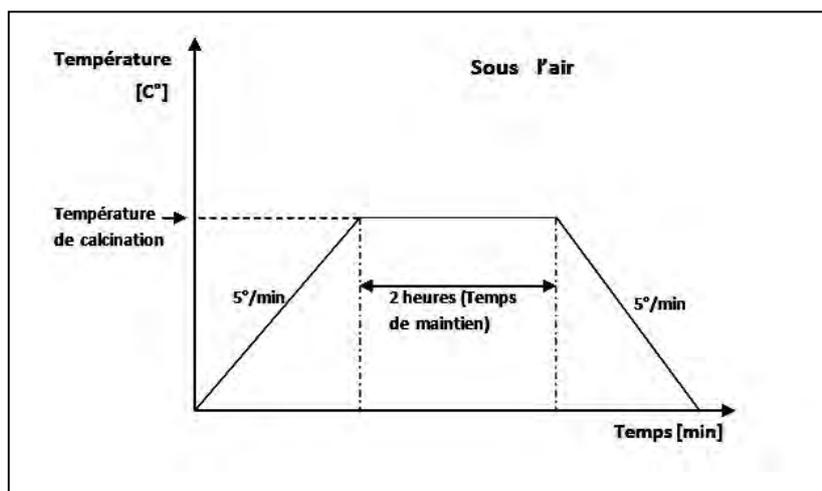


Figure II-5 : Schéma des cycles de calcination.

e. Broyage

On réalise ce deuxième broyage humide (l'eau distillé) afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 6 heures à une vitesse de 200 tr/min.

f. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température de 110°C pendant 12h afin d'évaporer d'eau distillé. Le composé est de nouveau sous forme de Poudre.

g. Tamisage

On fait passer la poudre successivement à travers des tamis inférieur a 0,025 mm afin d'avoir une taille de grain de la poudre homogène.

h. Pressage isostatique à froid

Le but du pressage isostatique est d'augmenter fortement la densité des échantillons élaborés pour les renforcer avant de les soumettre au four de frittage. Le cycle de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à 4000 bars suivie d'un palier de 5 minutes (pour homogénéiser la pression dans l'ensemble de l'échantillon); la descente en pression se fait lentement pour éviter un relâchement brutal des contraintes internes susceptible de provoquer la dégradation des céramiques crues.

i. Frittage

Nos céramiques sont frittées par frittage naturel sous air selon le cycle de frittage suivant une montée en température à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désigné suivie d'un palier de 2 heures, puis une descente jusqu'à l'ambiante à une vitesse d'un peut près de 5°C/min. Pour remédier aux pertes de plomb par sublimation lors du frittage, nous effectuons le frittage dans une atmosphère riche en plomb en utilisant le PbZrO_3 comme lit de poudre [32-33] (poudre d'enrobage ou poudre d'atmosphère) pour maintenir une tension de vapeur en PbO supérieure à celle de la céramique à fritter.

Le dispositif de frittage constitué d'un double creuset et d'un couvercle en alumine permettant de maintenir une atmosphère sursaturée en plomb est présenté dans la figure II-6(a). On préfère utiliser une poudre de PbZrO_3 car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO_3 et du PZT (Figure II-6 (b)) [34]. La pression partielle de PbO dans le creuset est comprise entre la pression partielle d'équilibre et la pression de vapeur saturante de PbO . La poudre d' Al_2O_3 qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

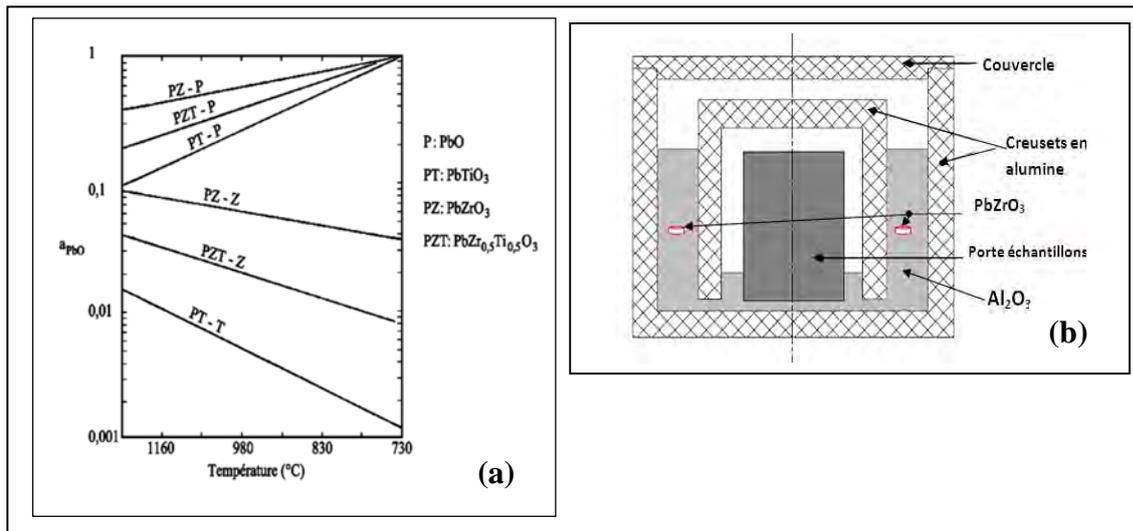


Figure II-6 : Dispositif du frittage.

Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO_3 sont placés dans un creuset en alumine fermé par un couvercle (figure II-6 (b)) scellé par un mélange de $\text{PbO} - \text{ZrO}_2$ (2/3 – 1/3 en masse). La poudre de PbZrO_3 est placée en sandwich dans le creuset qui contient de la poudre d' Al_2O_3 . On isole la poudre de PbZrO_3 afin d'éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO_3 [35-36]. La poudre de MgO qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1. Techniques de caractérisation thermique

a. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température

entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteintes [37].

L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermique ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux, sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [37--38].

b. L'analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

La décomposition thermique de nos poudres de précurseurs qui conduit à la formation de la phase PZT a été effectuée donc simultanément entre 15°C et 1100 °C sous balayage d'air par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (ATD) avec une vitesse de montée en température de 10 et 5°C.

c. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Toutes les analyses thermiques s'appuient sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température, le cas de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou communément dit : analyse enthalpique différentielle et basée sur détermination de la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de la température.

L'étude a été effectuée à l'aide de l'appareil SETARAM, les mesures ont été réalisées sous air entre 25°C et 650°C avec une vitesse de montée de 10°C /min. Nous avons choisi cette technique de caractérisation thermique comme une technique complémentaire de l'analyse thermique différentielle afin de bien étudier le mécanisme de la formation de la solution solide PZT.

II.5.2. Techniques de caractérisation microstructurale

II.5.2.a. Masse volumique (Densité)

La densité relative D ou compacité, définie par le rapport de la densité expérimentale (ρ_{exp}) sur la densité théorique (ρ_{the}), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense).

$$D = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{the}}$$

Avec:

ρ_{exp} : Masse volumique expérimentale ; ρ_{the} : Masse volumique théorique.

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS) à déplacement d'hélium (He). L'échantillon pesé (masse ≥ 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une bille dont le volume est initialement connu.

L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui a pu intervenir sur un même échantillon. Elle est de $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_a = \frac{m}{V}$$

Avec :

m : masse de l'échantillon.

V : volume de l'échantillon.

II.5.2.b. Porosité

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

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_{the}}$$

Ou:

ρ : Densité calculée (g/cm^3).

ρ_{the} : Densité théorique (g/cm^3).

II.5.3. Techniques de caractérisation structurale

II.5.3.1. La diffraction des rayons X

La découverte des rayons X a été faite par W. C. RONTGEN en 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière, son principe

de fonctionnement est celui de la diffraction des rayons X par les plans cristallins récupérés par un diffractomètre θ - 2θ . Les rayons X sont issus d'un bloc de cuivre refroidi bombardé par des électrons. La raie du cuivre utilisée est dénommée K_{α} ($\lambda=154,056$ pm). Si le matériau est cristallin alors il peut y avoir diffraction de ce rayon si les conditions de Bragg sont respectées, à savoir :

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

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

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

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

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

Alors que l'échantillon tourne sur lui-même d'un angle θ , un compteur tourne d'un angle 2θ par rapport à la source de rayons X afin de capter les rayons diffractés (voir Figure II-7).

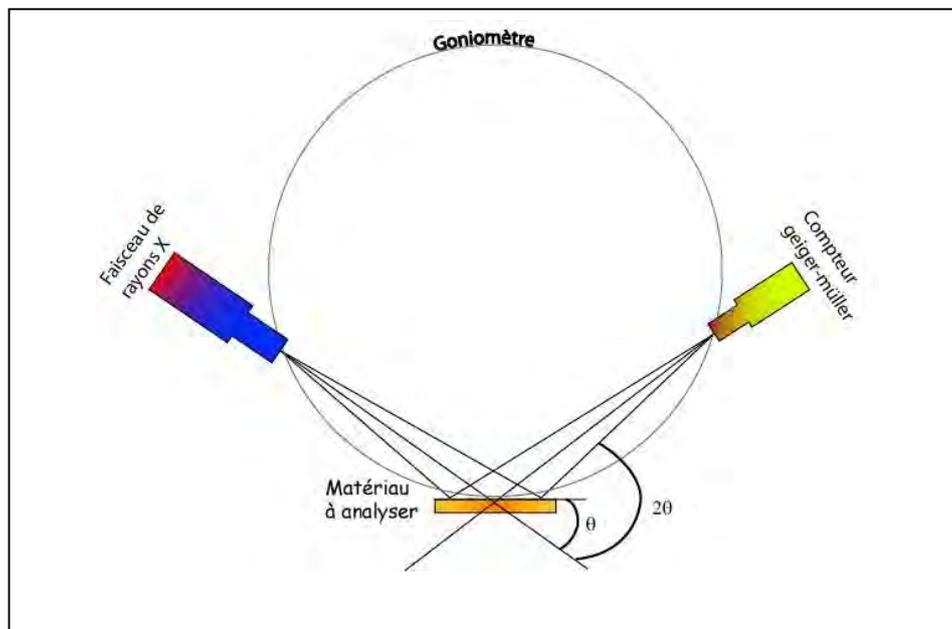


Figure II-7: Schéma de fonctionnement en mode θ - 2θ .

Une banque de donnée nommée « Fiches JCPDS-ICDD : Joint Committee on Powder Diffraction Standards » est accessible et donne les intensités des rayons diffractés en fonction

de 2θ de la plupart des composés organiques et inorganiques [39-40]. Le principe de la poudre a été pris pour ne pas privilégier une famille de plans hkl par rapport à une autre. En effet, l'intensité des rayons diffractés est proportionnelle aux nombres de plan qui diffractent. Dans un cristal, une orientation préférentielle est souvent observée, elle se traduit par une intensité plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS de la poudre (les intensités étant normalisées).

II.5.3.1.a La Taille des cristallites

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites (poudre), le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [41-42]. Qui lie la largeur intégrale β à la taille D des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion.

Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$ pour la détermination de la taille des domaines cohérents suivant la description de E.F. BERTAUT et al. [43-45].

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$

β : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

K : Constante.

D : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

II.5.3.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements et apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier entre 5000 et 400 cm^{-1} (2 et 2,5 μm) sur des échantillons en poudre mélangés avec du KBr.

II.5.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour mesurer la réflectance **R** et la transmittance %**T** des matériaux céramiques PZT afin de pouvoir évaluer une possible application de leurs propriétés optiques ou électro-optiques. C'est une méthode de mesure qui donne une idée préliminaire sur l'intérêt des propriétés optiques d'un matériau.

II.5.4. Techniques de Caractérisation des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore

Il est possible d'accéder aux propriétés d'élasticité (le module d'Young (**E**) par exemple) d'un matériau en utilisant de nombreuses techniques expérimentales. Toutefois, les méthodes non destructives (méthodes ultrasonores ou par résonance) présentent l'avantage de conserver l'intégrité de l'échantillon après la mesure et donc de permettre un suivi *in situ* de leur évolution.

II.5.4.a. Principe de la détermination du module d'Young par échographie ultrasonore

L'évolution, du module d'Young apparent, d'un matériau peut être caractérisée par échographie ultrasonore [46]. Cette technique consiste à mesurer le temps de propagation d'une onde ultrasonore dans un barreau de matériau puis à déterminer sa vitesse de propagation. Ce type d'onde est une vibration mécanique de fréquence supérieure à celles du domaine audible (comprise entre 20 kHz et quelques centaines de MHz) [47-48] et susceptible de se propager dans les liquides et les solides. À une température constante, **E** est calculé à partir de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore.

$$E = V_t^2 \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$$

C'est donc une technique sensible au développement de(s) phase(s) cristallisée(s) au sein d'une matrice amorphe [49-50]. En utilisant l'analyse dite en mode "barre longue". Il s'agit d'une configuration bien adaptée à l'étude des matériaux fortement hétérogènes car elle utilise une fréquence de propagation des ondes très faible (≈ 50 kHz) qui permet de minimiser la

forte atténuation des ondes acoustiques due à la présence de multiples interfaces et hétérogénéités au sein de ces matériaux.

L'analyse dite en mode "barre longue" suppose que les dimensions latérales, d , du milieu de propagation soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore, λ , utilisée. La condition suivante doit être respectée : $d/\lambda \leq 0,2$.

II.5.4.b. Matériel utilisé

- ✚ Le générateur utilisé est un générateur d'impulsions électriques qui fournit le signal électrique de départ. Il est relié à une sonde ultrasonore et à un oscilloscope numérique.
- ✚ La sonde ultrasonore (Transducteur) a deux fonctions principales : celle de transformer le signal électrique en onde ultrasonore et celle de capter les ondes ultrasonores réfléchies pour les transformer en signaux électriques. Les sondes mises à notre disposition sont des transducteurs à ondes longitudinales de différentes fréquences et des transducteurs à ondes transversales de fréquences variées.
- ✚ L'oscilloscope numérique permet de visualiser le signal électrique de départ et les signaux électriques correspondant aux écho-gramme, qui peut être représenté par l'intensité d'une onde en fonction du temps.

La figure II-8(b) montre un écho-gramme obtenu à partir de l'oscilloscope lors de l'enregistrement de nos céramiques. On peut constater, que l'amplitude d'un écho croît jusqu'à un maximum puis décroît. Ceci s'explique du fait de l'excitation puis de la désexcitation progressive du piézoélectrique.

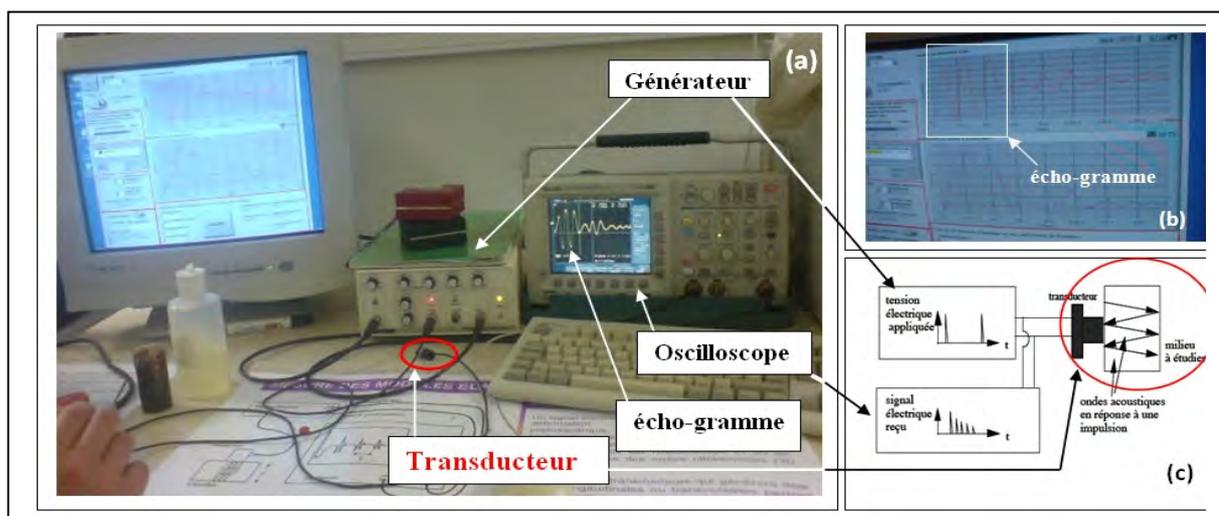


Figure II-8 : Dispositif de mesure des vitesses longitudinales et transversales.

Chapitre. III

**Synthèse
&
Caractérisation des
Poudres de PZT**

III.1. INTRODUCTION

La cristallisation des céramiques massives appelées "bulk" de type PZT est régie par des séquences de réactions à partir de trois oxydes PbO, ZrO₂ et TiO₂ [51-52]. Ces réactions sont aujourd'hui bien connues. Cependant, Plusieurs travaux ont été réalisés et plusieurs conclusions ont été tirées sur les séquences de réaction de la formation de la solution solide PZT.

Y.MATSUO *et al.* [51] montrent qu'à partir des trois oxydes à basse température, seuls PbO et TiO₂ réagissent afin de former du PbTiO₃. A partir de 650°C, l'oxyde de zirconium réagit avec le reste du PbO et le PbTiO₃ formé pour donner une solution solide riche en zirconium Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃. La dernière étape principale est la formation de PZT provenant de la réaction entre PbTiO₃ et la solution solide riche en zirconium. Cette suite de réaction représente les étapes principales de cristallisation d'une céramique massive de PZT en partant de rapport 2:1:1 pour PbO, ZrO₂ et TiO₂ respectivement, comme le montre la figure III-1. Qui présente les différentes phases en fonction de la température [51].

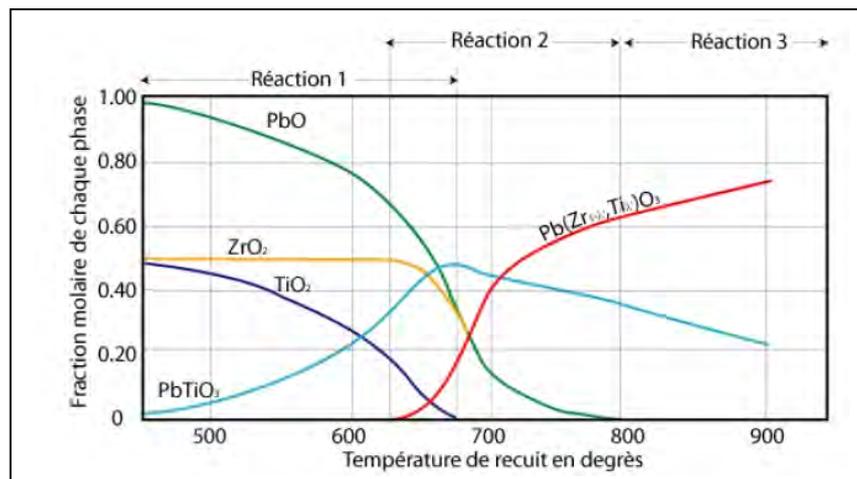


Figure III-1 : Phase en fonction de la température de recuit pour une céramique de PZT en partant de poudre de PbO, ZrO₂ et TiO₂ dans une proportion 2:1:1. Issu d'Y. Matsuo et al [51].

Beaucoup de composés intermédiaires peuvent se former et dépendent de plusieurs paramètres comme le montrent par exemple les travaux de S.VENKATARAMANI et al [52] sur l'influence notable de la taille des particules d'oxydes de Zirconium sur la présence de PbZrO₃ comme phase intermédiaires. D'autres travaux n'ont pas signalé l'apparition de PbZrO₃ [53-54] sauf dans le cas de l'utilisation de ZrO₂ synthétisé [51-58] et parfois, lorsque le mélange contient plus de 60% mol de ZrO₂ [54]. D'autres par l'absence de Zirconate de Plomb

(PbZrO₃) [57-59] est expliqué aussi par le fait que l'enthalpie de formation de PbTiO₃ est plus basse que celle de PbZrO₃.

Divers études ont été effectuées dans ce sens et plus récemment, la PZT à été préparée à partir du système ternaire PbTiO₃-PbZrO₃ Pb(Fe, Ni, Sb) O₃ qui à conduit la diminution de la température de formation[58].

L'objectif de ce travail est de déterminer les séquences de réaction et la température de formation de la solution solide de zirconate-titanate de plomb, pour cela on choisi de faire réagit les oxydes de bases TiO₂, ZrO₂ et PbO₂ au lieu de PbO et Pb₃O₄.

III.2. Partie expérimentale

La synthèse de la céramique de composition 0.485PbTiO₃-0.515PbZrO₃ repose sur le procédé par voie solide (chapitre II). La moyenne des diamètres de grain révéler par l'étape de tamisage est de l'ordre de 0,046 mm (figure III-2).

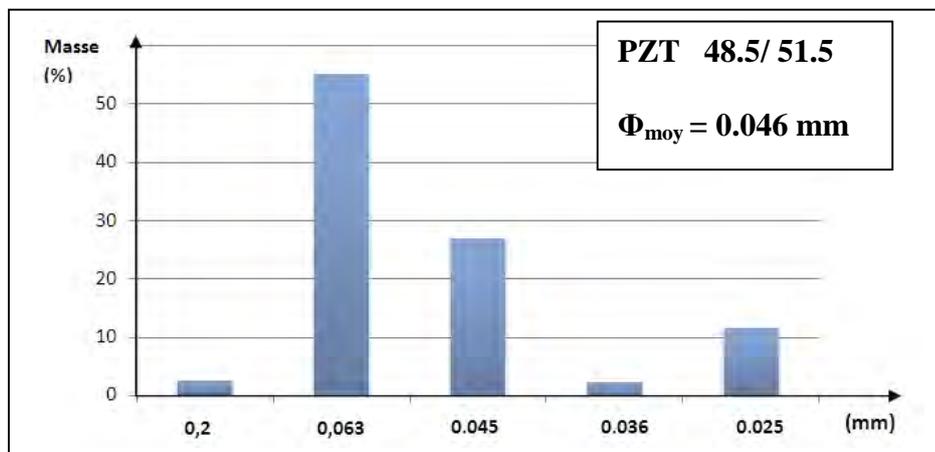


Figure III-2 : Granularité de la poudre après le broyage.

Les analyses ATD, ATG et DSC ont été effectuées en laboratoire verre céramique de l'Université de Rennes 1, sous la direction du professeur M. POULAIN. Divers essais ont été effectués sur un échantillon de 50 mg, en faisant varier les vitesses de réchauffement et de refroidissement. Après l'étape de calcination des différentes poudres de PZT, on observe une évolution de la couleur et de la forme des échantillons. La figure III-3 montre l'évolution de

la couleur en fonction de la température. Cependant, tout l'échantillon calciné à une température égale à 800°C présente une couleur jaune qui est une couleur caractéristique de la poudre PZT [58].

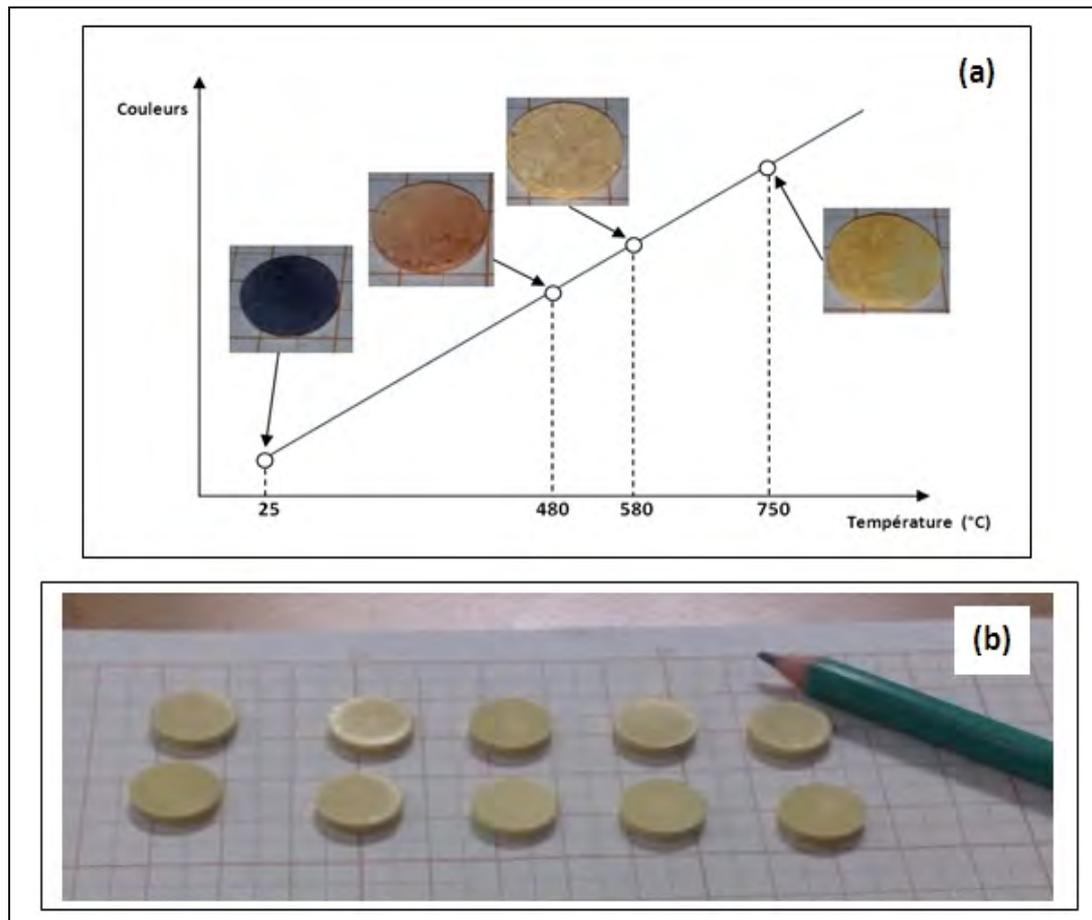


Figure III-3 Pastilles : (a) température ambiante ; (b) 800°C.

III.3. Résultats et discussion

Dans une première étape, on a procédé à l'identification par RX les pics caractéristiques concernant les produits de basse par rapport au celle du mélange à la température ambiante. La figure III-4 illustre les spectres des produits de basse (PbO_2 , TiO_2 et ZrO_2), ainsi, le mélange à la température ambiante.

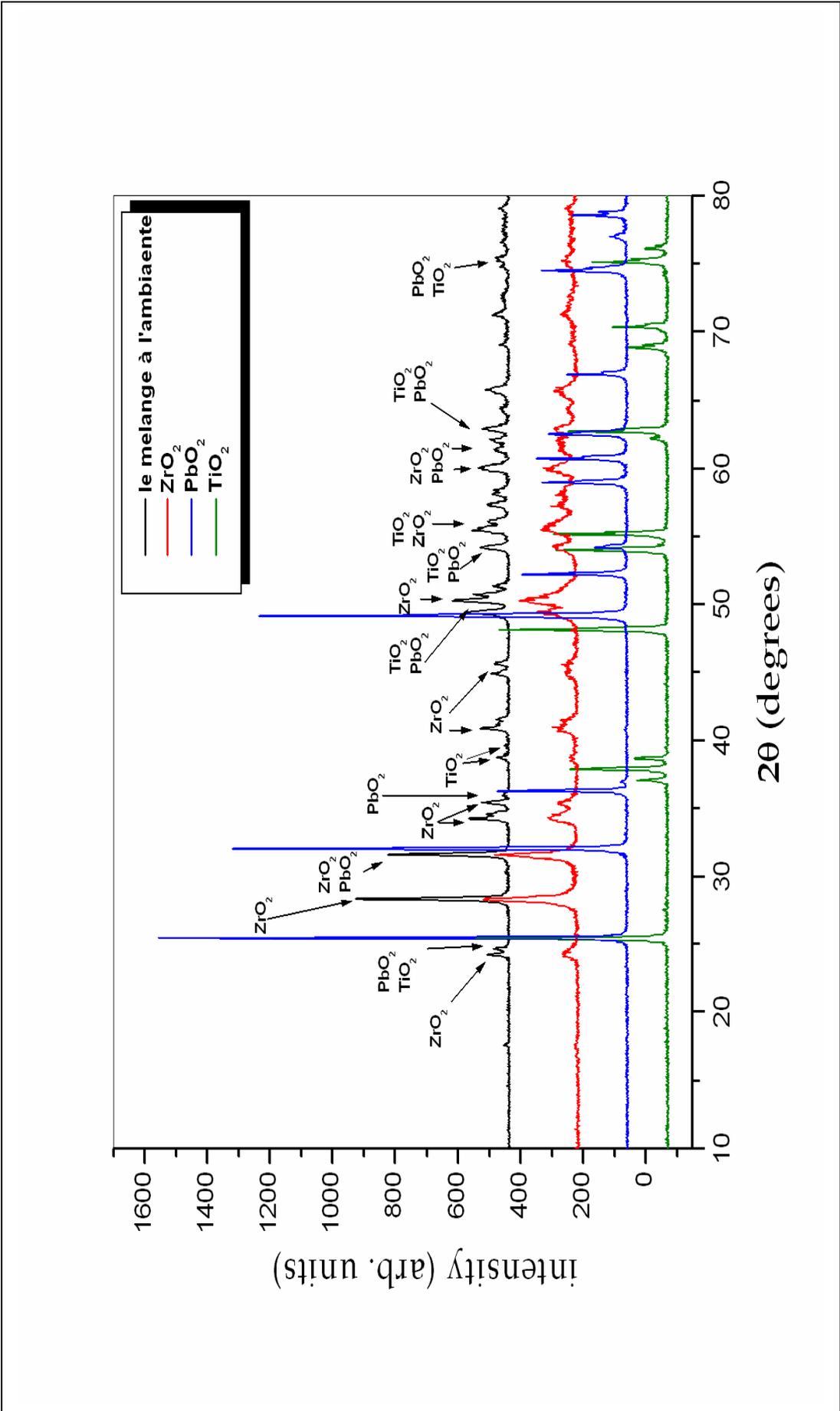


Figure III-4 : Diagramme des rayons X des produits de base (PbO_2 , TiO_2 , ZrO_2) et le mélange à la température ambiante.

Dans un second temps, nous avons suivie la formation de la PZT, ainsi que les réactions intermédiaires (décomposition, oxydation, ...etc.) par l'analyse thermique différentielle ATD couplé à l'analyse thermogravimétrique ATG avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à 1100°C (figure III-5).

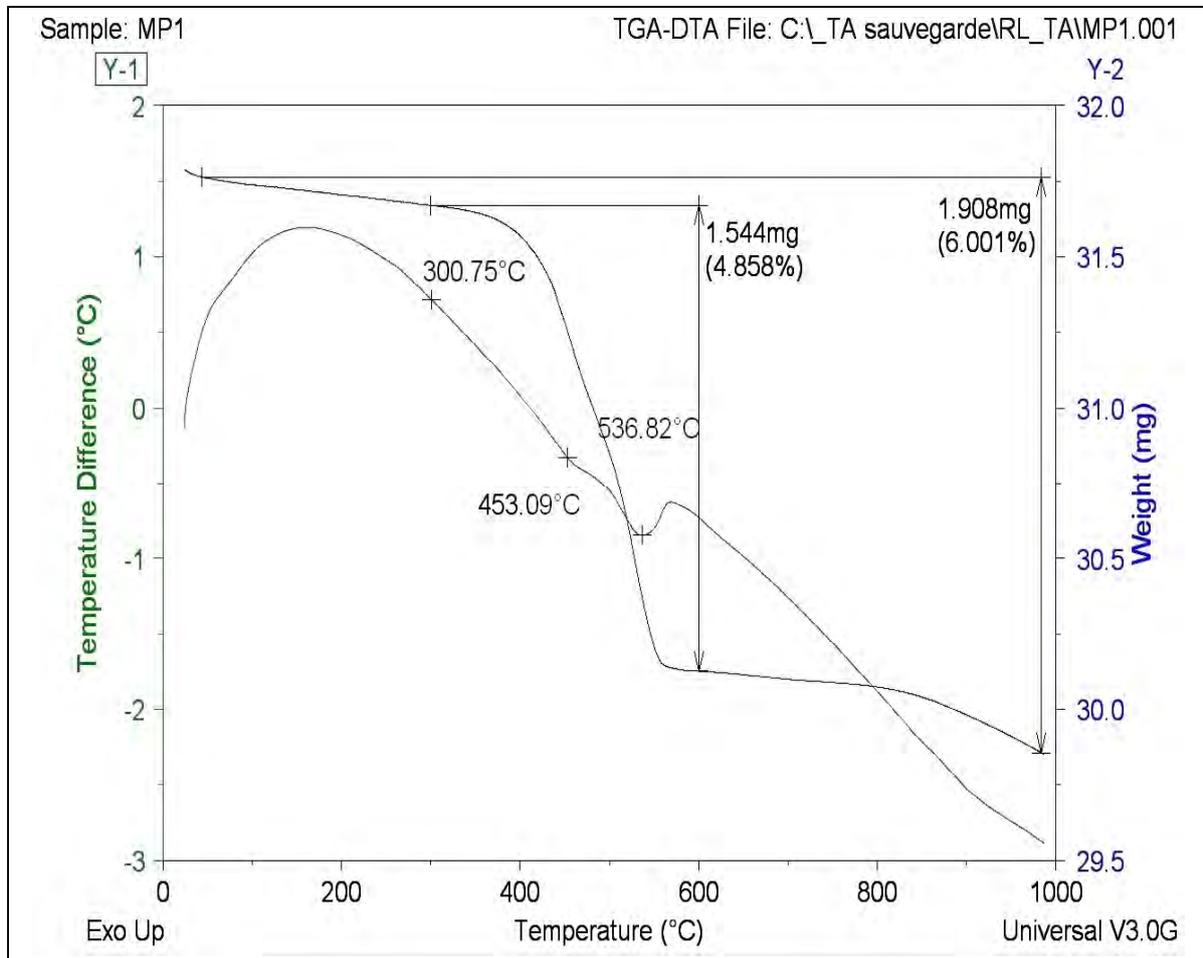


Figure III-5 Courbe de l'ATD-TG de la poudre de mélange avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Trois étapes sont détectables:

- ✚ Un pic exothermique large entre 80 et 400°C.
- ✚ Un pic endothermique aux alentours de 463°C.
- ✚ Un pic endothermique vers 536°C.

Une dernière étape est difficilement détectable entre 700°C et 850°C, estimé à la formation de la PZT d'après plusieurs auteurs [51-58]. C'est pour cela et de manière à bien déterminer la température de la formation de PZT, nous avons réparé cette obscurité en faisant la calcination de notre poudre sous forme de pastille à la température de 850°C, puis de confirmer à l'aide de DRX, si la formation de la PZT aura lieu avant d'entamer l'étude du mécanisme de la formation "Comment peut dire qu'on a obtenu ce qu'on voulait au départ et/ou qu'on a obtenu précisément".

Enfin la calcination à la température de 850°C mène à une solution de PZT sans phase secondaire montrée par la figure III-6. La présence simultanée d'un triplet de raies T (002), R (002) et T (200) indiquant la coexistence des deux phases tétragonal et rhomboédrique respectivement [51].

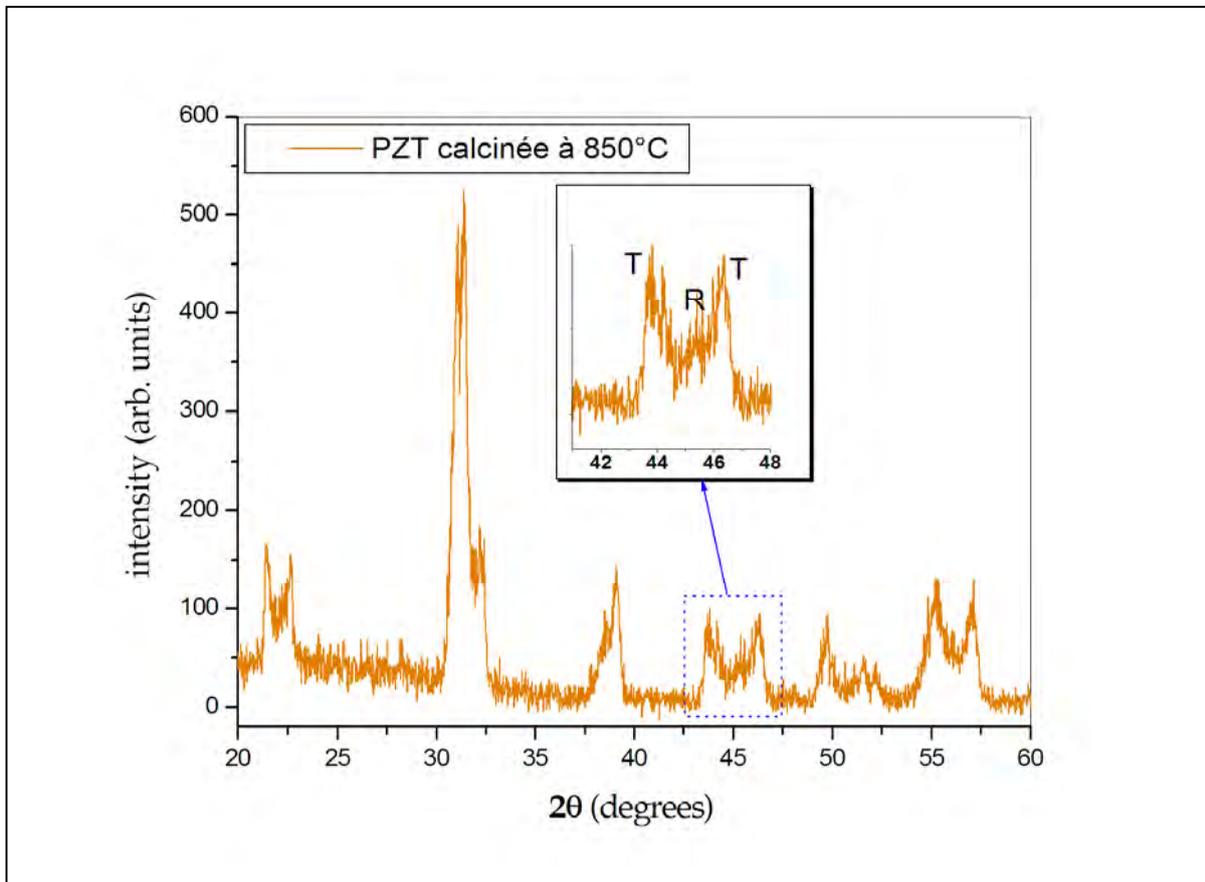


Figure III-6 : Diagramme des rayons X de notre poudre de PZT calcinée à 850°C.

D'autre part, nous avons diminué la vitesse du chauffage de l'ATD-TG à 5°C/min (Figure III-7) pour bien talonner le mécanisme de réaction.

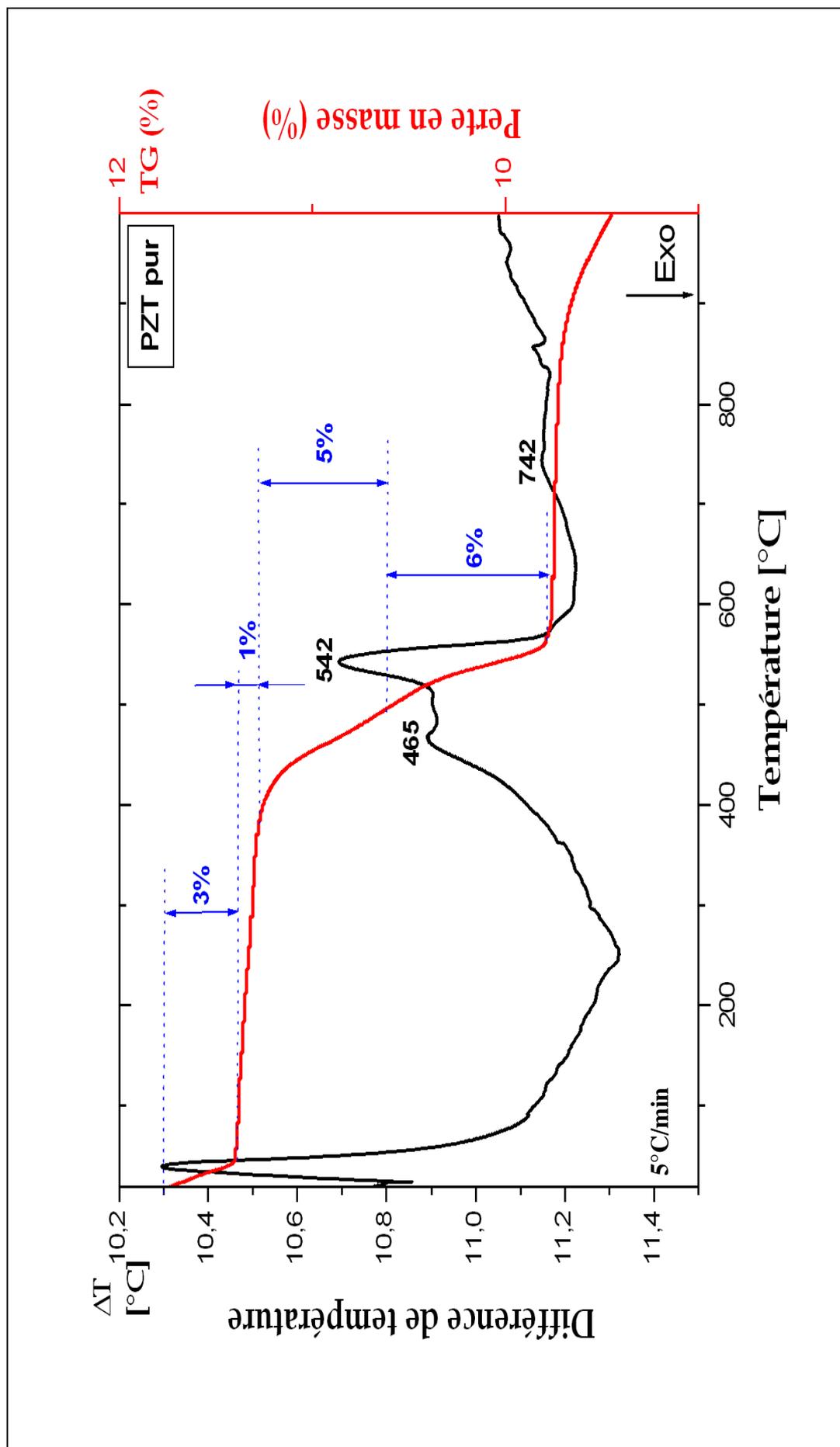
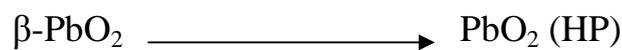


Figure III-7 : Courbe de l'ATD-TG de la poudre de mélange avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

On peut distinguer six étapes :

- ✚ La première étape correspond à une perte de 3% en masse accompagnée d'un pic endothermique au alentour de 59°C caractéristique de la déshydratation de l'échantillon [59].
- ✚ La deuxième entre 80°C et 400°C présentée par un pic exothermique large associé à une faible perte de masse correspondant d'une part à une réaction de déprotonation ($2\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) [60]. D'autre part d'une transformation allotropique (changement de phase) du dioxyde de plomb selon la réaction suivante :



Comme suit logique à cette dernière, nous avons confirmé cette aptitude par la diffraction au RX en faisant calciner le PbO_2 à 350°C par le même procédé de calcination qu'on a utilisé pour nos poudre de mélange, puis comparer avec la base de données (figure III-8).

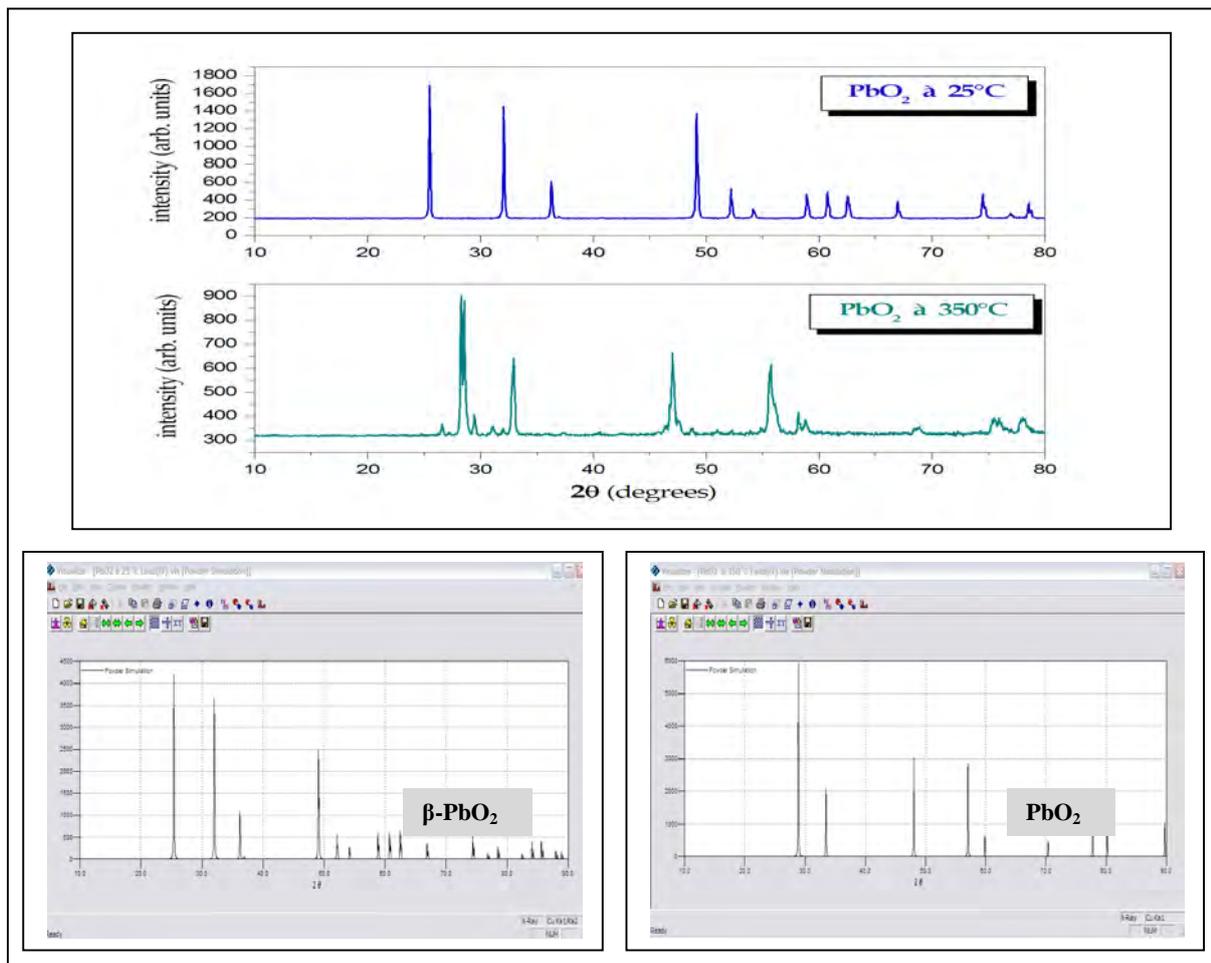


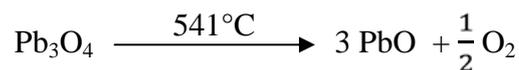
Figure III-8 : Diagramme des rayons X de PbO_2 à 25°C et 350°C et leur fichier ICSD.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de PbO_2 à la température ambiante et calciné à 350°C , justifier par leur fichier ICSD (*Inorganic crystal structure data base*) n°= 77648 de la base de données findIt (crystallographica DLL: *Dynamic Link Library*-version 2.0.1.4 -2004).

- La troisième étape présentée par l'ATD montre un effet très important endothermique à 465°C , qui peut être attribué à la première décomposition de PbO_2 en Pb_3O_4 avec un dégagement de chaleur selon la réaction suivante :



- L'étape qui suit, correspond à la deuxième décomposition de Pb_3O_4 en PbO présentée par un pic endothermique à 541°C [58].



Cette double décomposition se matérialise sur la courbe de la thermogravimétrie (ATG) relative au mélange par deux changements de pente visible équivalente à 5% et 6% pour ces températures 465°C et 541°C respectivement.

Afin de justifier que cette double perte est due seulement à la décomposition de PbO_2 et non pas des autres oxydes, nous avons confirmé cette aptitude en analysant le dioxyde de Plomb par l'ATG. La comparaison des deux courbes de l'ATG concernant la poudre de mélange et le PbO_2 montre clairement la même allure (allure) semblable (figure III-9).

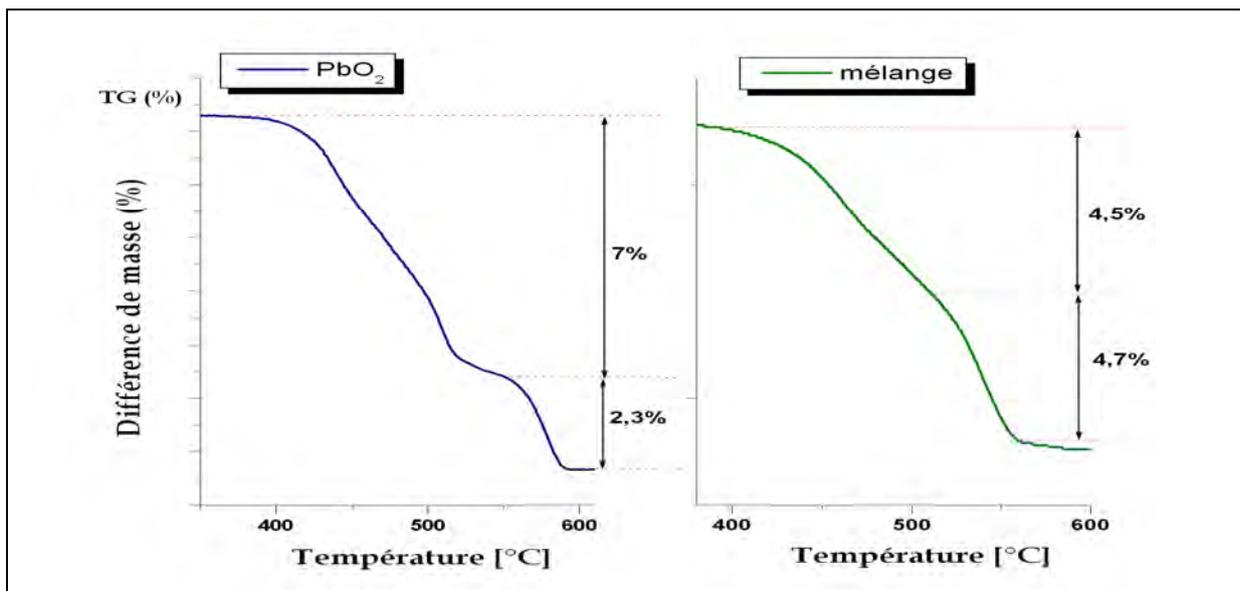


Figure III-9 : Courbe de l'ATG de la poudre de mélange et du PbO_2 .

Dans un second temps, l'examen de la solution à l'état solide entre la température ambiante et la température de 650°C par l'analyse thermique à balayage (DSC) couplé à l'ATG, confirme ainsi, une double décomposition de l'oxyde de plomb vers 464°C et 539°C respectivement (figure III-10).

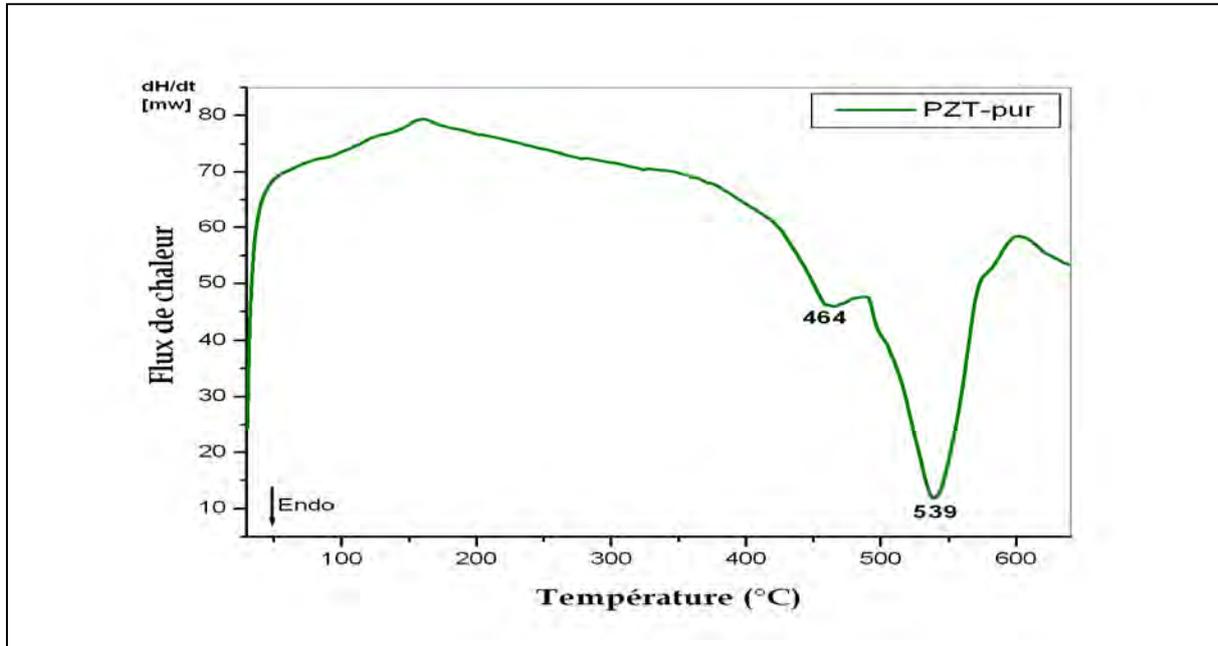


Figure III-10 : Courbe DSC de la PZT pur.

De même, l'affirmation de ces résultats par l'examen des différentes diffractogrammes de poudre montrent que :

- ❖ Entre la température 25°C et 400°C, nous avons noté la disparition total des pics caractéristique de β -PbO₂ (fichier ICSD n°:77648) présenter par une structure quadratique et l'apparition de celle de HP-PbO₂ [61] (HP : Haute pression) d'une structure cubique illustré par la figure III-11.
- ❖ Entre la température 400°C et la température 468°C (figure III-12), nous avons constaté l'apparition des raies caractéristiques de Pb₃O₄.

Le diagramme relatif au mélange calciné à la température 536°C (figure III-12), montrent des raies caractéristiques correspondant à la formation de PbO naissant notamment le pic centré en 35,74° est clairement visible. Les fichiers JSPDS nous ont permis d'identifier ces pics caractéristiques.

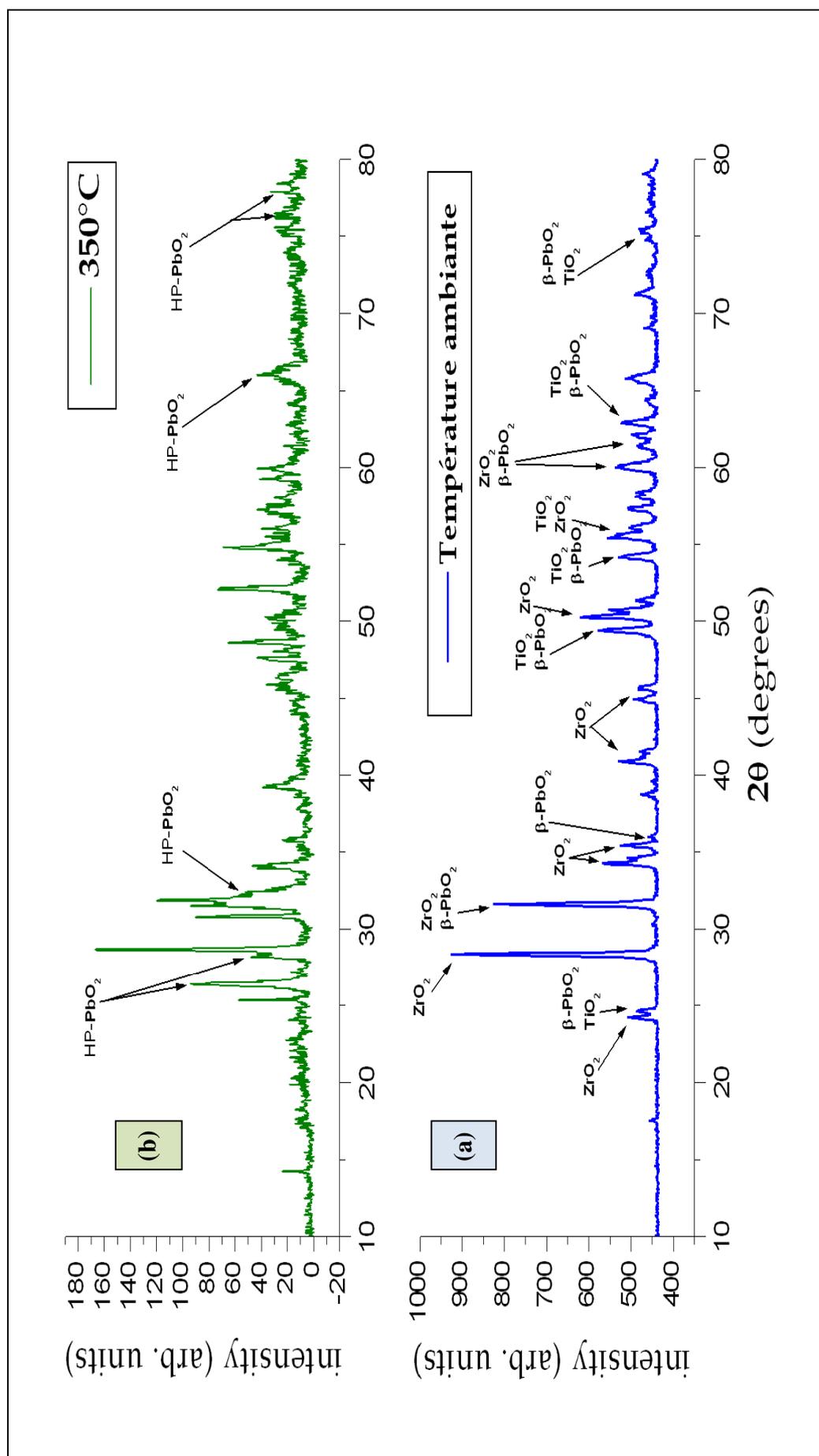


Figure III-11 : Diagramme des rayons X de la poudre de mélange : (a) à la température de l'ambiante ; (b) : calcinée à la température de 350°C.

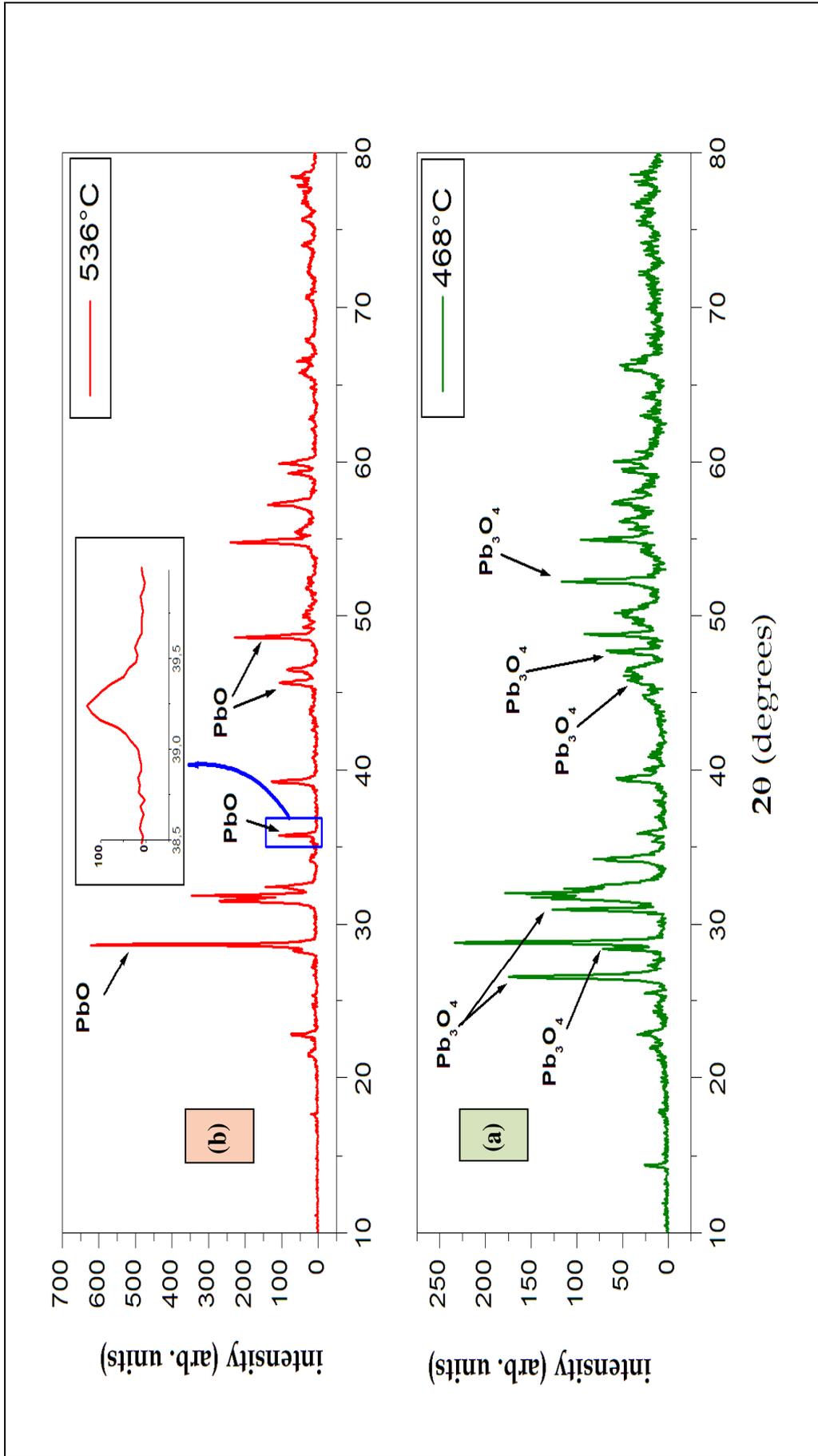


Figure III-12 : Diagramme des rayons X de la poudre de mélange calcinées : (a) :à 468°C ; (b) : à 536°C.

✚ La cinquième étape présentée par ATD-TG montre un pic exothermique large et peut intense a partir de 560°C correspond certainement à la formation de PbTiO_3 [58]. Cette formation de PbTiO_3 comme phase intermédiaire se matérialise également par la création de liaison de métal-oxygène (M-O).

Cependant, l'analyse de la poudre calcinée à la température de 530°C par la spectroscopie d'infrarouge en mode transmission (TR) dans l'intervalle de 400-4000 Cm^{-1} . Montre une bande d'absorption entre 450 Cm^{-1} et 800 Cm^{-1} (figure III-13). Cette bande est caractéristique de la liaison M-O [62-63].

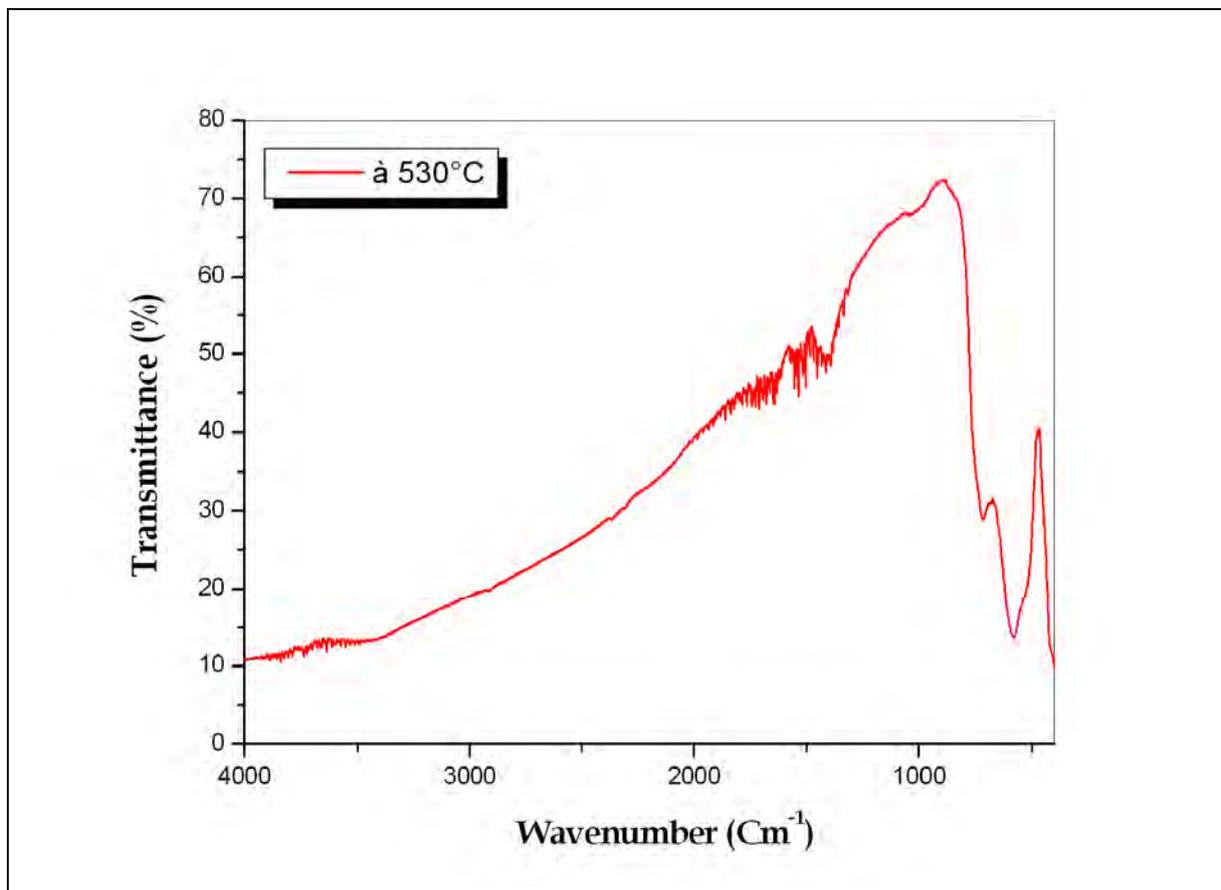


Figure III-13 : Spectres d'absorption infrarouge de mélange calciné à 530°C.

L'examen de la poudre calcinée à la température de 570°C par les rayons X est montré par la figure III-14.

L'apparition des raies caractéristique de Titanate de Plomb PbTiO_3 et la disparition totale des raies caractéristiques de l'oxyde de Titanate (TiO_2) affirment la formation complète de Titanate de Plomb (PbTiO_3).

Nous constatent aussi la formation de la solution solide de Titanate de Plomb $(\text{PbTiO}_3)_{\text{ss}}$, ceci est engendrais probablement par les contacts inter-granulaires entre PbO-PbTiO_3 et $\text{ZrO}_2\text{-PbTiO}_3$ de petite quantité de PbO et ZrO_2 qui diffusent dans la structure pérovskite de PbTiO_3 .

Cette hypothèse est justifiée par la variation des paramètres linéaires de la maille quadratique de PbTiO_3 en fonction de la température, qui sont calculée à partir des distances interarticulaires (d_{100} , d_{001}) correspond respectivement à a_T et c_T , les résultats sont illustre dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres de la structure tétragonale.

Paramètres	530°C	570°C
a_T (Å)	3.895	3.892
c_T (Å)	4.122	4.065
c_T/a_T (Å)	1.058	1.044

La détermination quantitative par spectroscopie infrarouge effectuées sur nos poudres à différentes température de calcination montre deux pics de vibration.

D'après M.A.ZAGHETE et al [62] qui ont étudié aussi la formation de la PZT le deuxième pic vers 1400 Cm^{-1} est caractéristique de la solution solide de PbTiO_3 .

D'ailleurs, nous pouvons remarquer clairement la disparition progressive du pic en fonction de la température présenté par la figure III-15. Ceci confirme encore une fois nos résultats suggéré par les rayons-x.

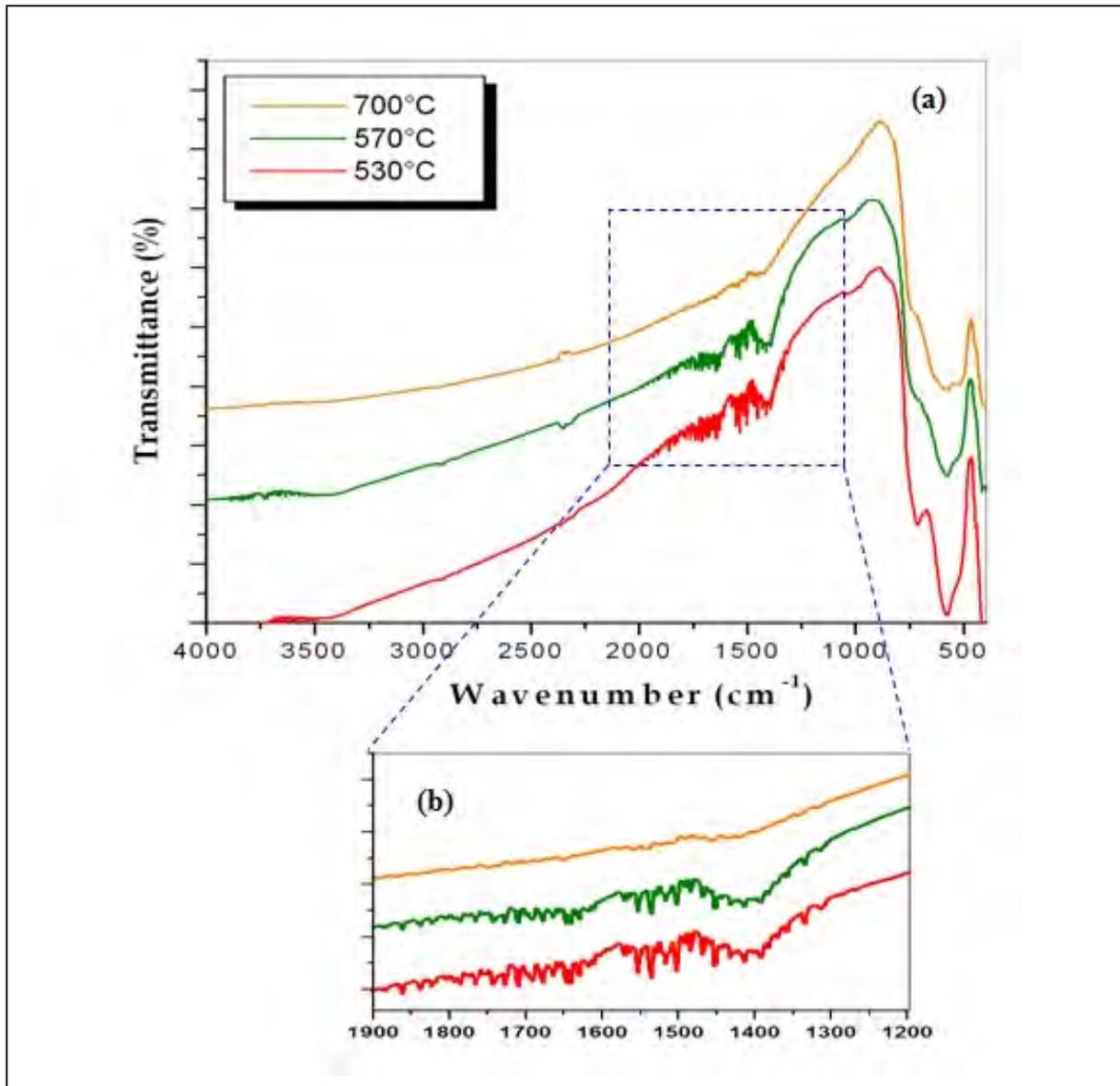


Figure III-15: Spectres d'absorption infrarouge

(a): mélange calciné à 570°C, 650°C et 700°C. (b): Domaine entre 1900-1200Cm⁻¹.

L'apparition des raies caractéristiques de la solution solide de la PZT, ainsi que la disparition progressive de (PbTiO₃)_{ss}, ZrO₂ et PbO est montrée à partir de la température 650°C. Ceci est expliqué par la diffusion de Pb²⁺ et Zr⁴⁺ dans la structure pérovskite de la solution solide (PbTiO₃)_{ss} (figure III-16).

Le diagramme relatif du mélange calciné à 700°C est illustré par la figure III-17 ce qui confirme la formation totale de solution solide PZT.

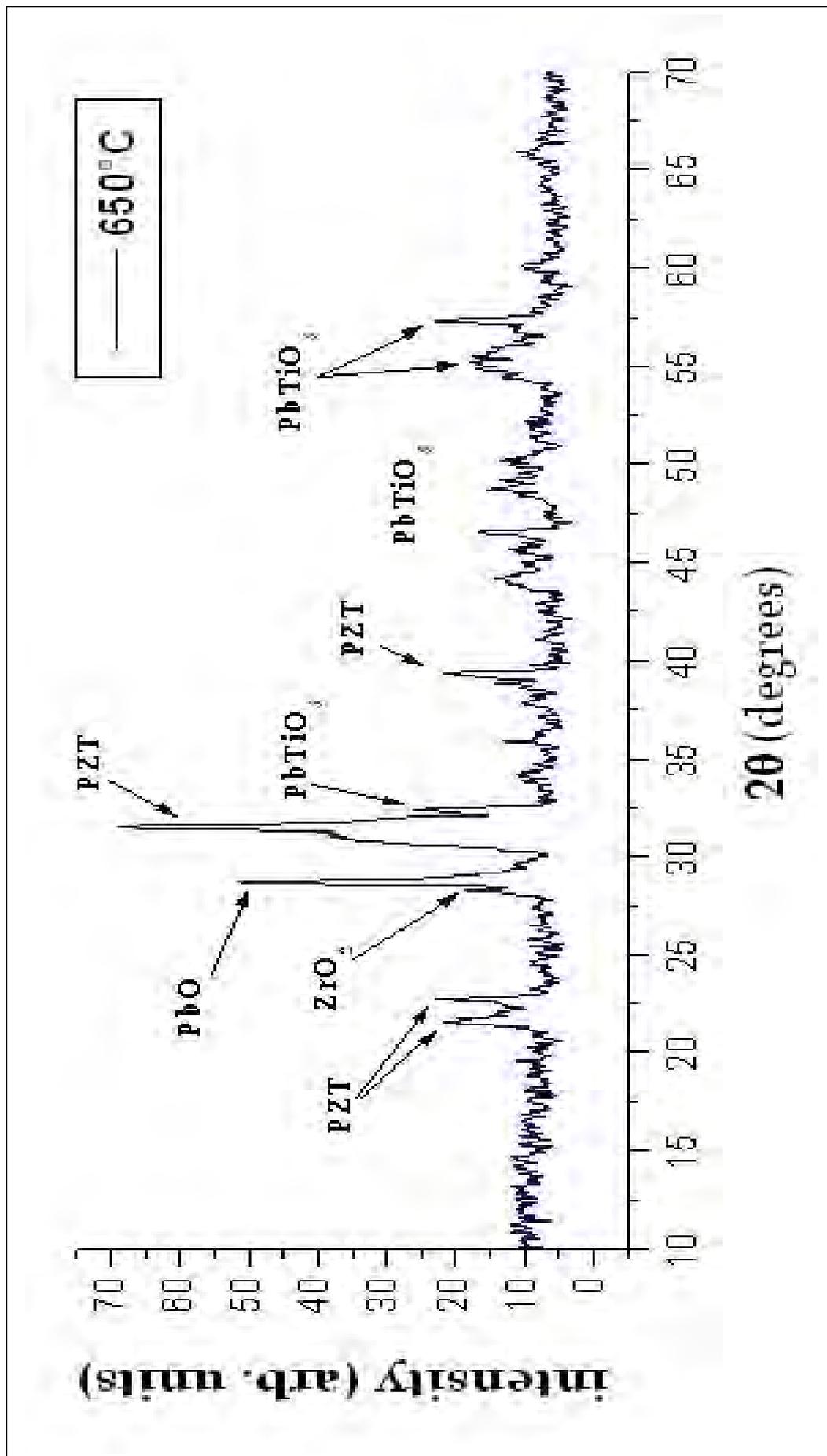


Figure III-16 : Diagramme des rayons X de la poudre de mélange calcinée à 650° .

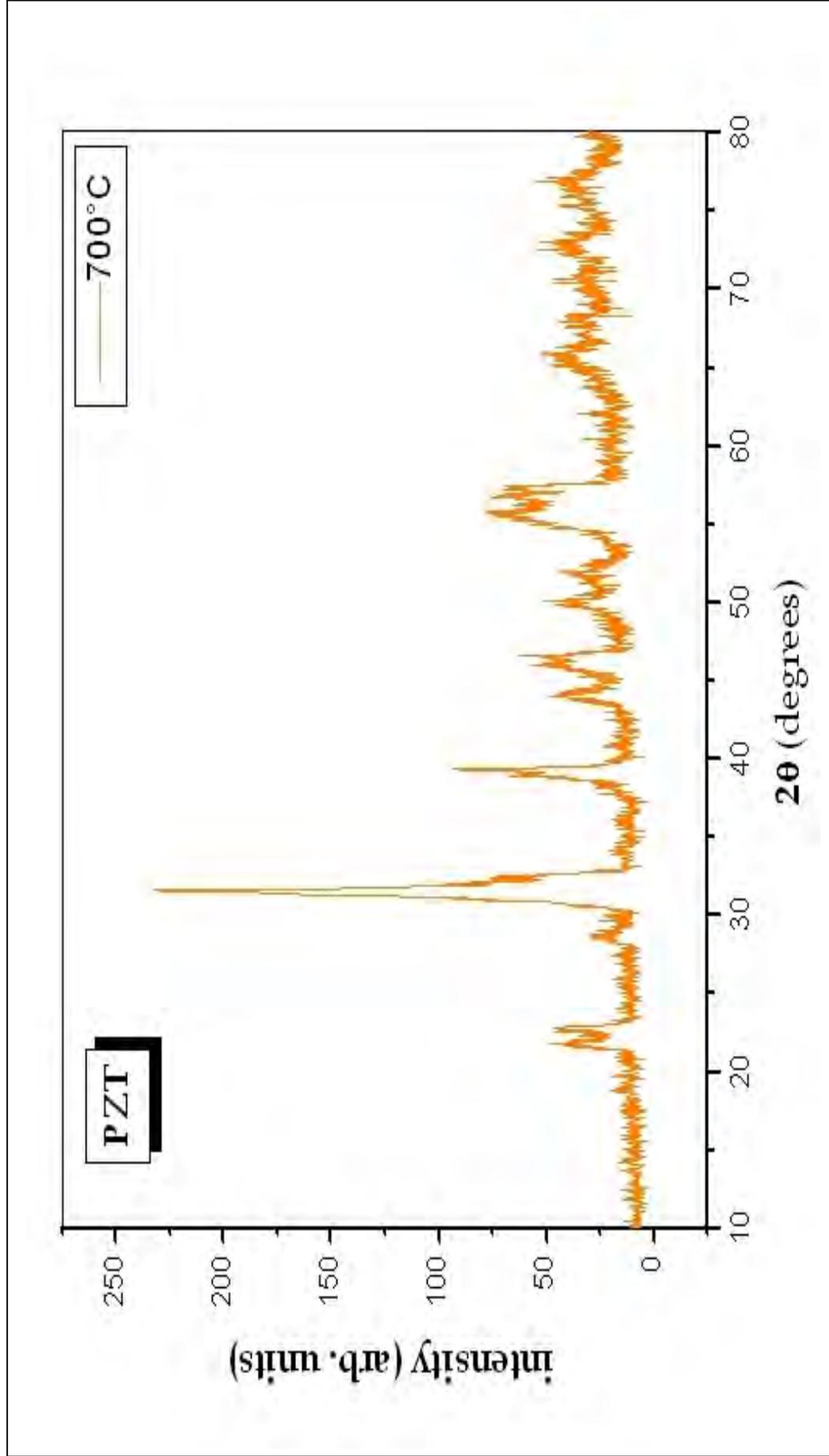


Figure III-17 : Diagramme des rayons X de la poudre de mélange calcinée à 700°C « La PZT ».

Même après la formation de solution solide PZT l'analyse ADT-TG montre à $T \geq 750^\circ\text{C}$, la PZT n'a pas pu être rendu phase pur. Ceci est dû probablement à volatilisation de petite quantité d'oxyde de plomb (PbO) dans l'échantillon à des températures supérieures à 800°C . Mais par contre, cette aptitude n'est pas détectable sur les diffractogramme relative aux poudres calcinées à 700°C , 750°C et 850°C (figure III-18).

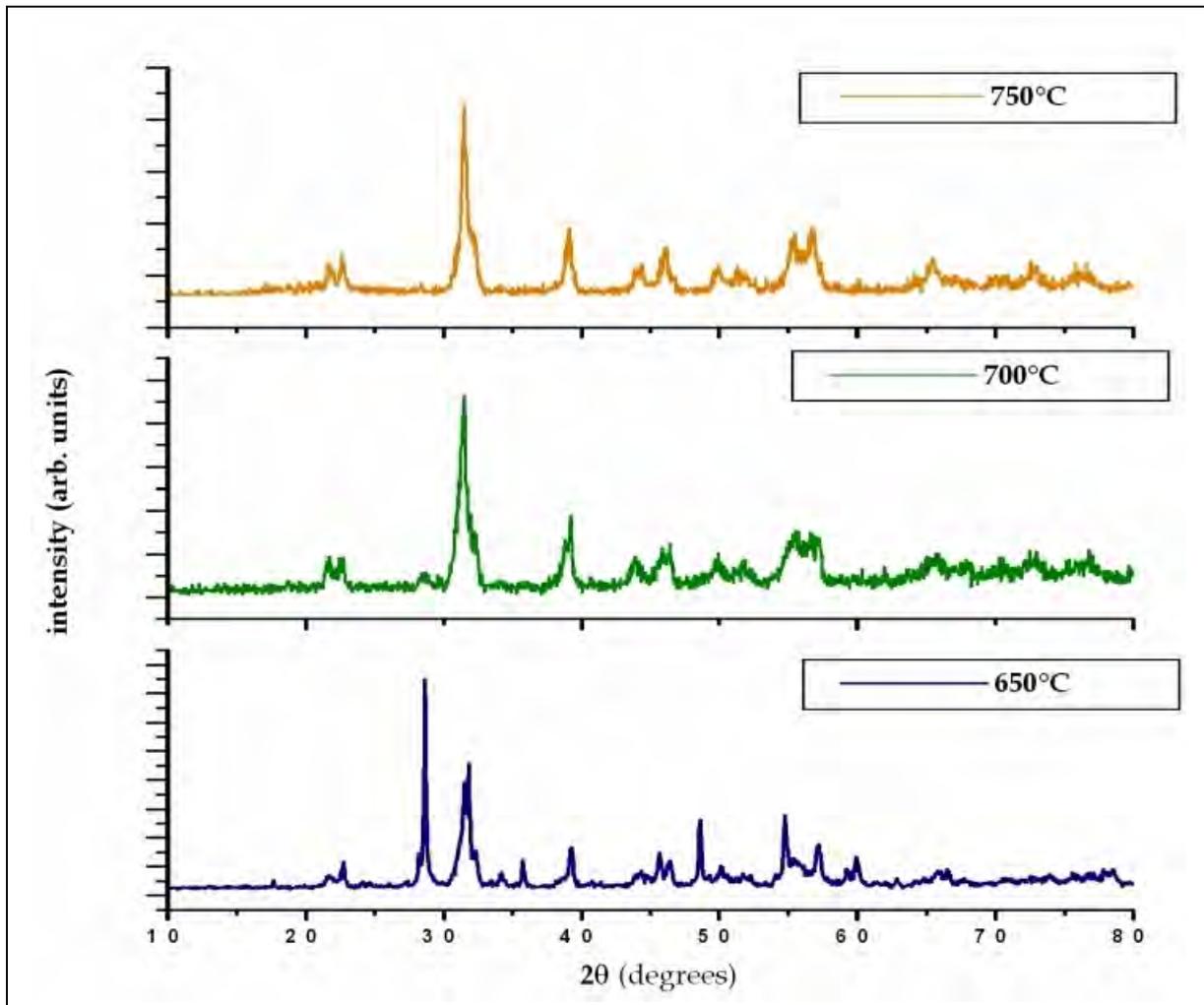


Figure III-18 : Diagramme des rayons X des poudres de mélange calcinées à :
(a) : 650°C , 700°C et 750°C .

La figure III-19 représente les différentes séquences de réaction de notre solution solide de zircono-titanate de plomb en fonction de la température partant de poudre de PbO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Ainsi, les différentes phases intermédiaires seront donc présentées.

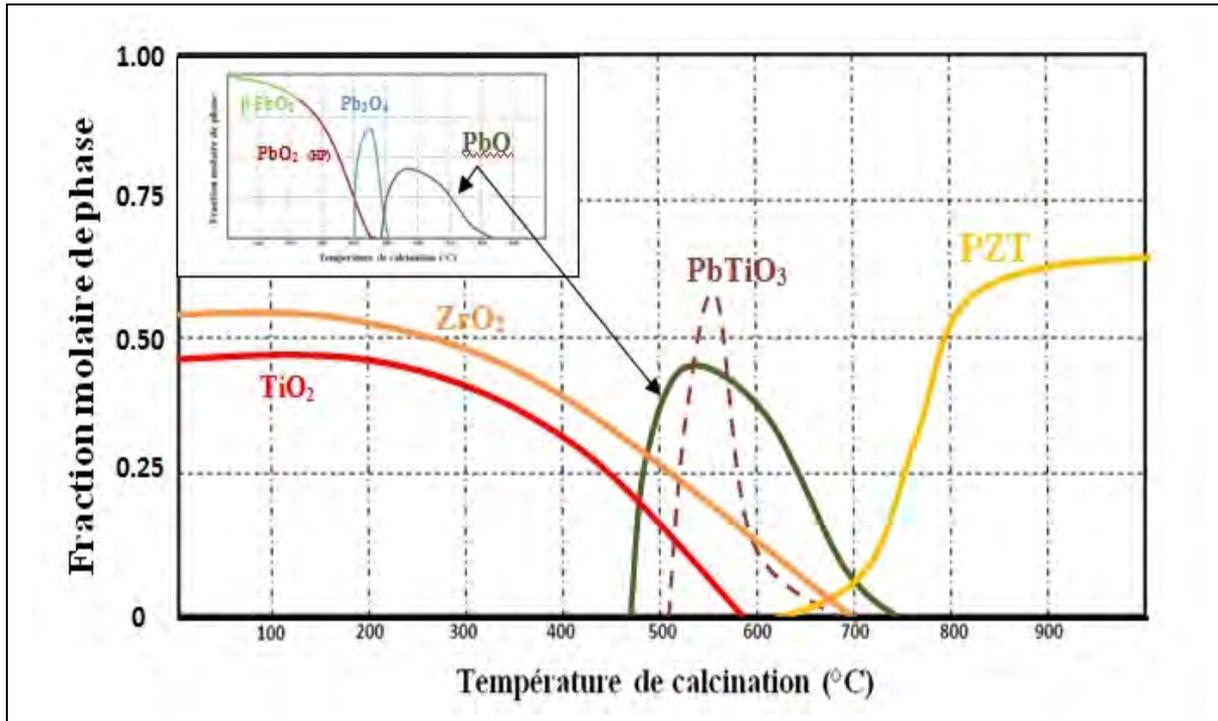
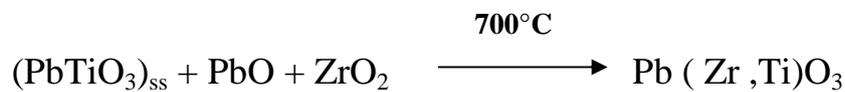
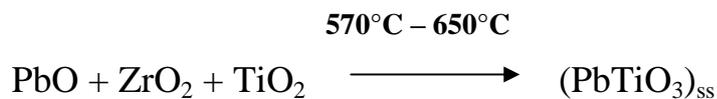
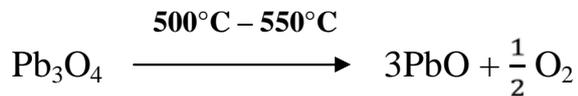
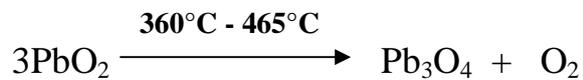
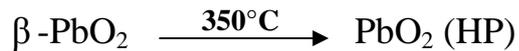


Figure III-20 : Phases en fonction de la température de calcination.

III.4. Conclusion

A l'aide des différentes méthodes de caractérisation thermiques et structural (ATD, ATG, DSC, DRX et IR) nous avons déterminé les séquences de réaction et la température de formation de la solution solide de zircono-titane de plomb (PZT).

Le mécanisme est le suivant :



Nous constatons que le $\beta\text{-PbO}_2$ se transforme en PbO_2 (haut pression) et lui-même se transforme en Pb_3O_4 et ce dernier se transforme en PbO , on peut dire que le PbO naissant de PbO_2 facilite:

- ✚ la formation de structure pérovskite PbTiO_3 .
- ✚ La diffusion des ions Pb^{2+} et Zr^{4+} dans la structure PbTiO_3 .
- ✚ La formation de la PZT.

Chapitre. IV

**Propriétés
Physico-chimiques
des
Céramiques PZT**

Sur la base des résultats précédemment acquis notre stratégie consisté à étudier les différentes caractéristiques relatives à nos céramiques PZT pure [64] et dopées pour les différents pourcentages molaires des oxydes de Fe_2O_3 , NiO et Sb_2O_3 . Les résultats de la taille des grains, la densité et la Porosité seront donc déterminés. Nous exposons ensuite les résultats des mesures mécaniques effectués sur nos échantillons.

VI.1. Taille des cristallites

Nous avons estimé la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherer (voir chapitre II), à partir des diffractogrammes de nos poudres de PZT frittées à des températures de 700°C , 750°C et 850°C illustrés respectivement par les figures VI-1 ci-dessous.

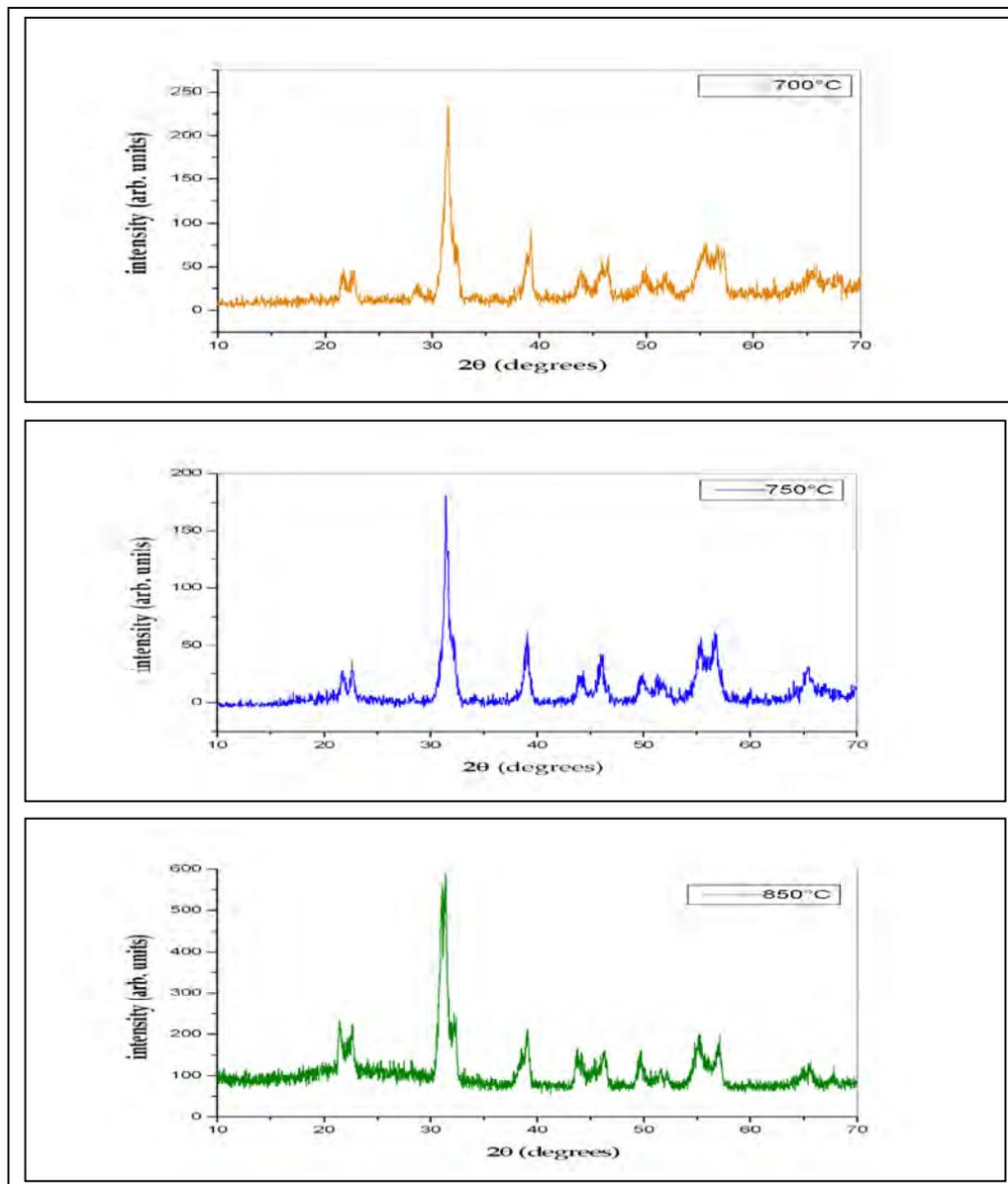


Figure VI-1 : Diagramme des rayons X des poudres de PZT calcinées à 700°C , 750°C et 850°C .

La figure IV-4 montre l'évolution de la taille des cristallines en fonction de la température du frittage.

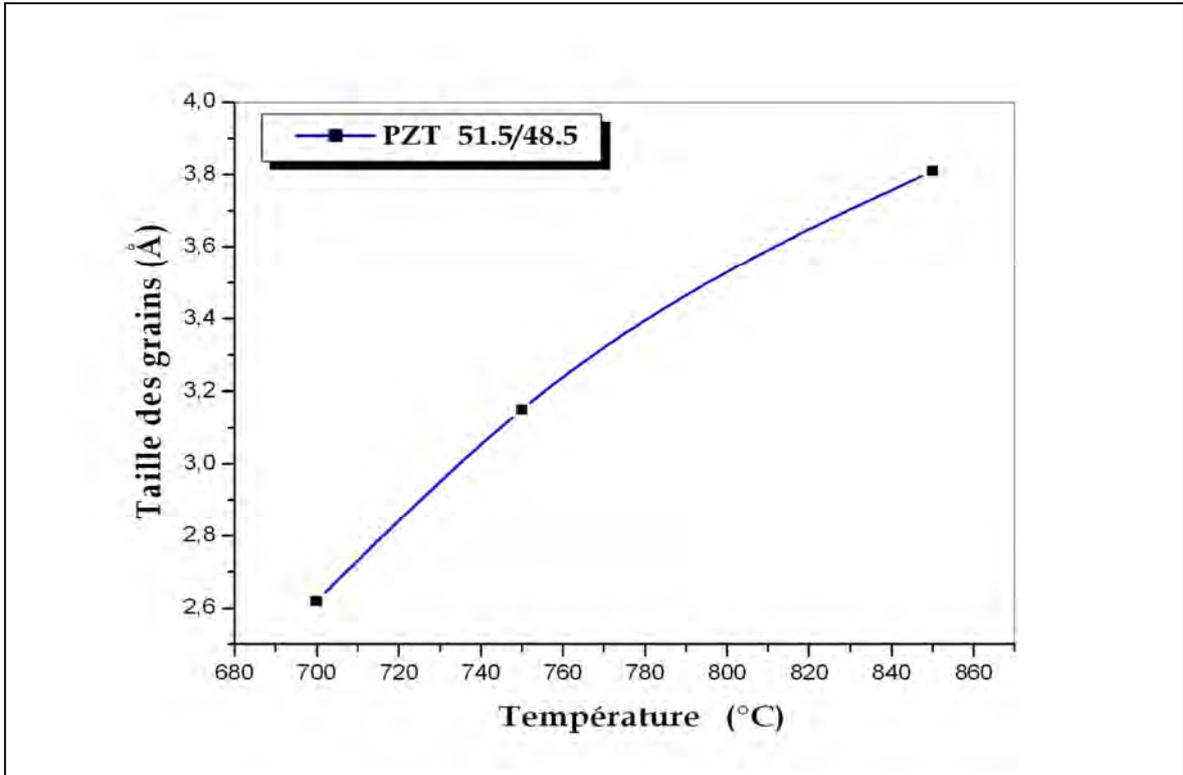


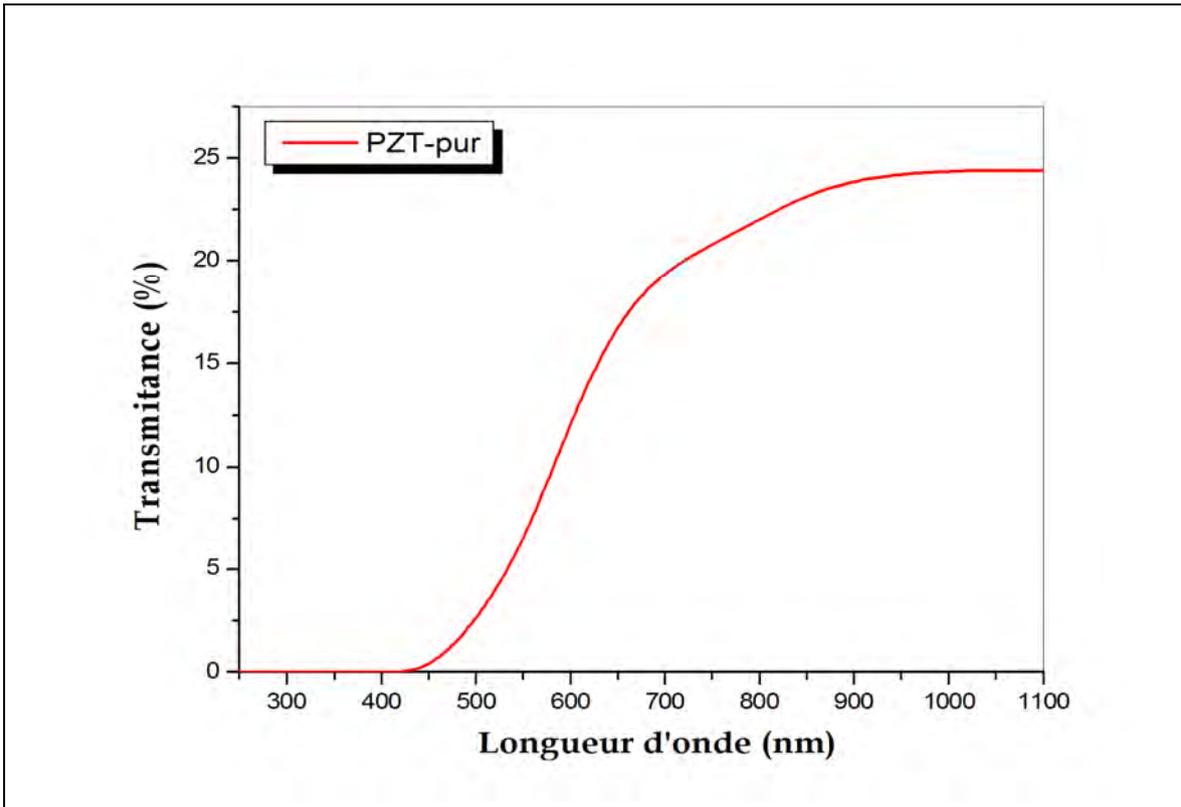
Figure VI-2 : Evolution de la taille des cristallines en fonction de la température.

Comme nous venons de le voir sur la figure VI-2. L'augmentation de la taille des cristallines est produite par l'augmentation de la température de frittage.

IV.3. Spectroscopie UV-visible (propriété optique)

La spectroscopie UV-visible à été utilisée pour mesurer la transmittance T% de non céramique afin de pouvoir évaluer une possible application de leur propriété optique ou électro-optique, c'est une méthode de mesure qui donne une idée préliminaire sur l'intérêt des propriétés optiques d'un matériau.

La figure VI-3 montre la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde en nm.



La figure VI-3 : Transmittance en fonction de la longueur d'onde de la PZT-pur.

On peut constater que, le pourcentage de transmittance est égale à 25% à 900 nm et diminue progressivement jusqu'à 600 nm ou elle atteint la valeur de 12%. On assiste alors à une diminution rapide de la transmittance qui s'annule vers 450 nm.

VI.4. Densité et Porosité

Les mesures de densité sont effectuées sur des échantillons de PZT pur et dopées avec quatre taux de (Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_3) (2%, 3%, 4%, 5%), frittées à des températures 750°C et 800°C . Nous avons rectifié nos poudres en pastilles de diamètre $\Phi = 12\text{mm}$ et d'épaisseur $e = 2\text{ mm}$.

Le tableau VI-1 montre l'évolution de la densité, la porosité et la densité relative des différentes poudres dopées et non dopées frittées à la température de 750°C et 800°C .

Tableau VI-1 : densité de différentes poudres.

Température de frittage	matériaux	Densité (g/cm ³)	Porosité	Densité relative (%)
750°C	PZT pur	7,51	0,062	93.3
	PZT- 2%PFNSb	7,55	0,056	94.3
	PZT- 3%PFNSb	7,59	0,050	94.9
	PZT- 4%PFNSb	7,61	0,049	95
	PZT- 5%PFNSb	7,65	0,043	95.6
800°C	PZT pur	7,78	0,028	97.2
	PZT- 2%PFNSb	7,81	0,024	97.6
	PZT- 3%PFNSb	7,82	0,022	97.7
	PZT- 4%PFNSb	7,84	0,020	98
	PZT- 5%PFNSb	7,95	0,007	99.3

La figure VI-4 représente l'évolution de la densité en fonction de Pb (Fe, Ni, Sb)O₃.

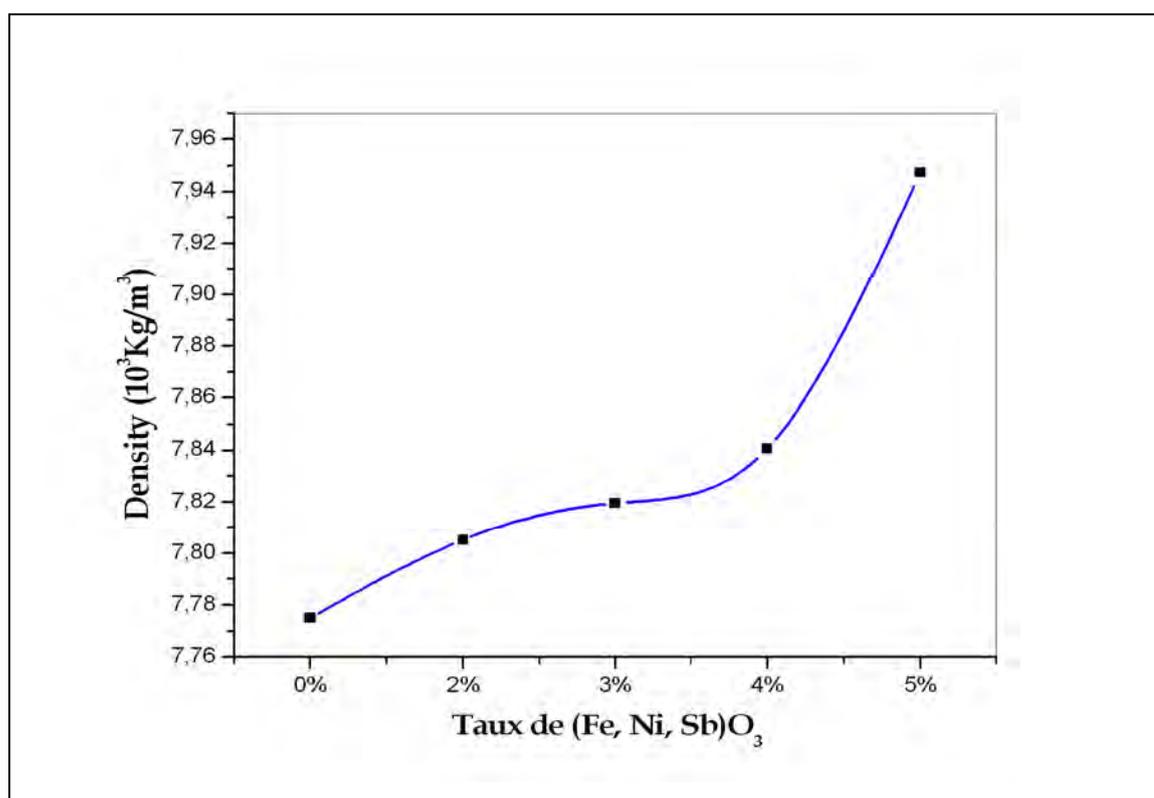


Figure VI-4 : densité en fonction du taux de dopage.

On peut remarquer facilement, que l'échantillon fritté à la température de 800°C présente une densité proche de densité théorique.

Nous constatent aussi, que l'ajout des dopants pour le même augmente la densité d'environ 2% jusqu'à l'échantillon dopée de 4%, ou on peut remarquer ainsi, une augmentation brutale enregistré par un pas de 10% de densité. Une densification est caractérisée toujours par une diminution de la porosité. La figure VI-5 montre l'évolution de la porosité en fonction du taux de dopage.

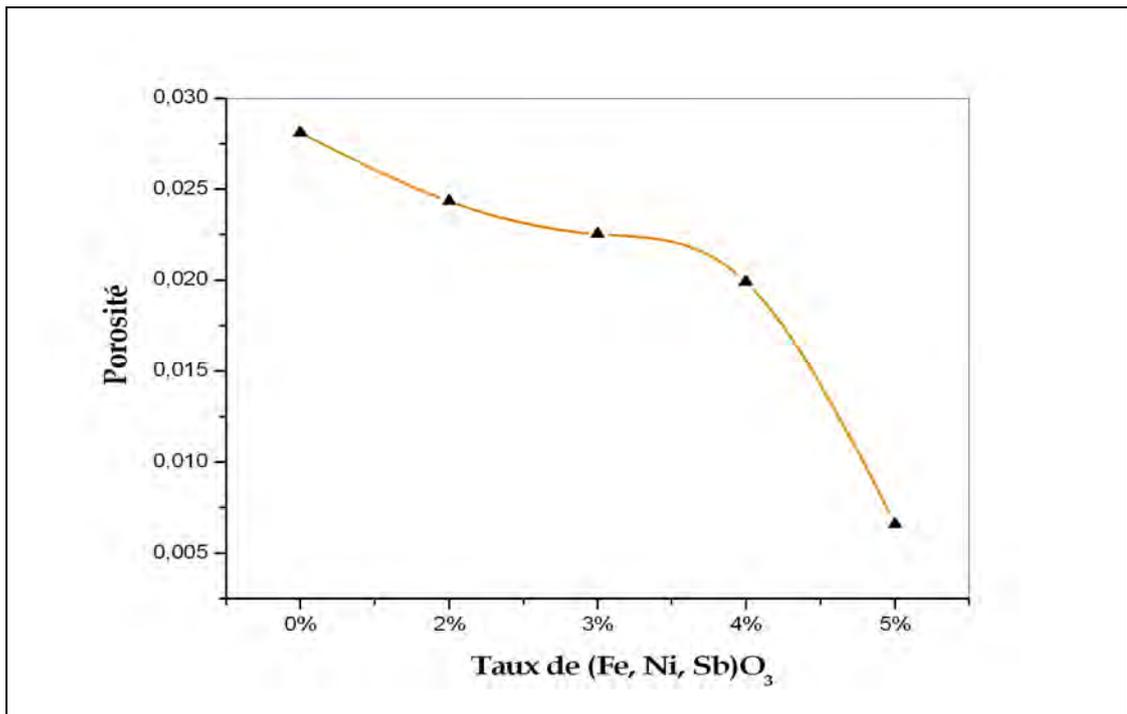


Figure VI-5 : porosité en fonction du taux de dopage.

VI.5. Propriétés mécaniques (élastiques)

Les mesures des modules d'élasticité E , G et ν ont été réalisées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-echo. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié (les détails de la méthode et les définitions des modules étudiés sont donnés au chapitre I-II. Rappelons les valeurs des modules élastiques sont calculées selon les relations :

$$E = V_t^2 \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad ; \quad K = \rho \frac{3V_t^2 - 4V_L^2}{3}$$

$$\sigma_P = \frac{V_L^2 - 2V_t^2}{2(V_L^2 - 2V_t^2)} \quad ; \quad G = V_t^2 \rho$$

E : module d'Young (Pa)

G : module de Cisaillement (Pa)

δ_p : coefficient de poisson (sans dimension)

ρ : masse volumique du matériau (Kg/m³)

V_L, V_T : vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m/s) calculées elles mêmes à partir de la relation : $v_{\text{onde}} = 2 e/\tau$ avec τ : temps par onde pour effectuer un aller-retour (période) (s) et e : épaisseur de l'échantillon (mm).

Les valeurs des vitesses de propagation longitudinales, transversales, du module de Young E, du module Cisaillement G et du coefficient de Poisson des solutions solides PZT dopées sont regroupées dans le tableau IV- 2.

Tableau IV-2 : Mesures par échographie ultrasonore des modules élastiques des solutions solides PZT dopées.

	V_T (10 ³ m/s)	V_L (10 ³ m/s)	Densité (g/Cm ³)	E (GPa)	δ_p	G (GPa)
PZT-3% dopée	0.863	1.29	7.775	12.701	0,5	5.7836
PZT-4% dopée	0.905	1.41	7.805	14.734	0,5	6.3930
PZT-5% dopée	1.22	1.62	7.840	19.767	0,5	11.607

Les valeurs du module Young E et du module de cisaillement G augmentent suivant l'augmentation de pourcentage molaire des oxydes dopants. Dans la figure VI-6, cette

augmentation est quasi-linéaire. L'incertitude absolue sur la valeur de E majorée à $\Delta E=1.5\text{GPa}$; elle est déduite directement de l'erreur commise dans la lecture du temps τ que l'on estime à $\Delta\tau=\pm 0.05\mu\text{s}$ et de l'erreur commise sur la mesure de l'épaisseur de l'échantillon estimée à $\Delta e=0.04\text{mm}$.

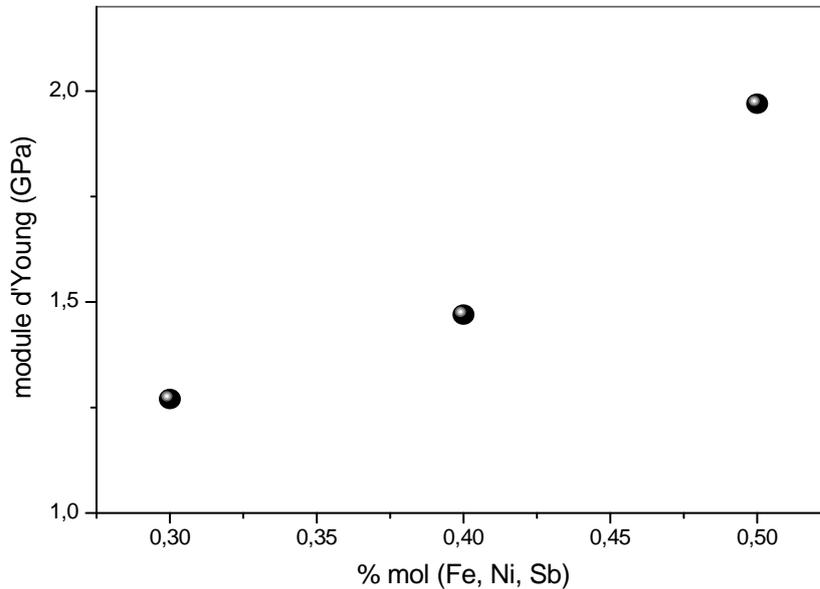


Figure VI-6 : Evolution du module d'Young E en fonction du taux de dopage.

Les valeurs du module d'Young E obtenues dans le cas de nos céramiques, sont plutôt comparables à celles des céramiques du ternaire $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb (Fe}_2\text{O}_3, \text{NiO, Sb}_2\text{O}_5)\text{O}_3$ [65]. Quant au coefficient de Poisson, les valeurs mesurées se situent dans le gramme des céramiques Argile humide (0.4-0.5). Pas de travaux ont été entrepris sur les variations du module de torsion ou de glissement G. Ce module se situe entre 5.81-11.75 GPa.

VI.5 Conclusion

L'étude du système ternaire $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb (Fe, Ni, Sb) O}_3$ a montré qu'on pouvait obtenir des céramiques qui sont des taille de cristallines, densité augmente d'une façon linéaire en fonction de la température de frittage. Les échantillons deviennent de plus

en plus denses, ce qui signifie que les cations Fe^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} vont occuper le vide ou « sites » lacunes dans structure cristalline.

Toutes les propriétés étudiées d'une céramique dopée ont subi d'importantes variations, une corrélation est donc justifiée entre les propriétés physiques étudiées et la composition.

Conclusion générale

Ces recherches nous ont permis de préciser l'identification et la caractérisation de solution solide PZT pure et dopes près la frontière morpho tropique de phase de structure pérovskite. Cette étude se rapporte sur les séquences de réactions de formation de la solution solide PZT ainsi que les propriétés physico-chimiques pour évaluer son efficacité piézoélectrique en présence des dopants Fe_2O_3 , NiO et Sb_2O_3 .

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

L'intérêt de notre travail, a porté sur l'étude du mécanisme réactionnel de la formation de la solution solide zirconate-titanate de plomb PZT en utilisant les produits des bases PbO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Une première exploration des composés céramiques PZT entre oxydes par voie solide. L'étape de calcination et en suite suivie par les différentes analyses thermiques la thermogravimétrie (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) a permis de préparer à différentes températures et à l'aide de la méthode de diffraction des rayons-x, l'infrarouge (IR) les étapes de formation de la solution solide PZT. Les séquences de réactions de formation de la solution solide PZT à été étudiée en détail. Nous avons constaté que les séquences de réactions ne change pas mais c'est la température de formation de la PZT qui varie avec la composition. On peut dire donc que l'oxyde de plomb PbO_2 favorise :

1. Changement de phase (βPbO_2 en PbO_2 (HP) haut pression
2. La transformation de PbO_2 en Pb_3O_4 et PbO
3. La formation de solution solide PbTiO_3 de structure pérovskite
4. La diffusion des Pb^{2+} et Zr^{4+} dans la structure PbTiO_3
5. La formation de solution solide PZT

Par la suite, nous avons mené une étude systématique du système ternaire : $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sb}^{3+})\text{O}_3$ près de la frontière morpho tropique de phase (FMP) avec $z = 0, 2, 3, 4$ et 5% afin de déterminer les différentes analyses physico-chimiques pour évaluer son efficacité piézoélectrique.

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

Les valeurs du module de Young E et du module de Cisaillement G augmentent avec la présence des dopants (Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_3). Ceci est du à la non stoechiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau.

Par ailleurs, il reste à explorer tout les propriétés mécaniques et diélectriques et de discuté les résultats obtenus en fonctions des différentes températures de frittage et de fréquences.

Références bibliographiques

- [1]-**S.SOMIYA, F.ALDINGER, N.CLAUSSEN, R. SPRIGGS, K. UCHINO.** Handbook of Advanced Ceramics: Processing and their Applications, Elsevier. Vol.II . (2003).511.
- [2]-**F.JAMES SHACKELFORD, H. ROBERT, S.DOREMU.** Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Springer, (2008). 209.
- [3]-**J.M.HAUSSONNE.** Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, J. Am. Ceram. Soc, Romandes. Vol 85. (2002). 321.
- [4]-**P. CURIE, J.CURIE.** C. R. Acad. Sci. Paris, Tome 91. (1880). 294.
- [5]-**R.WASER, U.BOTTGER, S.TIEDKE.** Polar Oxides-Properties, Characterization and Imaging. WILEY-VCH. (2005). 392.
- [6]-**S.I. YAKUNIN, V.SHAKMANOV, G.V. SPIVAK, N.V. VASIL.** Phys. Solid State, Vol. 14, n° 2, (1972). 310.
- [7]-**W.W. CAO, L.E. CROSS.** wallsin ferroelectrics, Ferroelectrics, Vol. 157. (1994).19.
- [8]-**D.BERLINCOURT, H.H.A. KRUEGER.** J. Appl. Phys, vol. 30, n°11.(1959). 1804.
- [9]-**B. MATHIAS.** Ferroelectricity. Science, vol. 113. (1959). 591.
- [10]-**A.C. ARMAND , D. GUYOMAR.** Journal de physique IV. Colloque C1, supplément au Journal de Physique III, Vol 2, (1992).759.
- [11]-**S.B. LANG,** Gordon and Breach Science Publishers. New York. (1974). 562.
- [12]-**KWAN CHI KAO,** Handbook of Dielectric phenomena in solids. Elsevier. (2004) .601.
- [13]-**Y.XU.** ferroelectrique material and applications. North Holland. (1991). 101.
- [14]-**L.PAULING,** The nature of chemical bonds. New-York : Cornell University Press. (1967). 267.
- [15]-**B. JAFFE,** Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, (1971). 317.
- [16]-**B. JAFFE, R.S.ROTH, S.MARZULLO,.** J. Appl. Phys, vol.25 , (1954). 809.
- [17]-**S.K.MISHRA, A.P.SINGH, D.PANDEY.** I. Structural studies. Philos. Mag. vol.76, n°2,(1997). 213.

- [18]-S.K.MISHRA, A.P.SINGH, D. PANDEY. I. Philos. Mag, vol. 76, n°2, (1997). 227.
- [19]-C. CHEON, J. PARK, J. Mater. Sci. Lett, Vol. 16, (1997) . 2043.
- [20]-D. BERLINCOURT, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 91 n°5, (1992). 3034.
- [21]-J.-F.MARUCCO. Chimie des solides. EDP Sciences. (2004). 581.
- [22]-I. EYRAUD, P.EYRAUD, B. CLAUDEL. J. Solid State Chem. vol.53,(1984). 266.
- [23]-R.A. LAUDISE , J. Chem. Eng. News, vol. 9, (1987). 30.
- [24]-R. LAL, R.KRISHNAN, P.RAMAKRISHNAN, vol. 96. (1987). 125
- [25]-M. FABER, J. LANNUTH, P.GREIL, Ceramic Processing Science and Technology, vol. 51. 1995.
- [26]-A.BENAMIRA, Thèse Doct. Lyon : Université Claude Bernard Lyon 1, (1997). 276.
- [27]-REY S. Thèse Matériaux Lyon : Institut National de Sciences Appliquées, (1992). 240.
- [28]-A.C. PIERRE Introduction aux procédés sol-gel, Paris : Septima, (1992).199.
- [29]-C. J. BRINKER, G. W. SCHERER. Phy & Chem of sol-gel processing, Boston: Academic Press, (1990) 908.
- [30]-R.W.SCHWARTZ, D.A.PAYNE, D.J. EICHORST, Ed by Mackenzie J.D. and Ulrich D.R., John Wiley and Sons, (1988).
- [31]-S.VENKATARAMANI, J. BIGGERS, Ceram. Bulletin ,Vol. 59, n° 4. (1980). 462.
- [32]-M.F.ASHBIY, D.R.H. JONES. Matériaux 2, Microstructure et mise en forme. Paris, Dunod.(1991).
- [33]-D.DUMARA. Technique de l'ingénieur. D 274. (1982).
- [34]- R.L.HOLMANN, R.M. FULRATH, J. Appl. Phys. vol, n°12, (1973). 5227.
- [35]-A.KINGON, B. CLARK, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 66, n° 4, (1983).253.
- [36]-S.S. CHIANG, M. NISHIOKA, R.M. FULRATH, Am. Ceram. Soc. Bull., vol.60,n°4, (1981). 484.
- [37]-R. BOUAZIZ, A. P. ROLLET, L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques.Paris: Gauthier-Villars, tome 2, (1972). 227.
- [38]-W. SMYKATZ-KLOSS, Differential thermal analysis. New York : Springer-Verlag,

- (1974). 185.
- [39]-**R. OUAHES**. Elements de Radiocristallographie. 1984.
- [40]-**R.ZACHARIAZ, J.ILCZUC, D.BOCHENEK**. base Piezoceramics trasducers solide state phenomens. Vol89. p89. 2003.
- [41]-**J. PANNETIER**, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys. Vol. 1, Springer-Verlag (1994). 207.
- [42]-**J. PANNETIER**, Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres.. Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).
- [43]-**A. GUINIER**, Editions DUNOD. Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris (1956).
- [44]-**F. E BERTAUT** Raies de Debye-Scherrer et répartitions des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. Acta. Cryst., **3**, (1950).14.
- [45]-**F. E BERTAUT**, Thèse, Université de Grenoble. (1949).
- [46]-**S. SUASMORO, D. S. SMITH, M. LEJEUNE, M. HUGER, C. GAULT**. J. of Materials Research, vol. 7,(1992).1629.
- [47]-**J. SLIZARD**, Ultrasonic testing, non-conventional testing techniques. New York : Wiley-Intersciences Publications,. (1982).1.
- [48]-**N. S. SORO, P. BLANCHART, J. P. BONNET, J. M. GAILLARD, M. HUGER, A.TOURE**, Journal de Physique IV, vol.123, (2005). 131.
- [49]-**M. HUGER**, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, n°2, (1992). 182.
- [50]-**M. HUGER, D. FARGEOT, GAULT C**. High Temperature-High Pressures, vol. 34, (2002).193.
- [51]-**Y. MATSUO, H.SASAKI**, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 48, (1965). 289.
- [52]-**W. M.SPERI**, these, Rutgers, University, (1969).
- [53]-**S.MORI, H.MITSUDA, K.DATE, Y.HIOKI, T.MIYAZAWA**, Nat. Tech. Rept (matsustria Elec ind Co Osaka), (1964). 32.
- [54]-**S.VENKA TARAMAN, J.V.BIGGERS**, J. Am. Ceram. Soc, (1980).172.
- [55]-**T.IOHMO, M.TAHAHASHI, TSUBOUCHI**, J. japan. Soc. Powder. Metal. (1973).154.

- [56]-**E.JAREN , P.DURAN** , J.de Phys. Vol. 47, (1986).537.
- [57]-**S. SCHANDRATEYA, K.M.FULRATH, J.A.PASK** , J am. Ceram. Soc, Vol.64 n°7, (1981). 422.
- [58]-**C. BENHAMIDECHE, A. BOUTARFAIA & S.E. BOUAOUD**, Sil. Ind. Vol.70 n°=9-10, (2005). 83.
- [59]-**A.TAWFIK, A.S.TAHA, S.A.S.EL-HEMALY, H. EL-DIDAMONY**, Sil. Ind,Vol.72 n°=5-6, (2007). 143.
- [60]-**P.PIALY**, thèse de doctorat d'État de l'Université de limoges. (2009). 147.
- [61]-**Y. SYONO, S. AKIMOTO**, Materials Research Bulletin .Tokyo, (1968), Japan.(2003).153.
- [62]-**M M.ZAGHETE, J.VARELA, M.CILENSE, C.PAIVA-SANTOS , W.LAS, E.LONGO**. Ceram Int. (1999).25.
- [63]-**M.GHASEMIFARD, S.M.HOSSEINI, A.KHORSANDZAK, GH.H.KHORRAMI**. Physica E. (2008).
- [64]-**C.BENHAMIDECHE, H.ALLAL, A.BOUTARFAIA,S. E.BOUAOU**D. *Acta Cryst.* A65, (2009).288.
- [65]-**A. BOUTARFAIA**, Ceram Int, (2002) .91.

Résumé

Ce travail a pour objet l'identification et la caractérisation de solution solide PZT pure et dopés près la frontière morpho tropique de phase de structure pérovskite. Cette étude se rapporte sur les séquences de réactions de formation de la solution solide PZT ainsi que les propriétés physico-chimiques pour évaluer son efficacité piézoélectrique en présence des dopants Fe_2O_3 , NiO et Sb_2O_3 .

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

L'intérêt de notre travail, a porté sur l'étude du mécanisme réactionnel de la formation de la solution solide Zirconate-Titanate de Plomb PZT en utilisant les produits des bases PbO_2 , TiO_2 et ZrO_2 . Une première exploration des composés céramiques PZT entre oxydes par voie solide. L'étape de calcination et en suite suivie par les différentes analyses thermique la thermogravimétrie (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) a permis de préparer à différentes températures et à l'aide de la méthode de diffraction des rayons-x, l'infrarouge(IR) les étapes de formation de la solution solide PZT. Les séquences de réactions de formation de la solution solide PZT à été étudiée en détail. Nous avons constaté que les séquences de réactions ne change pas mais c'est la température de formation de la PZT qui varie avec la composition. On peut dire donc que l'oxyde de plomb PbO_2 favorise :

4. Changement de phase ($\beta\text{-PbO}_2$ en PbO_2)
5. La transformation de PbO_2 en Pb_3O_4 et PbO haut pression (HP)
6. La formation de solution solide PbTiO_3 de structure pérovskite
4. La diffusion des Pb^{2+} et Zr^{4+} dans la structure PbTiO_3
5. La formation de solution solide PZT

Par la suite, nous avons mené une étude systématique du système ternaire : $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sb}^{3+})\text{O}_3$ près de la frontière morpho tropique de phase (FMP) avec $z = 0, 2, 3, 4$ et 5% afin de déterminer les différentes analyses physico-chimiques pour évaluer son efficacité piézoélectrique.

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

Les valeurs du module de Young E et du module de Cisaillement G augmentent avec la présence des dopants (Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_3). Ceci est du à la non stoechiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau.

Mots Clés: PZT/ Structure pérovskite/ ATG/ ATD/ DSC/ RX/ IR/ densité/ Porosité/
Propriétés diélectriques/ Propriétés piézoélectriques/Propriétés mécaniques

ABSTRACT

The purpose of this work is to identify and characterize the solid solution PZT, doped and near the morphotropic phase boundary (FMB) of a perovskite structure. This study is linked to the sequences of the reaction of the formation of the solid solution PZT and physical-chemical property, to evaluate its piezoelectric efficiency, in property, in presence of the doping elements Fe_2O_3 , NiO et Sb_2O_3 as well.

Introducing this study, we called back some basic notions related to the piezoelectricity and ferroelectricity of these materials. One part on the piezoelectric ceramics of Lead Titanate Zirconate (PZT), particularly of a perovskite structure, and a summary on the artistic state concerning the characteristics of the dielectric, piezoelectric and mechanical behavior of their fro materials. Then, we formed a basic mixture of PbO_2 , TiO_2 and ZrO_2 , to first determine their formation true and to characterize their phase.

The mechanism reacting from the formation of the solid solution PZT, using the basic products PbO_2 , TiO_2 and ZrO_2 , a first exploration of the components PZT between oxides through a solid way. The calcinations step is then followed by the different temperature analyses thermo-gravimetric (ATG), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scan Calorimetry (DSC). Could prepare to different temperatures and using the diffraction method X-rays, the in fared the steps of the formation of the solid solution PZT. The reaction of the solid solution PZT reactions sequences of solid solution PZT formation have been studied in detail. We observed that the reaction sequences do not change, but it is the formation temperature of the PZT, that varies according to the mixture. So we com ray that the Lead oxide PbO_2 leads to:

1. The phase change (β - PbO_2 in to PbO_2 (HP) high pressure.).
2. The transformation of PbO_2 into Pb_3O_4 and PbO
3. The formation of the solid solution PbTiO_3 of a perovskite structure.
4. The diffusion of Pb^{2+} and Zr^{4+} in the PbTiO_3 structure.
5. The formation of the solid solution PZT.

After that, we dealt with a systematic study: $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sb}^{3+})\text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary with $z = 0, 1, 2, 3, 4, 5\%$ to determine the different phase chemical analysis in order to evaluate its piezoelectric efficiency.

The effect of doping oxides on the density, porosity and the solid solution of PZT-FNSb was studied. We note that the shape of the porosity curve is the inverse of that of density. Increased density involves a decrease of pore number and size, so the unit cell volume decreases and consequently the structure becomes more compact.

The values of the Young E modulus and the rigidity G modulus increase with the presence of doping (Fe_2O_3 , NiO, Sb_2O_3). This is due to the non-stoichiometry of the material after doping and that leads to the development of vacant sites (Pb or O). These vacant sites increase the number of charges in the material.

الغص

الهدف من هذا العمل هو تحديد و وصف المحلول الصلب PZT نقي و منشط قرب من الحدود المورفوتروبية للطور دو بنية البيروفسكيت. تتمحور هذه الدراسة حول سلاسل التفاعلات لتكوين المحلول الصلب PZT وال \tilde{u} \tilde{u} الفيزيائية و الكيميائية لتقييم فعاليته الكهروصغطية في وجود المنشطات Fe_2O_3 , NiQ et Sb_2O_3

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

الهدف من عملنا هو دراسة الآلية التفاعلية لتكوين المحلول الصلب PZT باستعمال منتجات أساسية PbO_2 , TiO_2 و ZrO_2 . استكشاف أول لمركبات السيراميك PZT بين الأكسيدات بالطريقة الصلبة. مرحلة الكلسنة متبوعة بمخلف التحليل الحرارية و الترموغرافيمتري (ATG) $thermogravimétrie$ ، التحليل الحراري التفاضلي (ATD) الكالومتري $calorimétrie$ بالمسح التفاضلي (DSC)، و هذا ما سمح لنا بتحضير في درجات حرارة مختلفة بواسطة طريقة انكسار الأشعة السينية، تحت الحمراء، مراحل تكوين المحلول الصلب PZT.

درسنا سلاسل تفاعلات تكوين المحلول الصلب PZT بدقة. لقد لاحظنا أن سلاسل التفاعلات لا تتغير بل انها درجة حرارة تكوين PZT هي التي تتغير مع التركيبة. نستطيع أن نقول ادن أن أكسيد الرصاص PbO_2 يشجع على:

1. تغيير في الطور (βPbO_2 إلى PbO_2).
2. تحويل المحلول الصلب PbO_2 إلى Pb_3O_4 و PbO عالي الضغط.
3. تكوين المحلول الصلب $PbTiO_3$ دو بنية البيروفسكيت.
4. انتشار Pb^{2+} و Zr^{4+} في بنية $PbTiO_3$.
5. تكوين المحلول الصلب PZT.

ثم أجرينا دراسة منهجية حول النظام الرباعي $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Fe^{3+}, Ni^{2+}, Sb^{3+})O_3$ قريبة من الحد المورفوتروبي للطور (FMP) مع $z = 0, 2, 3, 4$ و 5 % من أجل تحديد مختلف التحليل \tilde{u} فيزيائية و الكيميائية لتقييم فعاليته الكهروصغطية.

قمنا بدراسة الأكسيدات المنشطة على الكثافة، المسامية و على المحلول الصلب PZT-FNSb. نلاحظ أن شكل منحنى المسامية هو عكس منحنى الكثافة. زيادة الكثافة تؤدي إلى انخفاض في عدد و أبعاد المسامات، ادن حجم فتحة الشبكة يصغر و نتيجة لذلك تصبح البنية أكثر تماسكا.

يزداد كل من الثابت العازل، عامل الجودة الميكانيكية و عامل التجميع الكهروميكانيكي مع وجود المنشطات (Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_3). هذا راجع إلى non stoichiométrie للمادة بعد التنشيط الذي يولد ظهور مواقع خاوية (بالرصاص أو الأكسجين). تزيد هذه المواقع الخاوية في عدد الشحنات في المواد.

الكلمات المفتاحية:

الكثافة/ المسامية/ الخصائص العازلة/ الخصائص IR / RX/ DSC/ ATD/ ATG/ بنية البيروفسكيت/ PZT
الكهروضغطية/ الخصائص الميكانيكية.