

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE (Mohamed Boudiaf)



Faculté de Physique

Département de Technologie des Matériaux



Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux, Application Capteurs pour Environnement et Energie Renouvelable

MEMOIRE

Présenté par

M : KHIAT Abd elmadjid

Pour l'obtention du diplôme de magister en physique

Fabrication et caractérisation d'un résonateur piézocéramique

Soutenue le : 22 / 06 /2015. Devant la commission d'examen composée de :

Président	Mr. BEKKA Ahmed	Professeur	USTO MB
Rapporteur	Mr.Kadri Mohammed	Professeur	USTO MB
Examineur	Mr. Adnane Mohammed	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr. Zerdali Mokhtar	MCA	USTO MB
Examineur	Mr.Hamdadou Nasreddine	Professeur	ENP-Oran

Année universitaire 2014-2015

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé en deux ans au sein de laboratoire de microscope électronique et sciences des matériaux (LMESM) de l'Université USTOran. C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à son aboutissement. Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur le Professeur KADRI MOHAMMED, qui a encadré mes travaux pendant ces deux années. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour son dévouement, ses conseils éclairés, et son suivi universitaire. L'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux. Je le remercie aussi pour le temps qu'il a passé à la relecture de mon manuscrit de thèse, avec les corrections et suggestions pertinentes qui ont suivi...

Je tiens à exprimer mes plus profonds et sincères remerciement au Professeur BEKKA Ahmed de université d'USTO MB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Que Monsieur Adnane Mohammed, professeur à l'université USTOran, Monsieur Hamdadou Nasreddine, Professeur à l'université ENP-Oran et Monsieur Zerdali Mokhtar, MCA à l'université USTOran trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Je veux également exprimer mes remerciements les plus sincères au Professeur Saad Hamzoui le directeur du laboratoire LMESM pour son soutien permanent, ses critiques et sa participation au bon déroulement de ce travail.

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

Je ne peux manquer de remercier Mes amis et collègues au laboratoire leur aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail.

Je remercie toute ma famille et mes amis pour leur soutien. Mon père et mon frère Hanafi.

Un grand merci pour ce qu'est toujours avec moi près de moi merci mon amour Katia.

Sommaire

-résumé :	1
- Introduction générale:	2
- Historique :	5

Chapitre I : Définitions et notions fondamentales de la ferroélectricité

Définitions :	9
1-Phénomène de la piézoélectricité :	10
1-1-Symétrie et piézoélectricité :	10
2-La pyroélectricité :	12
3- La ferroélectricité :	12
4-Polarisation des matériaux ferroélectriques :	12
4-1 -La polarisation d'un diélectrique :	13
5- Le point de Curie :	14
6-Transition de phase :	15
7-Structure de la maille pérovskite :	16
8-Condition de stabilité de la structure pérovskite :	17
9-Cycle d'hystérésis :	18
10. Vieillissement :	19
11-Coefficients piézoélectriques :	19
11-a -La constante piézoélectrique de charge d_{mn} :	19
11-b La constante piézoélectrique de tension g_{mn} :	20
11-c-Coefficient de couplage électromécanique K :	20
11-d-Coefficient de surtension mécanique Q_m :	21
12-Application des matériaux piézoélectriques :	21
Références :	23

Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales utilisées pour L'élaboration et la caractérisation des pastilles PbTiO3

1-Évolution de La densité lors du compactage :	25
1-1-Les poudres :	25

1-1-a-La taille des poudres :	25
1-1-b- Le niveau d'impureté et le dopage contrôlé :	25
1-1-c-L'homogénéité :	25
2-La préconsolidation :	25
3-Pression :	26
3-a-Compression en matrice uniaxial. :	26
3-b-Compression isostatique :	28
3-c--Démoulage des pastilles :	29
3-d-Presse de compactage :	29
3-e-Le moule :	30
4-Le frittage:	30
4-1- Les différents stades du frittage :	32
4-2-Les mécanismes de frittage :	32
4-2-2-Frittage en phase liquide :	33
4-2-3-Pressage à chaud (frittage sous charge) :	34
4-2-4-Pressage isostatique à chaud :	34
4-3-Effets de certaines variables sur le frittage :	34
4-3-1-Composition et pureté de la poudre :	34
4-3-2-Taille et forme des particules de la poudre :	34
4-3-3-Homogénéité de la poudre :	34
4-3-4-Température et temps de frittage :	35
4-3-5-Atmosphère de travail :	35
5-Propriétés Physiques:	35
5-1-La diélectricité:	35
5-1-1. Les Perte d'un dielectrique :	35
6-Microscopie électronique à balayage (MEB) :	37
6-1-Microanalyse (EDS) :	38
7- La diffraction des Rayons X :	38
8- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :	39

8-1. Principe de la méthode :	39
8-2- Appareil utilisé :	40
9- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques :	41
9-1- Les mesures diélectriques :	41
9-1-1- Mesure de la résistivité (ρ) :	41
9-1-2- Porosité (P) :	42
9-1-3- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage) :	42
10- Analyse par spectroscopie d'impédance	43
10-a- Méthode et principe de mesure :	42
10-b-dispositif expérimental :	45
11- Mesures de piézoélectricité :	46
11-a- Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode des résonances Electromécaniques	46
11-b- Interprétation des mesures de résonance électromécanique :	47
11-c- Calcul des valeurs des éléments du circuit équivalent :	49
11-d- Détermination des propriétés d'un échantillon piézoélectrique :	51
12-Polarisation :	52
13-Principe de mesure coefficients de réflexion S11 ou de transmission S21:...	53
13-a-Le facteur de qualité:	54
13-b-Pertes:	54
14 – Caractérisation ferroélectrique :	55
Références :	57

Chapitre III Elaboration et caractérisation des pastilles PbTiO₃

1-Mise en forme :	59
1-1- - étapes de fabrication de la poudre :	59
2-Photos des pastilles face avant et arrière :	62
3-Les photos des pastilles par MO:	63
4-Caractérisation morphologique des céramiques :	64
4-1- La densité (d) :	64

4-2-La Porosité (P) :	65
4-3-Les photo MEB :	66
4-3-1-Les pastilles sans polissage :	66
4-3-2-Après le premier polissage:	67.
4-3-3-Après deuxième polissage:	68
5-Les analyse DRX :	69
5-1-Calcul de la taille des cristallites PbTiO_3 , ZrO_2 , PbO :	72
5-2-L'évolution de la taille et de la quantité de PbO au fonction de temps de frittage :	74
5-3- Evolution des paramètres de maille de PbTiO_3 :	74
5-3-b- Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression :	74
6- caractérisation électrique :	77
6-1-la résistivité:	77
6-1-la résistivité en fonction le temps de frittage :	78
6-2-la résistivité en fonction de la température :	78
7-Analyse d'impédance:	79
7-1-Coefficient de réflexion (S_{11}) de résonateur :	80
7-2-La fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur :	80
7-3-La variation de l'impédance acoustique en fonction de la densité volumique de résonateur :	81
7-4-facteur de qualité et les pertes mécaniques :	82
8- module de l'impédance en fonction de la fréquence avant et après la polarisation:	83
Références :	84

Chapitre IV L'élaboration et la caractérisation de PbTiO_3 à partir de la poudre Ti_3O_5

1-L'élaboration de PbTiO_3 à partir de PbO et Ti_3O_5 :	86
1-1-Le creuset blanc qui contient du SiO_2 (1 ^{ère} Série) :	86
1-1-1-Photos MEB de la « 1 ^{ère} Série »	87
1-1-2-analyse DRX « 1 ^{ère} Série »	88

1-2-Le creuset de l'alumine :.....	89
1-2-1-Photos MEB de la « 2 ^{ème} Série »:	91
1-2-2-Analyse DRX des échantillons de la « 2 ^{ème} Série »:.....	92
1-3-calcination de PT+Pb3 et PT-d3 à 1000 C ⁰ :.....	93
1-3-1-Analyse EDS de la « 3 ^{ème} Série » :.....	94
1-3-2-Les photo MEB de la « 3 ^{ème} Série »:.....	95
1-3-3-analyse DRX de la « 3 ^{ème} Série »:.....	96
1-3-4-Analyse par Spectrométrie Infrarouge (FTIR) :.....	98
Références	99
Conclusion générale :.....	100
Annexe :.....	102

Résumé

Dans ce travail nous avons deux objectifs. Le premier est l'élaboration et l'étude des propriétés électriques et diélectriques des pastilles PbTiO_3 en fonction de la pression de pastillage, de la température et de la durée de frittage. Le deuxième est la synthèse et l'élaboration des pastilles de PbTiO_3 à partir des poudres de PbO et de Ti_3O_5 .

Les échantillons choisis dans cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Les échantillons ont compactés aux pressions 30, 35, 55, 150 et 300 MPa et subi un frittage aux températures de : 900, 1100 et 1200 $^\circ\text{C}$, pendant 1, 8 et 24 h. Ceci est dans le but d'optimiser la pression, la température et la durée de frittage pour atteindre une densité maximale (se rapprochant de la densité théorique) et donc des échantillons de meilleure qualité.

Différentes techniques de caractérisations ont été utilisées dans cette étude telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope optique (MO), les mesures électriques d'impédance mètre et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué l'effet de pression sur la cristallisation de PbO et PbTiO_3 et l'évolution de formation de la phase PbTiO_3 en fonction de la température de calcination (850 et 1000 $^\circ\text{C}$).

L'étude des propriétés électriques a donné une résistivité plus faible que celle publiée dans la littérature.

En fin, l'étude des impédances en fonction de la fréquence a montré le caractère piézoélectrique des échantillons.

Mots clés : Propriétés diélectriques - Propriétés piézoélectriques - PbTiO_3 / PbO / Ti_3O_5 - Structure perovskite / Diffraction des rayons X sur poudre / Ferroélectricité / Analyse microscopique électronique à balayage (MEB) / Phase tétragonale / frittage / pression de pastillage- fréquence

Introduction générale:

Les cristaux de la famille pérovskite, tel que le PbTiO_3 , BaTiO_3 et le SrTiO_3 ont été d'un grand intérêt dans la technologie des capteurs et transducteurs ultrasonores. Parce que certains de ces matériaux présentent un comportement ferroélectrique et subissent des transitions de phase structurales, le PbTiO_3 a été considéré comme l'un des candidats les plus importants de cette famille. Il a une température de Curie élevée, un fort coefficient pyroélectrique, une faible constante diélectrique et une grande polarisation spontanée. Le titanate de plomb PbTiO_3 , (PT) est une céramique ferroélectrique qui n'a pas été révélé être un matériau technologiquement important par lui-même, mais est un matériau composante importante dans l'électronique tels que les condensateurs, les capteurs à ultrasons, les thermistances et les dispositifs optoélectroniques. C'est aussi un matériau prometteur pour des applications de détecteur infrarouge pyro-électriques en raison de son fort coefficient pyro-électrique et sa permittivité relativement faible. A la température ambiante, la matière solide a une anisotropie qui se développe au cours du refroidissement par la transition de phase cubique-tétragonal d'environ 490°C . L'anisotropie telle que mesurée par la tétragonalité de la cellule unitaire c/a est élevée de 1.06. Un grand c/a est un rapport important pour améliorer les propriétés électriques considérés [1].

Notre objectif est de fabriquer et de caractériser un résonateur piézocéramique massif à partir d'une poudre (PbTiO_3) qui a été déjà élaborée et de sélectionner la pression de pastillage optimale et la température de frittage pour de meilleures propriétés électriques et enfin essayer d'élaborer une autre poudre (PbTiO_3) à partir d'un nouveaux oxyde de titane (Ti_3O_5) de grande pureté 99.9% de la société Alfa Aesar.

Le chapitre I est consacré à une présentation générale de la piézoélectricité, de la ferroélectricité et de la pyroélectricité ainsi qu'une revue bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite.

Le chapitre II revient sur les différentes techniques expérimentales utilisées pour obtenir des pastilles compactes. Ces techniques sont le broyage, le moulage et le frittage. Il résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des céramiques élaborées telles que la caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX). Un exposé des différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques est exposé.

Le chapitre III concerne l'étude morphologique et structurale. Il présente également l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques de (PbTiO_3) avec les effets de la pression et de la température de

frittage sur le comportement des différents facteurs électriques et de la fréquence de résonance des résonateurs fabriqués.

Dans le chapitre IV nous avons suivi les différents produits de la réaction ($\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{PbO}$) en fonction de la température de calcination.

Références:

- 1- Chaudhari, V. A. & Bichile, G. K. Synthesis , Structural , and Electrical Properties of Pure PbTiO₃ Ferroelectric Ceramics. *Smart Mater. Res.* **2013**, (2013).

Historique :

Les matériaux piézoélectriques sont le cœur des transducteurs et des capteurs piézoélectriques. La Fig.1 donne une carte générale concernant le développement des matériaux piézoélectriques pour la fabrication des transducteurs en fonction de leur performance piézoélectrique respective.

L'effet piézoélectrique a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie. Ils ont remarqué qu'une contrainte appliquée aux cristaux, comme le quartz, produit une charge électrique sur la surface (effet direct). Inversement, un champ électrique appliqué aux surfaces a produit un changement dans les dimensions. Le Quartz cristal piézo-électrique a été utilisé comme matériau de transducteur en 1917 par Langevin. Au début des années 1940, une percée a été obtenue par l'utilisation de matériaux ferroélectriques pouvant être obtenu sous forme de céramique polycristalline. Le premier de ces ferroélectriques, le titanate de baryum (BaTiO_3), avec la structure de pérovskite a été découvert de façon indépendante par Von Hippel et Goldman. Le premier travail sur le transducteur céramique piézoélectrique peut être crédité à Gray en 1945, qui avait la première compréhension claire de l'importance de la polarisation électrique établissant une configuration de domaine polaire reste dans la céramique et une forte réponse piézoélectrique. Au début des années 1950, les transducteurs piézoélectriques céramiques à base de BaTiO_3 (BT) ont été bien établis dans un certain nombre d'applications civiles et militaires. Toutefois, en raison des préoccupations au sujet de la stabilité contre la dépolarisation - accompagnée de multiples transitions de phase des polymorphes (PPT) en pur BT - et la stabilité de champ faible (faible champ coercitif E_C), il était nécessaire d'explorer d'autres composés de pérovskites ferroélectriques avec des performances améliorées. Une partie du travail de base très tôt sur le PbTiO_3 pure et le système PbZrO_3 - PbTiO_3 (PZT) de solution solide a conduit à un aperçu utile de la compréhension du diagramme de phase. Les études de base, qui ont établi le système de PZT comme matériau piézoélectriques approprié, ont été réalisées par Jaffe et al. Qui a découvert que la température limite de la phase morphotrope (DPP) dans PZT était d'une importance vitale pour les applications de transducteurs. En raison des propriétés piézoélectriques et électromécaniques anormalement élevées près des compositions au voisinage de la phase morphotrope (MPB). La position leader du PZT est du essentiellement à son coefficient piézoélectrique forte et à la température de Curie relativement élevée. Le PZT a également permis une grande variation dans la modification chimique pour obtenir une large gamme de paramètres de fonctionnement sans la réduction sérieuse de l'effet piézoélectrique. En 1952, les études de Goodman ont découvert les propriétés ferroélectriques intéressantes dans le métaniobate de plomb solide (PbNb_2O_6 : PN) avec une structure de tungstène de bronze [2].

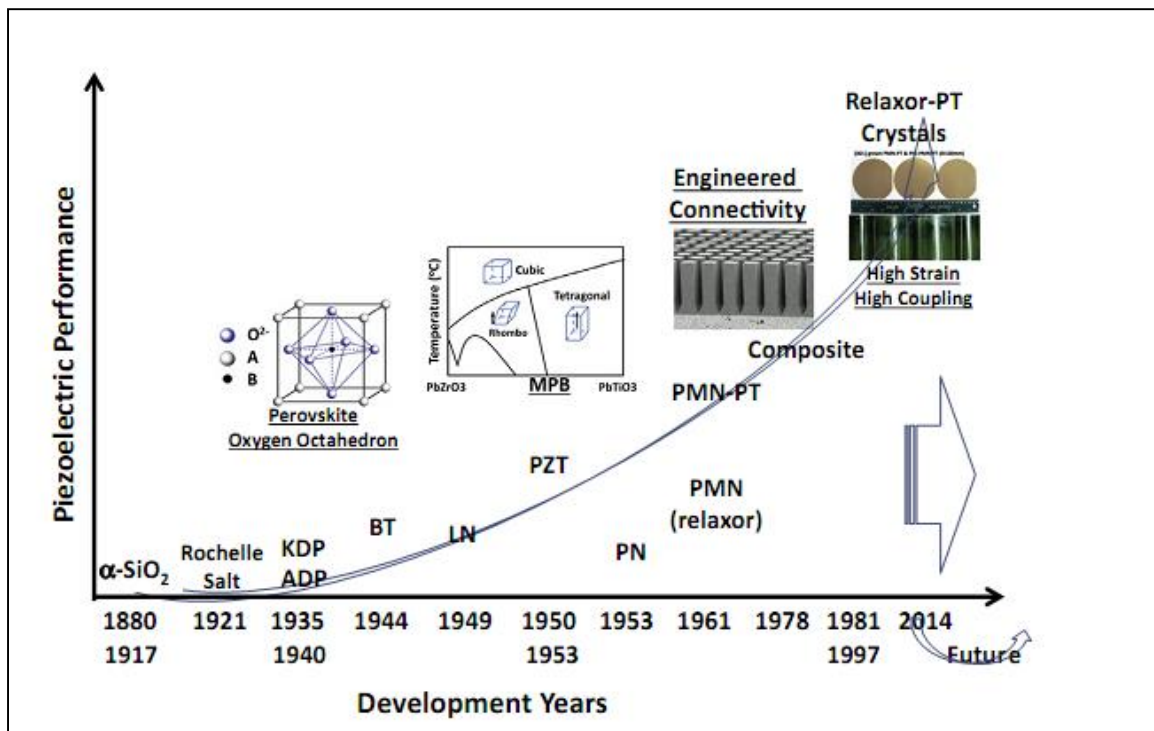


Figure. 1 : Carte générale du développement des matériaux pour les transducteurs piézoélectriques .KDP/ADP: $\text{KH}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$; BT: BaTiO_3 ; LN: LiNbO_3 ; PZT: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$; PN: PbNb_2O_6 ; PMN: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PMN-PT: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$.

References:

2. Zhang, S., Li, F., Jiang, X., Kim, J. & Luo, J. Progress in Materials Science ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – A review. *Prog. Mater. Sci.* **68**, 1–66 (2015).

Chapitre I

Définitions et notions fondamentales de la ferroélectricité

Introduction :

Dans ce premier chapitre, nous nous attacherons à présenter les concepts fondamentaux de la piézoélectricité, de la pyroélectricité et de la ferroélectricité. Nous présentons également une partie sur les matériaux de type PT sur la structure pérovskite et sur le principe de polarisation des céramiques. Après avoir rappelé les équations régissant la piézoélectricité, nous présentons les applications les plus répandues des matériaux piézoélectriques sous forme massive.

I-Définitions :

Diélectriques : Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre (d'où leur propriété d'isolant électrique).

Isolant : substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique. L'isolant ne diffère du diélectrique que par son utilisation.

Céramique : Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallines, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en Fig.I. 1[13]

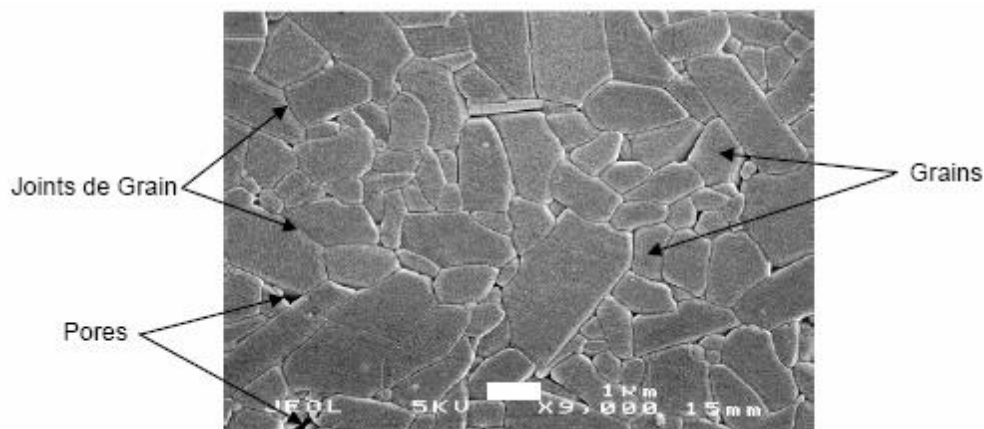


Figure1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

2-Phénomène de la piézoélectricité :

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure a), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure b), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie. La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et vice-versa) . Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.[3]

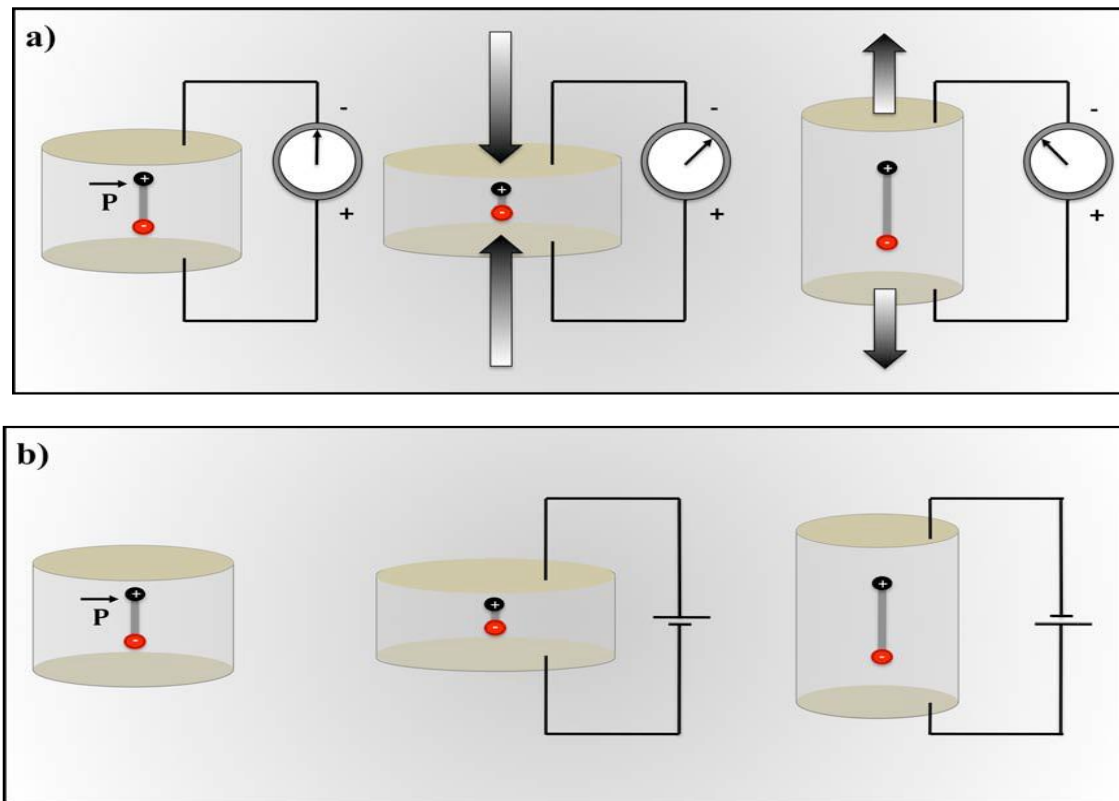


Figure 2 : Illustration de l'effet direct (a) et de l'effet inverse (b).

2-1- Symétrie et piézoélectricité :

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

présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (Figure 2). [3]

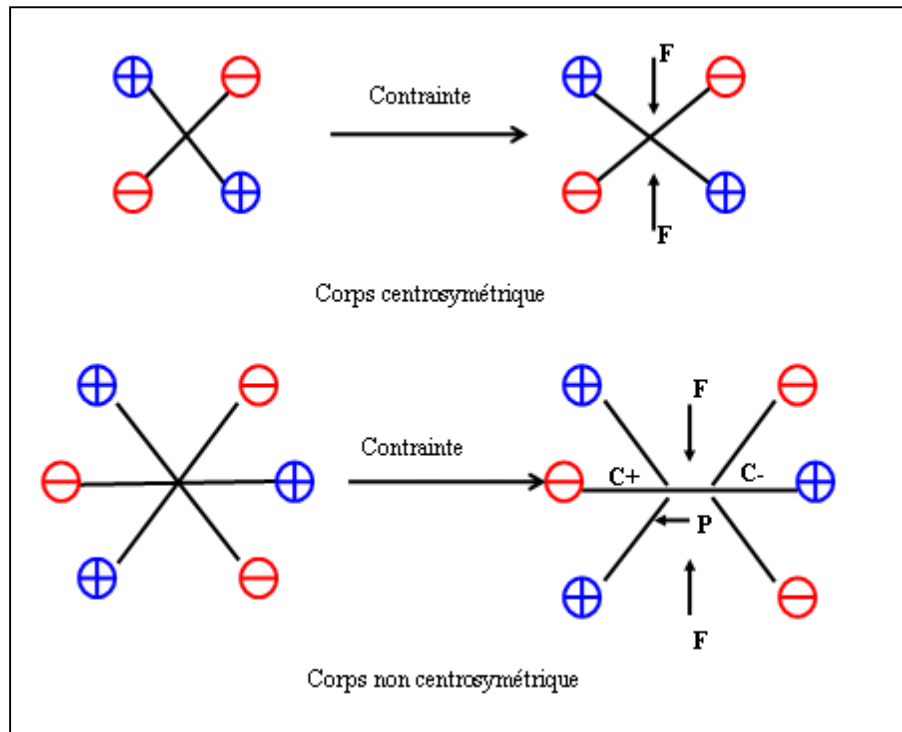


Figure 3 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie. Parmi celle-ci 20 sont piézoélectriques [4].

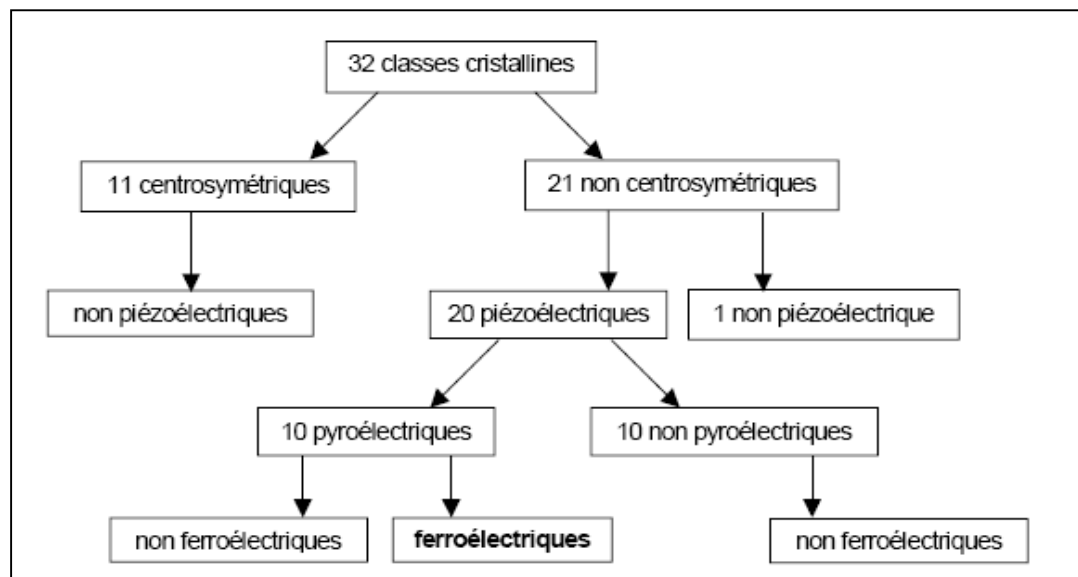


Figure 4 : Classification cristalline des matériaux diélectriques.

3-La pyroélectricité :

Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent). L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [3].

4-La ferroélectricité :

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin et ce, sous l'influence d'un champ électrique extérieur [3].

5-Polarisation des matériaux ferroélectriques :

Le plus souvent les matériaux sont élaborés sous forme de céramiques polycristallines qui sont des ensembles de grains soudés entre eux après l'étape de frittage. Pour des raisons énergétiques chaque grains est divisés en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction, deux domaines adjacents possédant des directions de polarisations différentes, et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaine ». Comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans les céramiques. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaine sont moins mobiles.

Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ appliqué vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Ce processus s'appelle la polarisation du matériau.

Dans les matériaux de structure tétragonale et rhomboédrique, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. Alors que, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduit par une réorientation partielle de ces domaines. La figure 4. donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.[4]

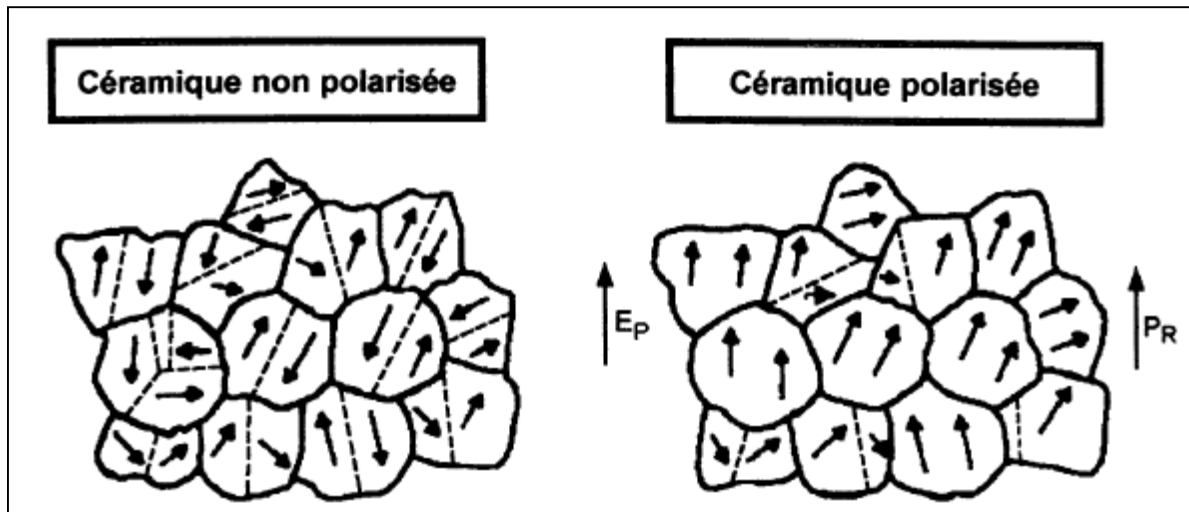


Figure 5 : Réorientation des domaines par application d'un champ électrique.

Il faut noter qu'un ferroélectrique est nécessairement un piézoélectrique (l'inverse n'est pas vrai) [4].

5-1 -La polarisation d'un diélectrique :

Parmi les diélectrique certains matériaux sont dits polarisable (les matériaux para 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 toutes les polarisations 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 électronique, ionique (atomique), dipolaire et la polarisation d'interface (Tableau 1) [5].

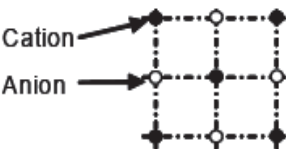
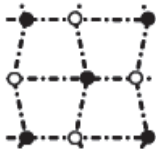
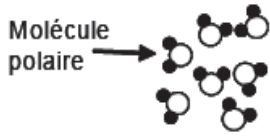
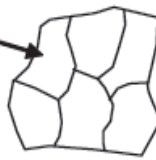
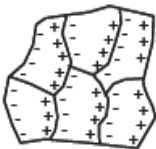
Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique			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

Tableau 1 : Différentes polarisations

6- La température de Curie :

La température de Curie T_c est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase vers un état où la polarisation spontanée disparaît. La transition de phase correspond à un changement dans la structure cristalline.

Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$) atteint une valeur maximale. Au delà de la température de Curie, le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et ϵ_r suit la loi de Curie [4] :

$$\epsilon_r = C / T - T_c \quad l-1$$

C : constante de Curie

T : température absolue (K)

T_c : température de Curie- Weiss (K)

7-Transition de phase :

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie T_c , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (Fig. 6).

Dans le premier cas, les dipôles permanents sont d'amplitude fixe. A $T \geq T_c$, ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure à basse température.

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

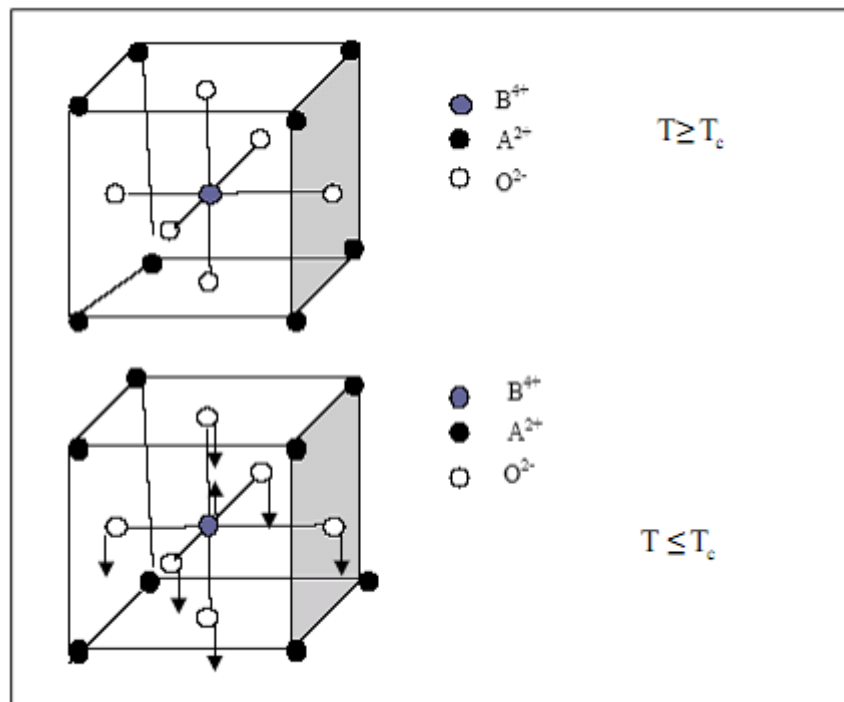


Figure 6 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO₃ de structure pérovskite

A= Ba, B=Ti.

8-Structure de la maille pérovskite :

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si **A** est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, **A** est un cation bivalent de grand rayon et de coordination douze. Huit cations **A** forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation **B** qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordination six (Fig. 7).

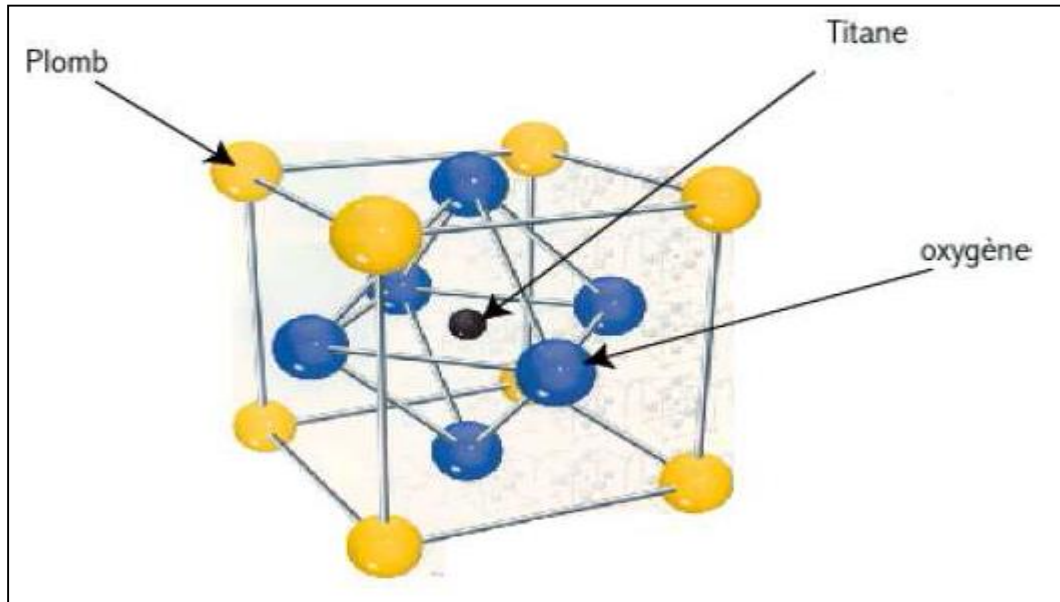


Figure 7 : Maille cubique de $PbTiO_3$.

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique. (fig. 8)

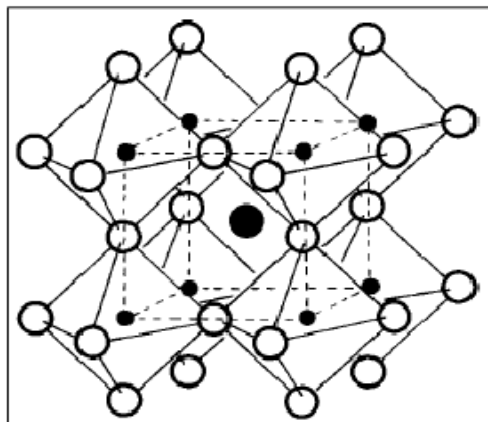


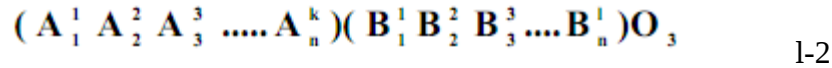
Figure 8 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

9-Condition de stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions suivantes :

9-1-Condition d'électro neutralité :

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où **k** et **l** indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad 1-3$$

Avec:

X_{A_i} : La fraction de moles du cation A_i .

X_{B_j} : La fraction de moles du cation B_j .

n_{A_i} : Nombre de valence de cation A_i .

n_{B_j} : Nombre de valence de cation B_j .

9-2-Condition Stoechiométrique

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k X_{A_i} &= 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \\ \sum_{j=1}^l X_{B_j} &= 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \end{aligned} \quad 1-4$$

9-3-Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation :

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad 1-5$$

Avec:

$$\bar{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i .$$

$$\bar{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j .$$

Il est avantageux que les cations **A** et **B** soient en contact avec les anions **O₂**- pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur **t** se rapproche de l'unité, en plus lorsque **t** >1 la phase ferroélectrique sera stable par contre si **t** <1 la phase antiferroélectrique devient la plus stable.

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité [3].

10-Cycle d'hystérésis :

Le matériau polarisé sous champ électrique possède un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis (Fig.9). Le champ coercitif noté E_c est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente P_r correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à $\pm P_s$ [6].

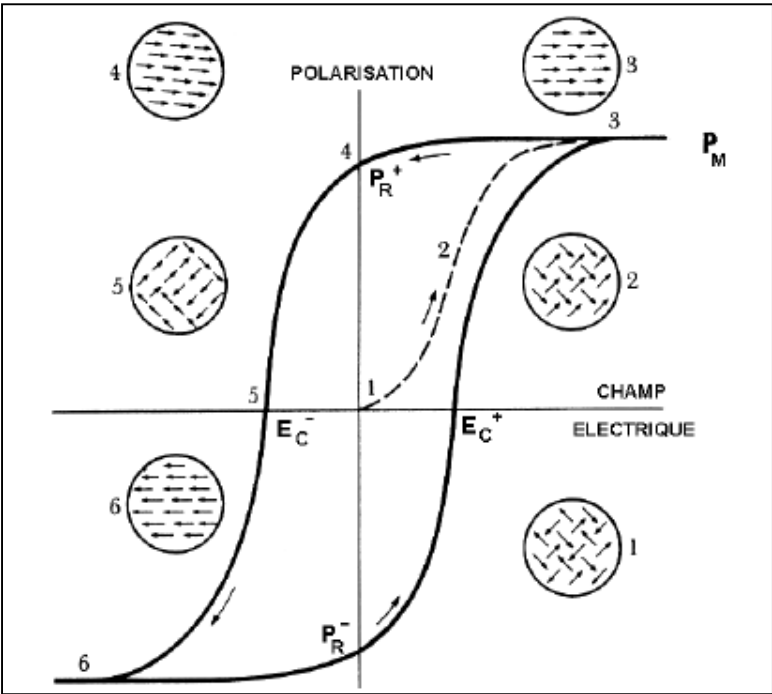


Figure 9 : Cycle d’hystérésis $P = f(E)$ d’un matériau ferroélectrique

P_R^+	La polarisation rémanente positive lorsque le champ appliqué s’annule
P_R^-	La polarisation rémanente négative lorsque le champ appliqué s’annule
P_M	La polarisation maximale obtenue à saturation
E_C^+	Le champ coercitif positif nécessaire pour annuler la polarisation
E_C^-	Le champ coercitif négative nécessaire pour annuler la polarisation
E_i	Le champ interne égale à la somme de E_C^+ et E_C^-

11. Vieillessement :

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumises à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne E_i de direction opposée à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

On exprime généralement la variation des propriétés piézoélectriques au cours du temps de la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln (t/t_0) \quad 1-6$$

Où t_0 est le point de départ de la mesure, A correspond à la vitesse de vieillissement et X représente la grandeur piézoélectrique considérée. .[5]

12-Coefficients piézoélectriques :

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

Trois types de coefficients interviennent :

*Des coefficients purement électriques.

*Des coefficients purement mécaniques.

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

12-a -La constante piézoélectrique de charge d_{mn} :

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

*Effet direct (à champ constant)

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

1-7

*Effet inverse (à effort constant)

Déformation relative suivant l'axe n

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

l-8

12-b- La constante piézoélectrique de tension g_{mn} :

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

*Effet direct (à induction constante)

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

l-9

*Effet inverse (à effort constant)

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

l-10

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de l'échantillon.[7]

12-c-Coefficient de couplage électromécanique K :

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

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

l-11

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

Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Dans notre cas le mode de vibration est radial (Fig.10) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont : K_p , d_{31} , g_{31} .

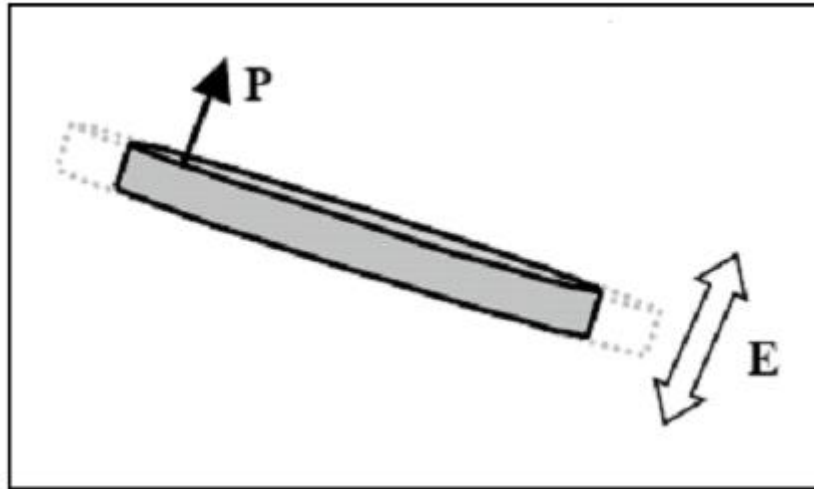


Figure 10 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.

12-d-Coefficient de surtension mécanique Q_m :

Le coefficient de surtension mécanique (Q_m), appelé aussi facteur de qualité mécanique traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période.[3]

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

I-12

13-Application des matériaux piézoélectriques :

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux alternativement. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le (Tableau 2) en fonction de l'effet utilisé [7].

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

Tableau 2 : Applications des matériaux ferroélectriques

Référence :

- 3-. KAHOUL, F. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). (Mohamed Khider – Biskra Faculté, 2013).doctorat
- 4- Malika, A. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})^{1-(x+z)}]^{1-y/4}\text{O}_3$. (Mohamed Khider-Biskra, 2013). doctorat
5. HAMZA, A. élaboration,identification et caractérisation de la solution solide PZT. (Mentouri-Constantine, 2010). magister
6. Abdellatif, A. Effet du rapport du Zr/Ti sur les propriétés piézoélectriques dans le système ternaire $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.88}]\text{O}_3$ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48. (Kasdi Merbah Ouargla, 2012) doctorat.
- 7- BENZEBEIRI, D. Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$. (Mentouri de Constantine, 2012) doctorat.
- 13- AYDI, A. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M=Ba,Ca). (des Sciences de Sfax, 2005). doctorat

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales utilisées

pour

L'élaboration et la caractérisation des pastilles

PbTiO₃

Introduction :

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales pour fabriquer des pastilles de PT. L'optimisation des paramètres de la pression de pastillage et de la température de frittage, les caractérisations physico-chimiques et électrique des céramiques piézoélectriques étudiées sont d'une importance primordiale puisque nous devons aboutir à des matériaux suffisamment denses avec des propriétés piézoélectriques raisonnables.

1-Évolution de La densité lors du compactage :

1-1-Les poudres :

Les paramètres importants des poudres utilisées pour la mise en œuvre des céramiques sont les suivants:

1-1-a-La taille des poudres :

Plus la poudre est fine, plus elle est réactive. Plus la distribution de la taille de la poudre autour d'une valeur moyenne est étroite et plus la microstructure de la céramique après le frittage est homogène. Le contrôle de la granulométrie se fait par des moyens techniques différents comme des broyeurs à boules, des broyeurs à attrition, des broyeurs à vibration et le tamisage [8].

1-1-b-Le niveau d'impureté et le dopage contrôlé :

Le niveau d'impureté agit sur les propriétés obtenues, donc, il devrait être connu et être en accord avec la performance souhaitée du composant. Par exemple, le Si est très souvent présent comme impureté, résultant en une phase vitreuse (SiO_2) dans les joints des grains de la céramique. Ceci entraîne la détérioration de nombreuses propriétés telles que la résistance à la rupture ou encore l'isolation électrique. On utilise le dopage contrôlé pour l'optimisation d'une propriété souhaitée. [8]

1-1-c-L'homogénéité :

L'homogénéité des poudres est nécessaire pour l'uniformité de la microstructure de la céramique et ses propriétés diélectriques [8].

2-La préconsolidation :

L'objectif de la préconsolidation est de prétraiter les poudres après calcination pour y ajouter divers additifs mis en forme avant le traitement thermique. Ces additifs peuvent constituer jusqu'à 5% de la masse de la poudre préconsolidée. Ils doivent disparaître pendant le frittage, par exemple en se brûlant, sauf exception des agents de densification.

Les additifs principaux sont:

- des liants, comme une cire ou l'alcool polyvinylique pour donner une certaine tenue mécanique à la pièce après sa mise en forme

- des lubrifiants, comme la paraffine ou les acides oléiques, pour faciliter une compaction uniforme de la poudre
- des aides au frittage, par exemple des oxydes qui abaissent la température du frittage.

Dans la technique du séchage par pulvérisation ("spray-drying" en anglais), une barbotine contenant un mélange de tous ces constituants et du liquide est pulvérisé au moyen d'un atomiseur dans une enceinte de séchage (Figure 11). Le liquide, souvent de l'eau, s'évapore laissant des granulés d'une plus grosse taille que les particules initiales, de l'ordre du mm. Ces derniers forment une poudre très fluide et facile à mettre en œuvre. Les granulés se compressent ensuite plus aisément, par exemple lors d'une opération de pressage [8].

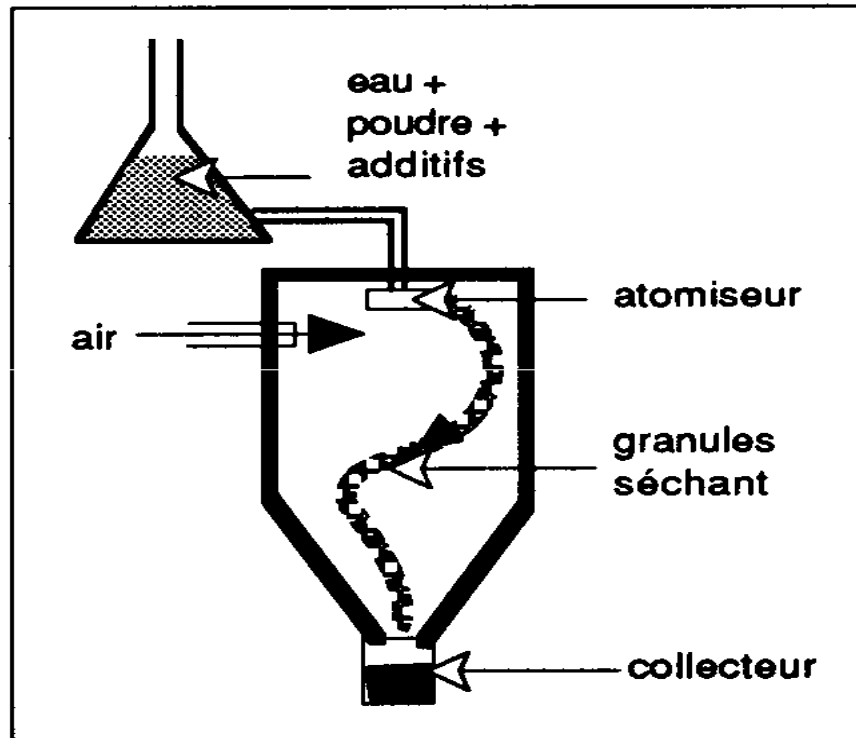


Figure 11 : Principe du séchage par pulvérisation

3-Pression :

La densification des poudres se produit en trois stades :

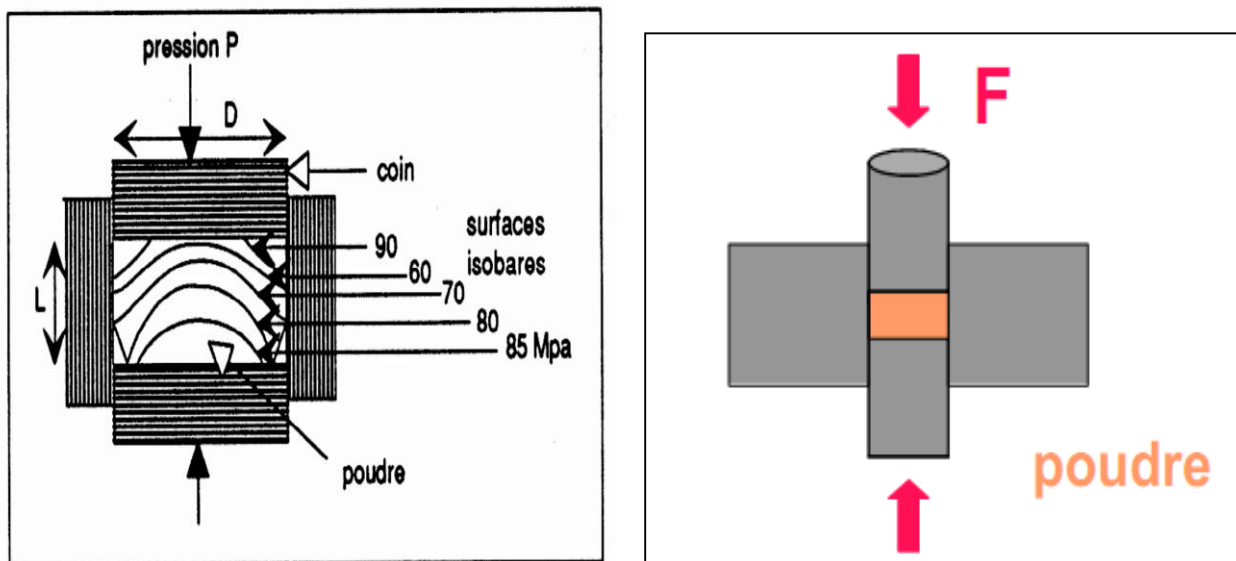
- Stade 1 : l'échantillon de poudre est densifié par l'action du glissement des particules sans déformation.
- Stade 2 : densification de la poudre par déformation plastique des particules qui ne connaissent plus de déplacement relatif significatif.
- Stade 3 : densification de la poudre par fermeture des pores isolés [9].

Il y a deux types de compression :

3-a-Compression en matrice uniaxiale :

Pour sa mise en forme, la poudre préconsolidée peut être versée dans un moule où elle est pressée. Le pressage uniaxial permet de produire des objets simples de forme quasi-cylindrique. La poudre y est compactée

entre 2 coins rigides, pressée par des pistons avec des pressions typiques de 70-300 MPa (Figure 12). Les poudres utilisées doivent être fluides. Souvent on utilise des granulés préparés par atomisation. Les granulés préconsolidés y sont écrasés et la poudre initiale est redistribuée d'une manière uniforme et compacte. Si l'humidité de la poudre est de moins de 4%, on parle d'un pressage à sec. Le procédé peut être automatisé. Des millions de petits condensateurs électriques, de capteurs de température, ou de pastilles piézoélectriques sont faits de cette façon, avec une tolérance dimensionnelle de 1%. La presse peut être hydraulique ou mécanique. Les presses à un piston permettent de produire avec une cadence de 6 à 100 pièces par minute. Les presses rotatives permettent d'atteindre 2000 pièces par minute. Les frottements sur les parois du moule (Figure 13) ont pour résultat que la densité de la pièce crue n'est pas uniforme, produisant des fissures et des faiblesses mécaniques après sa densification. Pour minimiser ce problème, ou lorsqu'on fait des pièces plus complexes, on a recours au pressage isostatique [8].



Figur12:Principe du pressage uniaxial

Figure 13: Pressage unidirectionnel et surfaces isobares pour un rapport L/D de la pastille = 0.45

Nous avons utilisé la technique de pression uniaxiale en raison de sa disponibilité et de son utilisation simple.



Figure14 : Le pastillage

3-b-Compression isostatique :

Dans ce cas, la pression est appliquée simultanément de tous les côtés de la pièce au moyen d'un fluide (Figure 15). Une telle opération est effectuée dans une enceinte de pressage isostatique dont les parois sont très épaisses. La pièce à presser est étroitement encapsulée dans une chemise en caoutchouc, de façon à ce que le fluide de pressage isostatique ne pénètre pas dans les pores ouverts de la pièce, ce qui la ferait éclater. Une fois la pièce à presser placée dans l'enceinte, le fluide de pressage est introduit et mis sous pression. La pression peut atteindre 2000 MPa. Le caoutchouc se déforme tout en restant imperméable, ce qui comprime la pièce. L'effet de ressort du caoutchouc permet de retirer facilement la pièce [8].

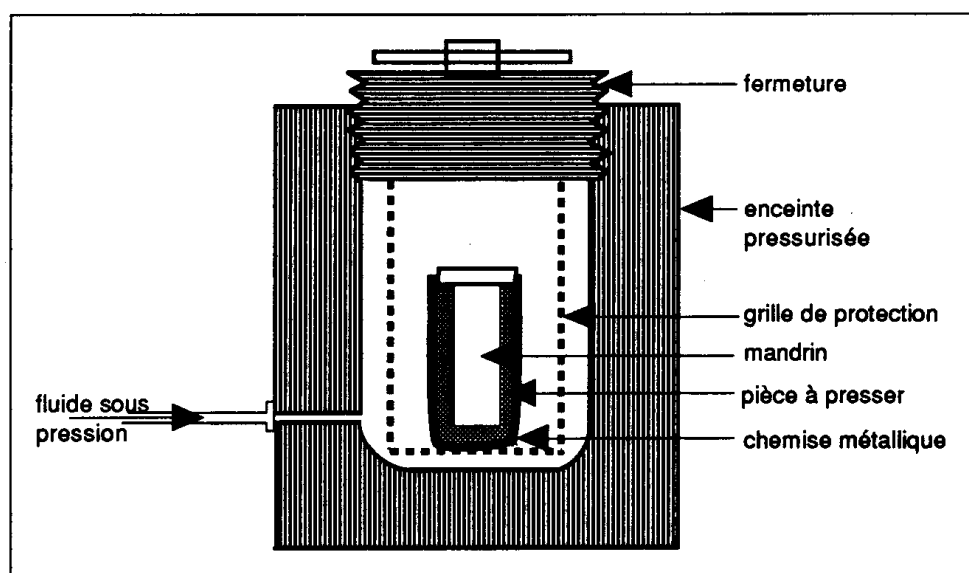


Figure 15 : Principe du pressage isostatique (la chemise est souvent en caoutchouc).

3-c--Démoulage des pastilles :

Après relâchement de la pression appliquée la poudre est compactée sous forme de pastille à l'intérieur de la matrice de compactage le poinçon inférieur retiré, on applique une nouvelle pression sur le cylindre de démoulage pour appuyer sur la matrice .Cette opération est faite avec une très grande délicatesse car la détente élastique du comprimé se produit durant le démoulage dans le sens axial ; si elle dépasse une valeur critique, l'échantillon peut se détruire (figure 16).



Figure 16 : le démoulage

3-d-Presses de compactage :

Nous avons utilisé deux presses hydrauliques pour le compactage :

Première presse : $P_{\max} = 100 \text{ MPa}$, de la marque KOBATA.

Deuxième presse : $P_{\max} = 30 \cdot 10^3 \text{ MPa}$, de la marque JIE.



Figure17 : première presse
(de la marque KOBATA).



figure18 : deuxième presse
(de la marque JIE).

3-e-Le moule :

Nous avons utilisé trois moules en acier inoxydable :

- 1- De 10 mm du diamètre. il a été abimé au démoulage.
- 2- De 11 mm du diamètre. (les poinçons d'origine des vis de la culasse de moteur d'une voiture).
- 3- De 20 mm du diamètre. (les poinçons d'origine des vis très dure).



Figure 19 : le premier moule

4-Le frittage:

Le frittage peut être défini comme l'étape technologique ayant pour conséquence « la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants »[8].

Le frittage des céramiques techniques est fait entre 800 et 1800°C selon les matériaux (il varie d'un matériau à l'autre en fonction de la température de fusion du matériau). La densification résulte du fait qu'une surface « S_a » introduit une contribution positive à l'énergie libre totale ΔG du matériau :

$$\Delta G_{\text{surf}} = \gamma S_a \quad \text{où } \gamma \text{ est l'énergie de surface (Joules/m}^2\text{) (positive)}$$

II-1

Comme les états d'énergie libre moins élevés sont plus stables, la surface totale a tendance à décroître lors de traitements thermiques (Figure 20).

Ceci peut s'effectuer de plusieurs manières:

- 1) En changeant la forme des pores mais non leur volume.
- 2) En éliminant les pores.

La première transformation ne produit pas de densification du matériau, contrairement à la seconde. Pendant le frittage, il y a une contraction de volume sans perte de masse. La surface inter granulaire constitue une autre source de contribution de l'énergie libre et tend à se réduire. Il en découle une troisième évolution, en compétition avec les deux précédentes : la croissance des grains.

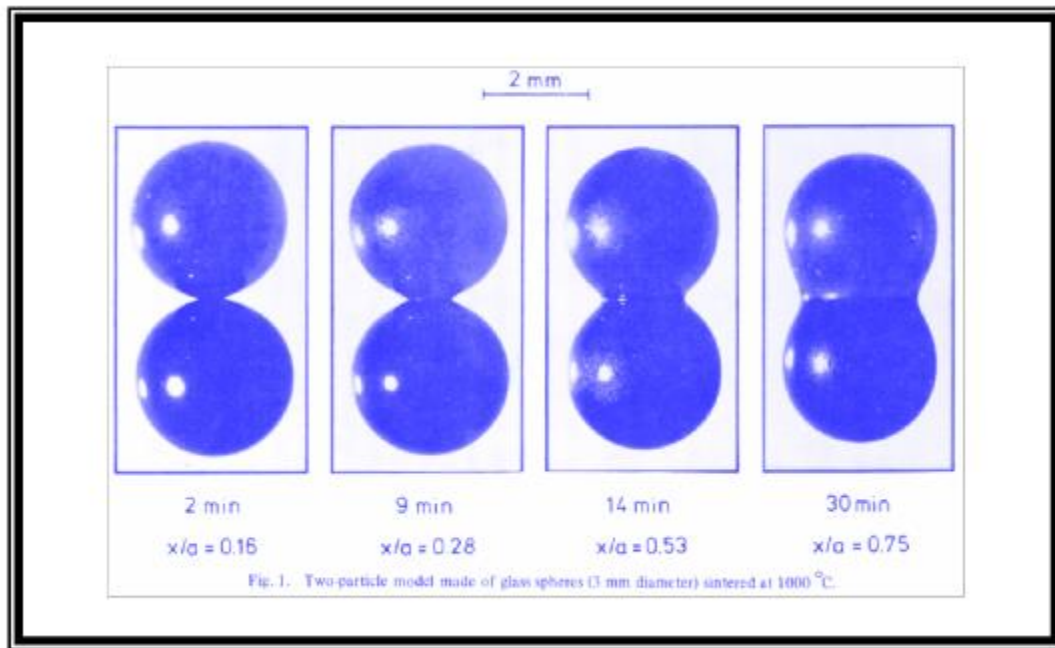


Figure 20 : Frittage, force motrice = réduction de l'énergie de surface

La diffusion

D'une manière générale, on appelle diffusion le déplacement des atomes sur plusieurs distances atomiques. Ce transport de matière est associé au non uniformité des variables (concentration, contrainte, ...) dans un système donné.

Les mécanismes de diffusion dans la céramique sont multiples:

La diffusion intra-cristalline normale, appelée aussi diffusion en volume, est le mouvement des ions depuis une lacune (site cristallin vide) à une autre. Dans ce cas, la thermodynamique permet de calculer le coefficient de diffusion qui dépend de la concentration d'équilibre en lacune à une température donnée et de leur enthalpie de migration.

Le coefficient de diffusion dépend donc fortement de la température :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

D_0	constante pour chaque élément diffusant dans une matière	$[\text{cm}^2/\text{s}]$
Q	énergie d'activation $[\text{J/mol}]$	
T	température en $[\text{K}]$	
R	const. des gaz parfaits $[\text{J/mol K}]$	

A côté de cette diffusion normale, certaines parties du cristal peuvent constituer des voies de diffusion plus faciles que le réseau cristallin. Elles accélèrent le processus de diffusion et sont caractérisées par une énergie d'activation inférieure à celle de la diffusion en volume. Les deux principaux mécanismes sont la diffusion aux joints de grain et la diffusion en surface. En effet, un joint de grain ou une surface libre ont généralement une concentration en lacunes extrêmement élevée, ce qui favorise la migration dans ces régions [8].

4-1- Les différents stades du frittage :

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau :

Stade initial : pour une densité relative inférieure à 65% ($Dr < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),

Stade intermédiaire : pour $65\% < Dr < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),

Stade final : pour $92\% < Dr < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée [10]

4-2-Les mécanismes de frittage :

Pendant l'opération de frittage, nous mettons en contact les particules de poudres, qui subissent un traitement thermique. Nous devons cependant distinguer le cas du frittage en phase solide et celui du frittage en phase liquide.

4-2-1-Frittage en phase solide :

Lors du frittage en phase solide, la microstructure du matériau va évoluer sous l'effet de la modification de la courbure de l'interface pore/solide (soit par modification des pressions de vapeur au voisinage des contacts, soit par mouvements de diffusion). Dans la plupart des cas pratiques, une opération de frittage consiste en un traitement thermique isotherme entre $0.7-0.9 T_f$ (température de fusion) pendant quelques heures (1 à 10 h). Le rétrécissement qui accompagne la densification est d'environ 5 à 15 %.

Les différentes étapes qui interviennent peuvent être décrites qualitativement comme (Figure 21):

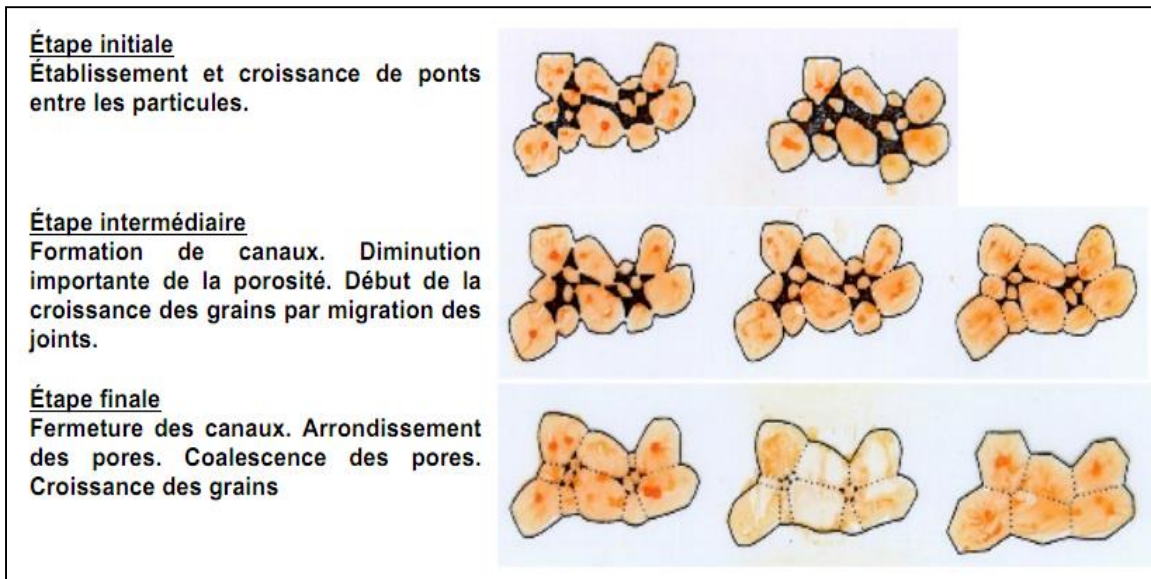


Figure 21 : Les différentes étapes de frittage

Dans ces changements de morphologie intervient un changement d'énergie libre dû à la diminution de la surface globale du matériau par élimination des interfaces solide/gaz. La croissance des grains commence à intervenir dans les étapes intermédiaires.

4-2-2-Frittage en phase liquide :

Dans le cas du frittage en phase liquide, on ajoute un composant qui fond partiellement. A la température de frittage, les particules solides sont en présence d'une phase liquide qui infiltre et mouille ces particules solides. 1% en volume du liquide est suffisant pour mouiller des grains de 1 μm . L'avantage du frittage en phase liquide est la diminution de la température du frittage, et l'obtention facile de densités élevées. L'inconvénient est que la céramique frittée par cette méthode est utilisable à des températures moins élevées qu'une céramique préparée par frittage en phase solide.

Les phénomènes mis en jeu pendant le frittage en phase liquide sont:

- le réarrangement et l'attraction des particules, dus aux variations de tension superficielle au tout début du mouillage, conduisant à une forte densification
- la disparition des pores entourés de liquide et l'augmentation de la diffusion dans le liquide (par rapport à la diffusion en phase solide)
- la dissolution des petits cristaux de la phase solide dans la phase liquide, suivie d'une reprécipitation vers les cristaux les plus gros; c'est le phénomène de dissolution-reprécipitation.
- la coalescence et la croissance des particules.

4-2-3-Pressage à chaud (frittage sous charge) :

Lors du frittage sous charge uniaxiale (HP, « hot pressing »), le matériau est comprimé, de façon uniaxiale à haute température, dans un moule de forme généralement assez simple. La technique du pressage à chaud est utile en particulier pour les matériaux dont la vitesse de croissance granulaire est élevée. Le frittage sous charge permet de densifier les matériaux difficiles à densifier avec les méthodes conventionnelles, par exemple, une céramique covalente (SiC). Cette méthode permet aussi de densifier des céramiques en minimisant la croissance des grains.

4-2-4-Pressage isostatique à chaud :

Le pressage isostatique à chaud ou HIPping (« hot isostatic pressing ») est une technique semblable au pressage isostatique à froid, si ce n'est qu'elle est faite dans une enceinte chauffée. La température peut atteindre 2000 °C et la pression 400 MPa. La pièce crue à densifier est enrobée dans une chemise en feuille d'acier, de titane ou de verre. Le vide est fait avant de la sceller. Le fluide de pressage utilisé est l'hélium ou l'argon. Cette technique est la plus efficace pour densifier des pièces en céramique covalente comme SiC ou Si₃N₄. Elle peut aisément être étendue à de grandes pièces. Néanmoins, elle est assez coûteuse.[8]

4-3-Effets de certaines variables sur le frittage :

4-3-1-Composition et pureté de la poudre :

Les impuretés peuvent modifier fortement l'action des forces motrices et la nature des joints de grains : la contamination en surface des poudres, essentiellement l'oxydation, tend à diminuer l'énergie de surface jusqu'à empêcher dans certains cas, toute agglomération de la poudre [9].

4-3-2-Taille et forme des particules de la poudre :

À densité de cru équivalente le frittage est plus rapide pour des particules de poudres de petite taille, car les forces motrices sont plus importantes, la surface interrassiale pore/solide étant plus grande. Il faut par ailleurs savoir adapter le diamètre des particules de sa poudre à la taille de la pièce que l'on souhaite fabriquer. La forme des particules de la poudre aura une influence très grande sur le nombre de contacts initial des particules, et donc sur leurs surfaces de contact [9].

4-3-3-Homogénéité de la poudre :

Lorsque l'on est amené à ajouter des additifs à la poudre de départ pour faciliter le compactage le moulage ou lorsque l'on mélange des poudres de nature différente, le mélange intime de ces poudres, accompagné généralement d'un broyage des particules, est un point très important car l'homogénéité du

matériau fini en dépendra fortement. Il faut généralement agir sur des durées assez longues et sur de grandes quantités de poudre [9].

4-3-4-Température et temps de frittage :

Plus le rapport T/T_f , T_f étant la température de fusion et T la température de frittage, sera élevé, plus le matériau sera dense, et plus la durée du frittage pourra être courte, on choisit généralement $T/T_f = 2/3$ ou $3/4$. Il faut donc que l'opérateur choisisse un compromis entre les caractéristiques morphologiques et physiques du fritté et les considérations économiques. Il ne faut pas oublier non plus l'influence de la montée en température et de la vitesse de refroidissement: la montée en température doit s'effectuer à vitesses lentes et comporter le plus souvent des paliers pour permettre des dégazages [8].

4-3-5-Atmosphère de travail :

L'atmosphère de frittage est un paramètre très important .Elle doit être très propre et le plus souvent, dans le cas du frittage de poudres métalliques [9].

5-Propriétés Physiques:

5-1-La diélectricité:

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 [5].

5-1-1- 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) [3].

$$W_{\text{dissipée}} = \int E \cdot dD \cdot dV \quad \text{II-2}$$

$$W_{\text{totale}} = C \cdot (U_{\text{max}})^2 / 2 \quad \text{II-3}$$

$$W_{\text{dissipée}} = V \cdot \epsilon'' \cdot (E_0)^2 / 2 \quad \text{II-4}$$

$$W_{\text{totale}} = V \cdot \epsilon' \cdot (E_0)^2 / 2 \quad \text{II-5}$$

Avec :

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

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

II-6

Le coefficient de perte appelé aussi l'angle de perte noté $\text{tg } \delta$ 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) [3].

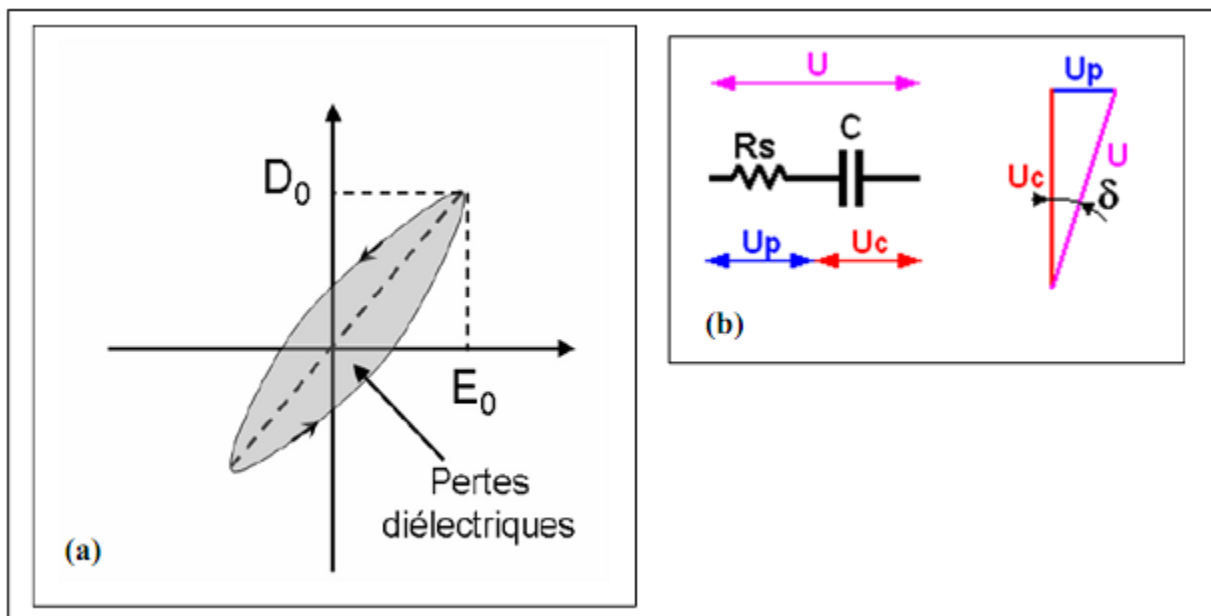


Figure 22 : Illustration d'une perte diélectrique : (a) cycle d'hystérésis, (b) schéma électrique.

Les pertes sont souvent représentées par un schéma électrique (Figure 22): un condensateur idéal C est placé en série avec la résistance R_s , 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 aboutit à la relation suivante :

$$\text{tg } \delta = R_s \cdot C \cdot \omega$$

II-7

Avec: $\omega = 2\pi f$ et ω : pulsation. (3)

6-Microscopie électronique à balayage (MEB) :

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JEOL (JSM 6610LA) à laboratoire LMESM (USTO).

La figure 22 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [4].

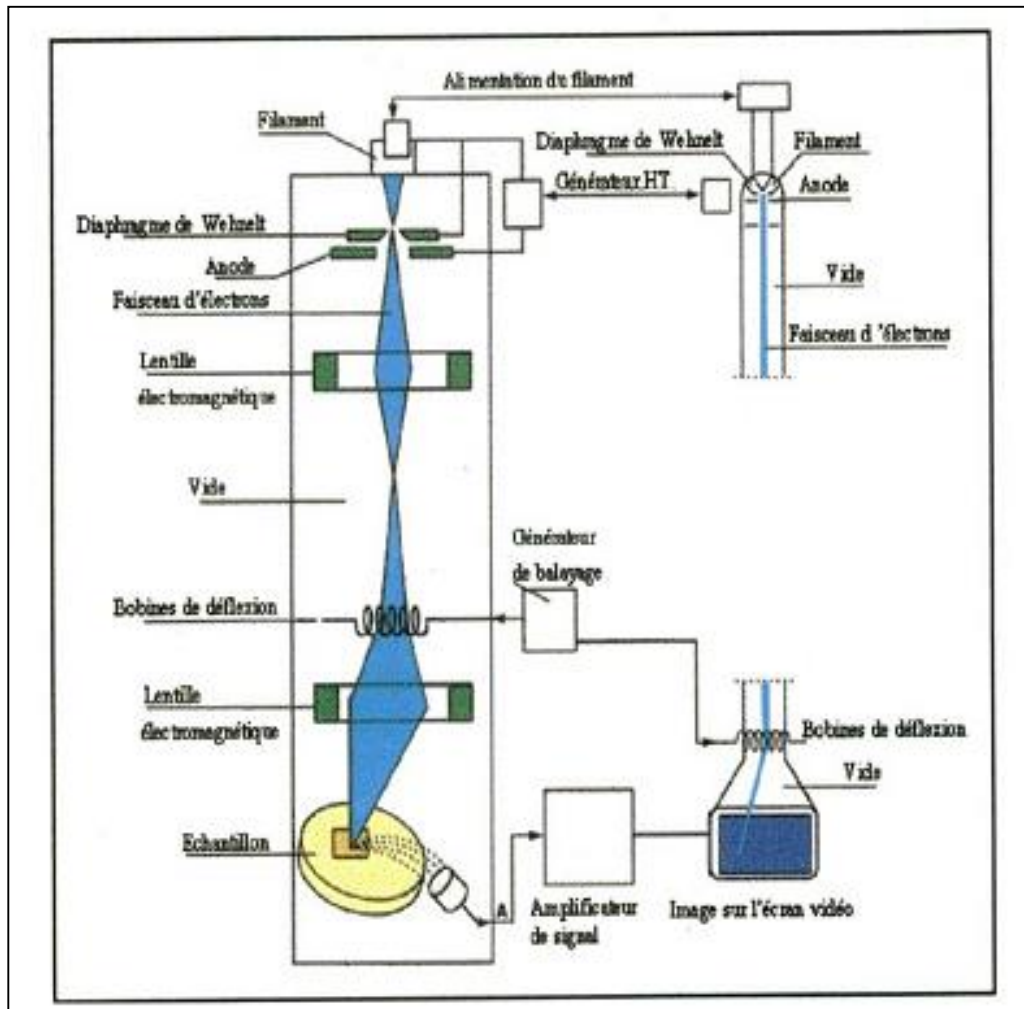


Figure 23 : Schéma du MEB.

6-1-Microanalyse (EDS) :

La microanalyse utilise le système EDS (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale. L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative.

7- La diffraction des Rayons X :

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline

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

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

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

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

II-8

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

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

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure 24.

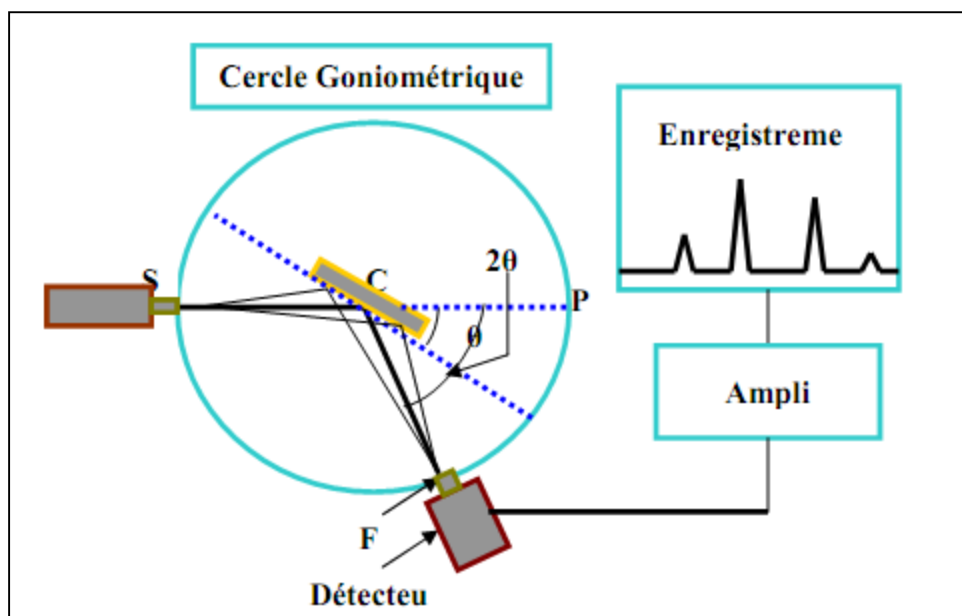


Figure 24 : Principe du diffractomètre à poudre.

8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

8-1. Principe de la méthode :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy), (Fig.25) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 m^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau

lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [11].

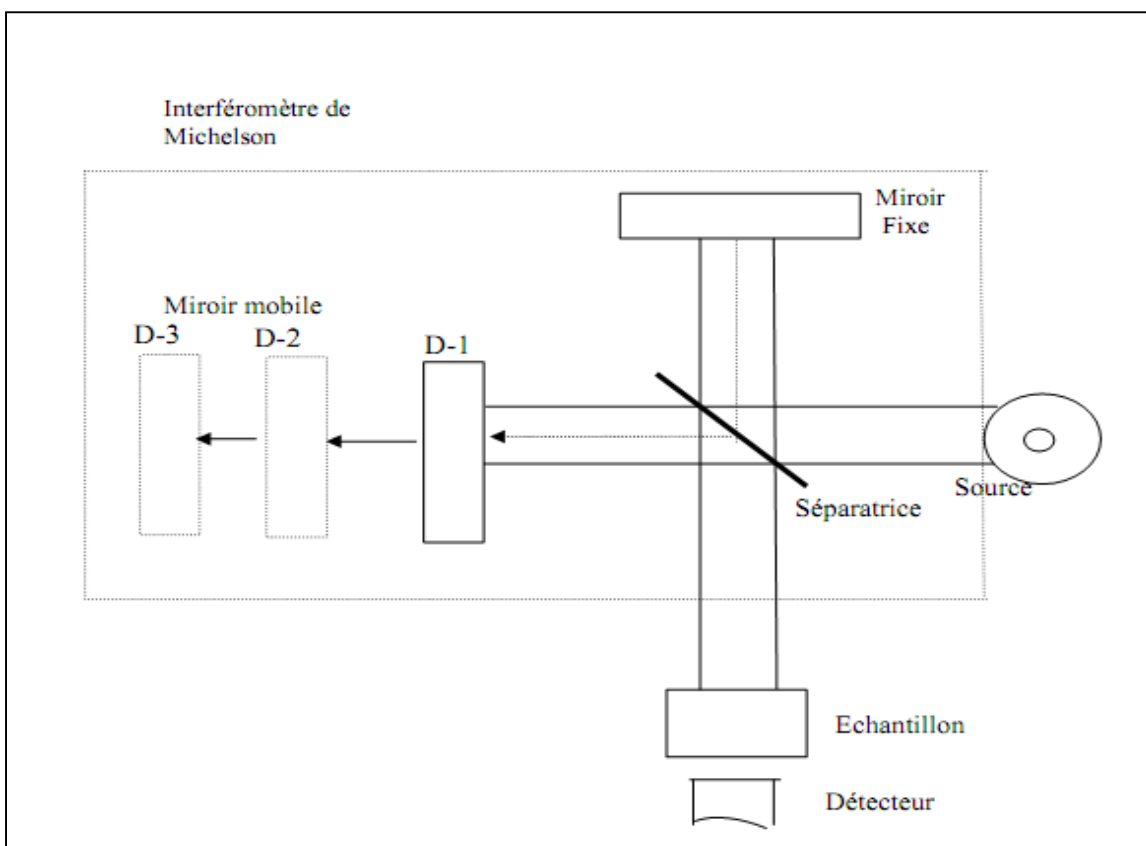


Figure 25 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [11]

8-2. Appareil utilisé

Dans ce travail, les analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier sont effectuées sur des pastilles préparées par un mélange de 300 mg de KBr et 1mg de l'échantillon ($\approx 0,3\%$). L'appareil utilisé

est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier SHIMADZU FTIR-84005 pour des longueurs d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

9- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques :

Cellule de mesure :

Avant de commencer les mesures, nous avons tout d'abord subi aux échantillons un polissage avec une polisseuse manuelle. La métallisation des deux faces des pastilles PT a été réalisée à l'aide d'un pulvérisateur cathodique pour quelques échantillons. Nous avons aussi utilisé la laque d'argent pour métalliser les autres pastilles. Nous avons également fabriqué une cellule de mesure comportant deux électrodes et deux armatures isolantes en verres en forme de sandwich (figure 26). Cette cellule permet de réaliser les mesure de la résistivité électrique et de la polarisation en fonction de la température.

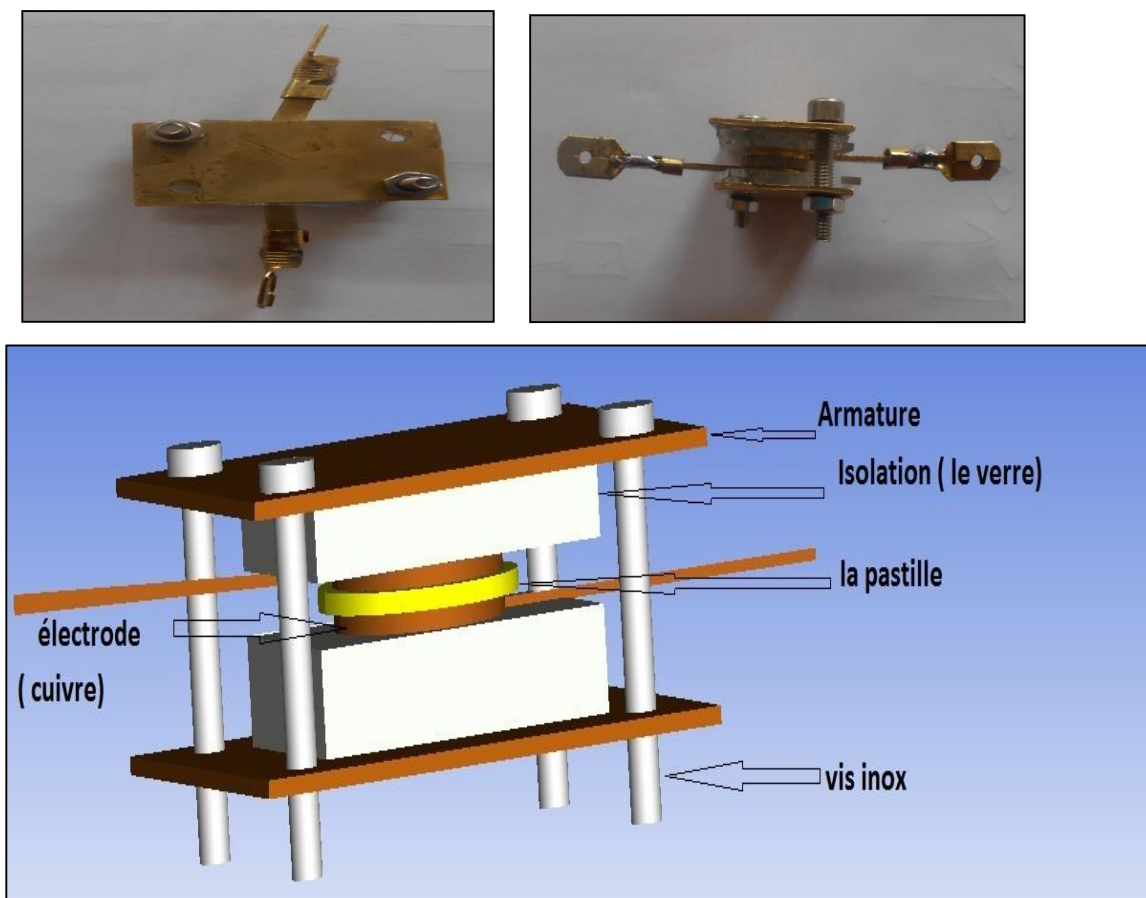


Figure 26 : la cellule porte échantillon.

9-1- Les mesures électriques :

9-1-1- Mesure de la résistivité (ρ) :

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons de structure Au/PT/Au et Ag/PT/Ag à l'aide d'un microampèremètre et d'un voltmètre.

La résistivité ρ du matériau, est liée à la résistance R électrique du matériau par la relation suivante :

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

II-9

Où :

R : Résistance du matériau (Ω).

Φ : épaisseur de l'échantillon (cm).

S : surface de l'échantillon (cm^2).

9-1-2- Porosité (P) :

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

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}}$$

II-9

d : densité calculée (g/cm^3).

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

9-1-3- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage) :

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

La figure 26 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. En fait, pour cette mesure, on place notre échantillon dans un four cylindrique, puis on applique une tension à l'aide d'un générateur. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon.

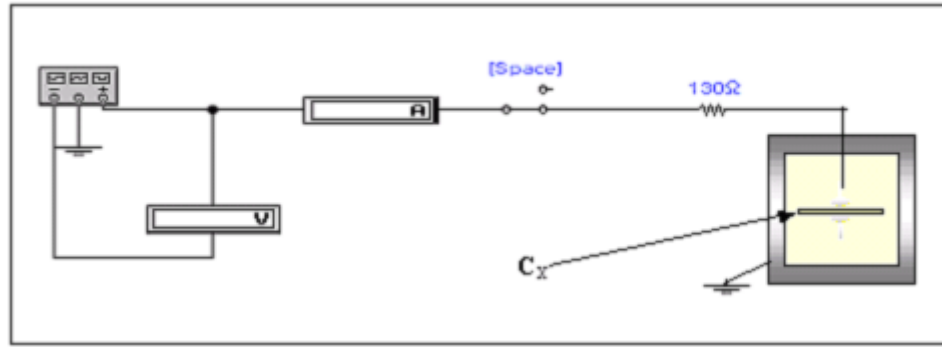


Figure 26 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.

10- Analyse par spectroscopie d'impédance :

a) Méthode et principe de mesure :

La méthode de mesure utilisée est celle des impédances complexes. Elle consiste à étudier la réponse d'un matériau, généralement diélectrique, soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, propriété électrique caractéristique d'un matériau, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique ϵ . Elle traduit l'état de polarisation d'un diélectrique.

La polarisation macroscopique $\mathbf{P}$ qui résulte de l'application d'un champ électrique $\mathbf{E}$ à un diélectrique est :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \mathbf{E} = \chi \mathbf{E} \quad \text{II-10}$$

Avec : $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$: constante diélectrique du vide

χ : susceptibilité du matériau

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

$$\epsilon^* = \epsilon'_r - j \epsilon''_r \quad \text{II-11}$$

La partie imaginaire ϵ''_r traduit les pertes diélectriques. Le facteur de dissipation diélectrique est défini par :

$$D = \text{tg}(\delta) = \epsilon''_r / \epsilon'_r \quad \text{II-12}$$

Pour réaliser les mesures diélectriques les échantillons sont préparés sous forme de disque, pour qu'ils soient dans la configuration d'un condensateur plan, leurs faces planes (en regard) sont polies puis métallisées (par un dépôt d'or par évaporation sous vide ou avec de la laque d'argent) et connectées à l'analyseur d'impédance. L'échantillon est alors soumis à un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence ajustable. Ces mesures peuvent également être faites ailleurs à différentes températures.

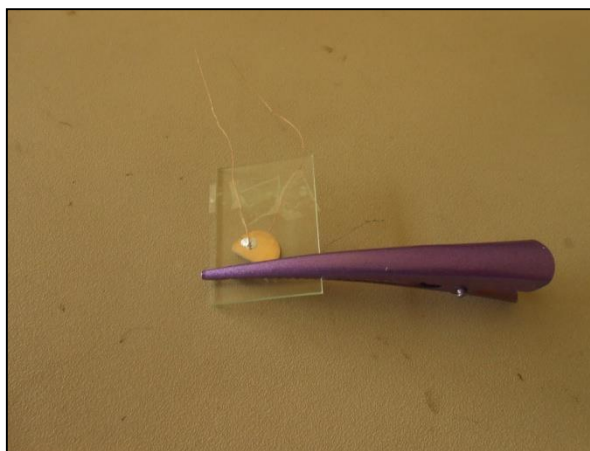


Figure 27 : cellule de mesure de l'impédance.

L'échantillon étudié se comporte comme un condensateur traversé par un courant. Nous pouvons modéliser son comportement par des circuits électriques équivalent formés des trois types de composants: résistance **R**, condensateur **C** et inductance **L**. L'impédance complexe du circuit équivalent est donnée par la

$$\text{relation suivante : } \mathbf{Z = R + j \cdot X} \quad \text{II-12}$$

dont la partie réelle **R** représente la résistance (au sens électrique) et la partie imaginaire **X** la réactance : La réactance **X** résume le comportement des deux types de composants électroniques que sont la bobine inductance ($\mathbf{X=2\pi \cdot f \cdot L}$ avec **L** l'inductance de la bobine pure) et le condensateur ($\mathbf{X=(2\pi \cdot f \cdot C)^{-1}}$ avec **C** la capacité du condensateur pur).

Arbitrairement, tous les échantillons mesurés seront modélisés par un circuit **R C** en parallèle (Figure.28). Dans ce cas là, contrairement à une modélisation en circuit série, l'expression de **Z** est relativement lourde à manipuler et on utilise préférentiellement l'admittance **Y** (en Siemens S), de partie réelle la conductance **G** et de partie imaginaire la susceptance **B** :

$$\mathbf{1 / Z = Y = G + j \cdot B} \quad \text{II-13}$$

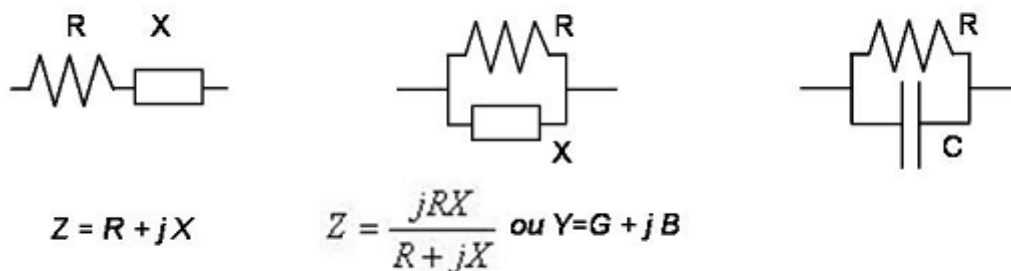


Figure28 : Exemples de modélisations, de gauche à droite, un circuit série, un circuit parallèle et le cas particulier d'un circuit R C parallèle.

Préalablement à toute mesure d'impédance, l'analyseur doit être étalonné avec trois points caractéristiques du diagramme d'impédance complexe (Figure 29 ci-contre) : la mesure en court-circuit (0Ω), la mesure en circuit ouvert ($0S$) et la mesure d'une charge adaptée: une résistance pure de 50Ω .

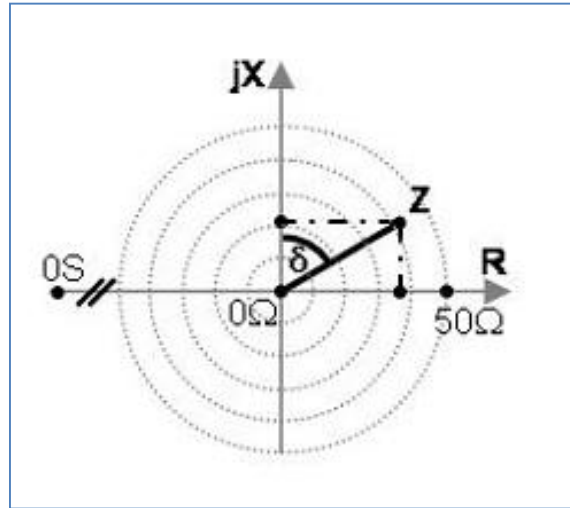


Figure 29: Représentation du vecteur complexe Z dans le diagramme d'impédance.

L'impédance complexe peut être exprimée par ses deux projections R et X sur les axes réels et imaginaires, mais on utilise plus souvent la capacité C_p (F) et le coefficient de pertes $\tan \delta$ déduits de Z avec les relations suivantes :

$$\tan \delta = R / X \quad \text{et} \quad C_p = X / (2\pi \cdot f \cdot (R^2 + X^2)) \quad \text{II-14}$$

A partir de ces valeurs de C_p et $\tan \delta$, connaissant la géométrie de l'échantillon (son épaisseur ep et sa surface S , identique pour chacune des 2 électrodes), on remonte aisément à la permittivité et l'impédance complexe

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad Z \quad (1/z = jC \omega). \quad \text{II-15}$$

$$\varepsilon' = C_p \cdot ep / (\varepsilon_0 \cdot S) \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta \quad \text{II-16}$$

b) dispositif expérimental :

Nous avons utilisé un impédancemètre de marque Agilent thecnologis E5071C (9KHz – 8.5GHz) au niveau de notre laboratoire (figure 30).



. **Figure 30:** Impédance mètre E5071C utilisé pour les mesures électriques.

11- Mesures de piézoélectricité :

a-Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode des résonances électromécaniques

L'échantillon polarisé est muni d'électrodes recouvrant deux faces parallèles. Les électrodes seront comme on l'a vu de l'or évaporé sous vide. Les contacts de mesure seront assurés par deux fils conducteurs souples et légers (argent or ou cuivre) fixés au centre des électrodes par une colle conductrice ou par soudure ; de cette manière, l'échantillon sera suspendu librement (=sans contrainte) durant la mesure. Un appareil - analyseur d'impédance E5071C - permet à la fois l'excitation de l'échantillon en courant alternatif à fréquence variable et la mesure des valeurs réelles G (admittance) et imaginaires B (susceptance) de l'inverse de l'impédance en fonction de la fréquence.

Lorsqu'il est excité par un champ électrique alternatif de faible amplitude (quelques volts /cm) l'échantillon piézoélectrique se déforme à la fréquence du champ. Quand la fréquence devient proche d'un mode de vibration propre de l'échantillon, G et B subissent une discontinuité caractéristique (minimum d'impédance) qui pourra être enregistrée et analysée grâce à un programme approprié.

Dans le cas des céramiques, des calculs quantitatifs selon les standards IEEE pourront être effectués et fourniront entre autres résultats :

- Q_m facteur de qualité mécanique
- k_p facteur de couplage plan
- d_{31} coefficient piézoélectrique transverse pour un disque mince (diamètre supérieur à 3.2 fois l'épaisseur) pour un disque mince
- d_{33} coefficient de charge pour une baguette mince (longueur supérieure à 3.2 fois le diamètre), dans ces cas l'erreur sur le résultat sera inférieure à 1 % .
- k_{33} facteur de couplage longitudinal

Comme il s'agit ici des résonances mécaniques de l'échantillon, on comprendra la nécessité d'une géométrie particulièrement précise destinée à favoriser un mode de résonance bien défini, ceci afin de simplifier un peu les calculs : la physique de propagation des ondes acoustiques dans un solide conduit rapidement à des problèmes de calcul très compliqués quand plusieurs modes de résonance entrent en jeu!

b) Interprétation des mesures de résonance électromécanique :

Un résonateur piézoélectrique simple constitué par exemple par une céramique polarisée munie d'électrodes et suspendue sans contrainte par des fils minces conducteurs se comporte sur le plan électrique comme un circuit du type représenté figure.31 :

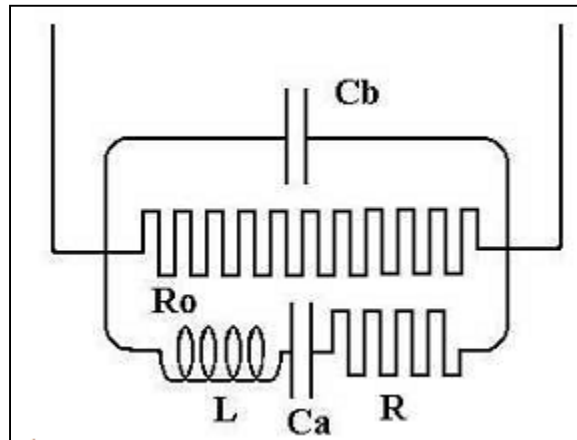


Figure 31: schéma équivalent d'un échantillon piézoélectrique[13]

C_b et R_o sont la capacité et la résistance de fuite représentant les pertes diélectriques de l'échantillon loin de la résonance, ce sont les caractéristiques d'un condensateur comportant un diélectrique classique, la branche inférieure du circuit traduit le comportement au voisinage de la résonance : C_a caractérise l'élasticité, L la masse et R les pertes d'énergie mécanique par effet d'amortissement visqueux. Que se passe-t-il dans cette branche piézoélectrique du circuit lorsqu'on fait varier la fréquence du signal électrique entre les deux extrémités :

Dans l'espace des impédances représenté par un plan complexe, le vecteur d'impédance du système ayant pour origine O va être la somme des impédances dues à la résistance R sur l'axe des réels, à la self $jL\omega$ et à la capacité $-j/C_b\omega$, toutes deux imaginaires, $j^2 = -1$. L'impédance due à la résistance restant constante et égale à R , l'extrémité du vecteur somme va donc décrire une droite verticale d'abscisse R , en partant des valeurs négatives qui surviennent lorsque la pulsation ω est faible, en raison de l'effet capacitif. L'impédance passe ensuite par un minimum égal à R puis croît à nouveau, le terme $L\omega$ dû à la self devenant prédominant lorsque la fréquence continue à croître (figure.32)

Dans l'espace des admittances, la figure observée sera donc le lieu géométrique des points tels que $Z.A = 1$; cette figure est obtenue par une opération géométrique appelée inversion : l'inverse de la droite

d'abscisse **R**, le pôle d'inversion étant le point origine **O**, est un cercle dont le diamètre est égal à **1/R** et dont le centre est situé sur la droite des réels, ce cercle passe par l'origine puisque **A = 0** si **lim. (Z) = ±∞** (figure.32)

On peut aussi faire une démonstration algébrique de ce résultat :

La relation **Z.A=1** s'écrit en coordonnées cartésiennes

$$(X+jY)(x+jy) = 1 \quad \text{II-17}$$

$$\text{soit encore } (Xx-Yy) + j(Xy-Yx) = 1 \quad \text{II-18}$$

la quantité imaginaire du 1^{er} membre de la relation est donc nulle et l'autre égale à 1 :

$$Xx - Yy = 1 \text{ et } Xy - Yx = 0 ;$$

or **X = R = Cte** donc **Y = -Ry/x**, cette valeur portée dans donne :

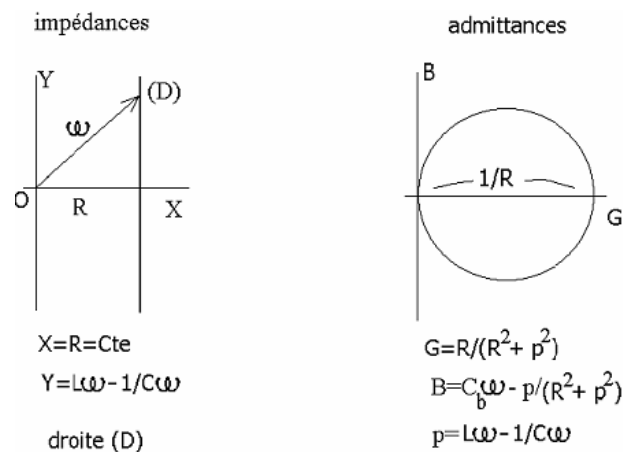


Figure 32 : comportement en fréquence de l'impédance et de l'admittance d'un échantillon piézoélectrique[13]

$$Rx + Ry^2/x = 1 \text{ ou bien}$$

$$x^2 + y^2 - x/R = 0 \text{ et finalement}$$

$$(x - 1/2R)^2 + y^2 = 1/(2R)^2 \quad \text{II-18}$$

ceci est l'équation d'un cercle de rayon **1/2R** et de centre **o'(1/2R, 0)**. Si l'échantillon présente une géométrie adaptée, il sera possible de déterminer précisément les éléments du circuit équivalent et de calculer les paramètres piézoélectriques, sinon, la mise en évidence de cercles d'admittance sera cependant une preuve suffisante pour annoncer un effet piézoélectrique. S'ils ont pu être obtenus après polarisation d'un cristal ou d'une céramique présentant par ailleurs une transition de phase à température supérieure à la température de mesure, on pourra affirmer en outre, que le matériau est ferroélectrique.

A la transition, le matériau présentera une discontinuité de la permittivité diélectrique et de la polarisation correspondant à la transition ferroélectrique – paraélectrique. En fonction du type de matériau on pourra donc avoir une idée de la valeur approchée de la fréquence de résonance du mode principal et

sélectionner un domaine de fréquences à étudier voisin de la résonance correspondante. Celle-ci est en général bien visible sur le diagramme **G(f)** dans le cas où la géométrie est un disque mince ou un barreau allongé.

Le balayage devra comporter un pas en fréquence assez réduit pour ne pas « sauter » la résonance en effet, la largeur à mi-hauteur du maximum de **G(f)** sera de l'ordre de 5kHz pour une céramique de facteur électromécanique **Q_m**=100 mais se réduira à quelques hertz pour un cristal de quartz !

D'après le circuit équivalent proposé fig.32, les comportements de **G** et **B** quand la fréquence varie sont les suivants :

$$\mathbf{G(f) = R/(R^2+p^2)+ 1/R_0} \dots\dots\dots(1) \quad \text{II-20}$$

$$\mathbf{B(f) = C_b\omega - p/(R^2+p^2)} \dots\dots\dots(2) \quad \text{II-21}$$

avec $\omega = 2\pi f$ et $p = L\omega - 1/C_a\omega$

c-Calcul des valeurs des éléments du circuit équivalent :

La valeur de **R₀** peut être déterminée à partir de l'équation du cercle d'admittance. Si l'on considère l'extrémité d'un rayon de ce cercle faisant un angle **α** avec l'horizontale, son ordonnée s'écrira :

$$\mathbf{B = B_0 + r \sin\alpha} \text{ avec } \alpha = s \cdot \text{Arccos}((G - G_0)/r) ; s = \text{signe} + \text{ou} -$$

r = rayon = $1/2R$; **G₀** = abscisse du centre du cercle = $1/R_0 + 1/2R$; **B₀** = ordonnée du centre L'équation cartésienne du cercle d'admittance s'écrit:

$$\mathbf{B=B_0+(s/2R)\sin(\text{Arccos}2R.(G-1/R_0-1/2R))} \quad \text{II-22}$$

Des valeurs approchées de **B₀**, **R** et **R₀** peuvent être proposées à partir des valeurs expérimentales de quelques points du cercle (Figure.33), ces valeurs seront ensuite affinées par la méthode des moindres carrés.

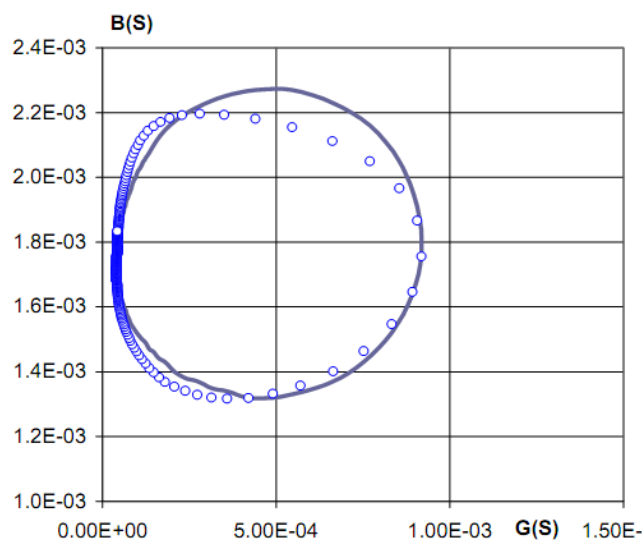


Figure 33 : exemple de cercle d'admittance expérimental et calculé (cercle d'admittance au voisinage de la résonance radiale fondamentale pour une céramique SrNaNb(OF)₁₅) [13]

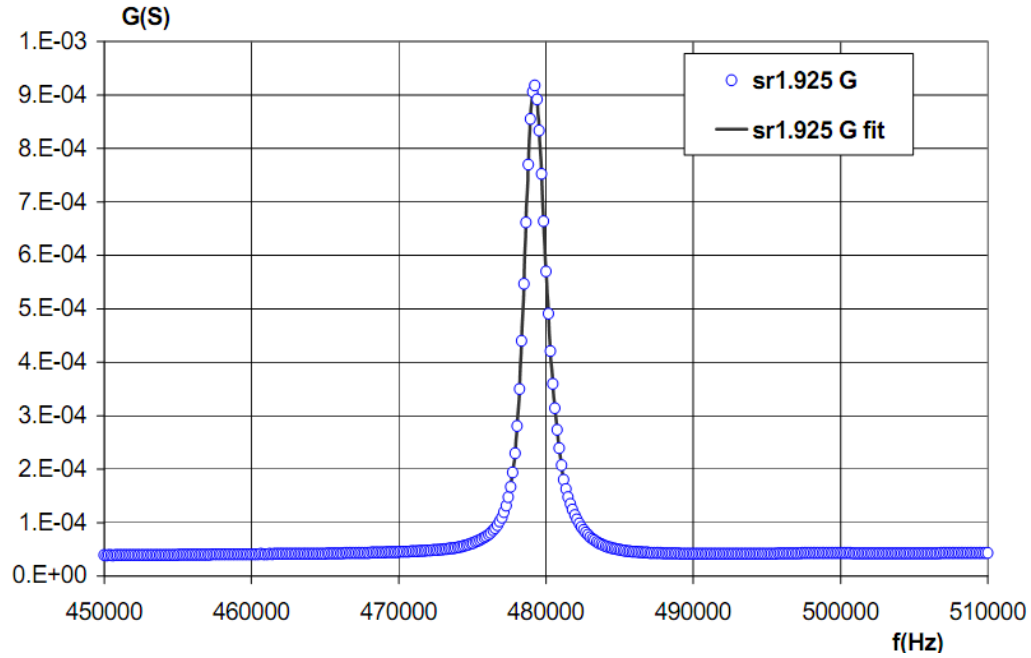


Figure 34 : Exemple des variations de l'admittance G d'une céramique piézoélectrique (variation de l'admittance G avec la fréquence au voisinage de la résonance radiale fondamentale pour une céramique $\text{SrNaNb}(\text{OF})_{15} x=0.075$) [13]

Nous étudions d'après l'équation (2) le comportement de $\mathbf{B}$ avec la fréquence :

$\mathbf{B}$ tend vers $+\infty$ et se rapproche par valeurs inférieures d'une asymptote oblique qui représente le comportement du condensateur sans effet piézoélectrique. On a vu que $\mathbf{B}$ décrivait en fonction de $\mathbf{G}$ un cercle de rayon $1/2\mathbf{R}$, $\mathbf{B}$ présente donc un maximum et un minimum dont l'abscisse commune sera $\mathbf{G}=1/\mathbf{R}_0+1/2\mathbf{R}$ et en faisant un petit changement de variable

$\mathbf{g} = \mathbf{G}-1/\mathbf{R}_0$, $\mathbf{g}=1/2\mathbf{R}$ soit encore $1/2\mathbf{R}=\mathbf{R}/\mathbf{R}^2+\mathbf{p}^2$ ou encore $\mathbf{p}^2=\mathbf{R}^2$ relation satisfaite pour $\mathbf{p} = \pm\mathbf{R}$

Soit

$$\mathbf{L}\omega-1/\mathbf{C}_a\omega=\pm\mathbf{R} \text{ ou } \mathbf{L}\omega^2 \pm\mathbf{R}-1/\mathbf{C}_a = 0$$

Le signe + conduit à une seule valeur possible

$$\omega^+ = +\mathbf{R}/2\mathbf{L} + (\mathbf{R}^2/4\mathbf{L}^2+1/\mathbf{L}\mathbf{C}_a)^{1/2}$$

Ce point correspond à un minimum de $\mathbf{B}(\mathbf{f})$ (fig.34), le signe - conduit aussi à une seule valeur possible

$$\omega^- = -\mathbf{R}/2\mathbf{L} + (\mathbf{R}^2/4\mathbf{L}^2+1/\mathbf{L}\mathbf{C}_a)^{1/2}$$

Il s'agit ici du maximum de $\mathbf{B}(\mathbf{f})$ voisin de la fréquence de résonance.

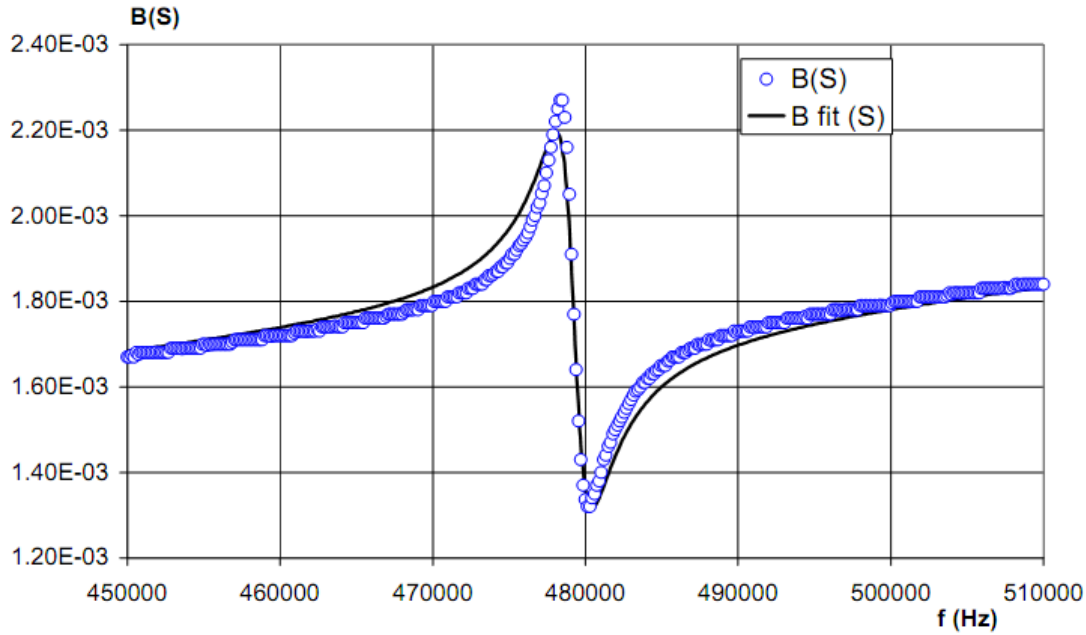


Figure 35 : exemple des variations de la susceptance B d'une céramique piézoélectrique (Variation de la susceptance B avec la fréquence au voisinage de la résonance radiale fondamentale pour une céramique $\text{SrNaNb}(\text{OF})_{15} \text{ x}=0.075$) [13]

on peut écrire $(\omega^+ - \omega^-) = R/L$. f_n correspond à ω^+ et f_m à ω^- d'où les valeurs approchées des éléments du circuit équivalent :

$$R = 1/G_{\max} \quad L = R/2\pi(f_n - f_m) \quad \text{et} \quad C_a = 1/4\pi^2 L f_r^2$$

Les valeurs de f_r , f_n et f_m peuvent être déduites de l'étude des valeurs expérimentales de $G(f)$ et de $B(f)$. Un affinement de R et C_a pourra être fait à partir des données expérimentales de $G(f)$, la valeur de C_a sera affinée grâce aux données de $B(f)$ (figure 35)

d) Détermination des propriétés d'un échantillon piézoélectrique :

Le facteur de qualité mécanique Q_m est relatif à la forme du pic de résonance de $G(f)$ (fig.36) autour de la fréquence de résonance f_r de telle sorte que :

$$Q_m = f_r / (f_n - f_m) = L/R(LC_a)^{1/2} \quad \text{II-23}$$

D'après les valeurs ci-dessus de f_n , f_m et f_r soit encore

$$Q_m = (1/R)(L/C_a)^{1/2} \quad \text{II-24}$$

Q_m est d'autant plus élevé que le pic est plus étroit.

Pour obtenir un maximum de précision sur les éléments propres à la branche piézoélectrique du circuit, il est nécessaire de bien encadrer la résonance de manière à ce qu'un maximum de points de mesure figure sur le cercle.

La valeur précise de la vitesse de propagation pourra être calculée d'après la relation vue plus haut pour le mode fondamental étudié ici , $v = 2Df_r$ II-25

Où **D** est le diamètre d'un disque ou la longueur d'un bâtonnet.

Le module d'élasticité peut également être recalculé d'après la relation déjà vue :

$$C_{11} = 1/\rho v^2 = 1/4\rho D^2 f_r^2 \quad \text{II-26}$$

On peut aussi donner le module d'Young $1/c_{11}$

Les valeurs des différentes grandeurs piézoélectriques sont ensuite calculées suivant les standards de IEEE à partir des fréquences caractéristiques relevées sur le cercle d'admittance comme il est indiqué à la figure.36

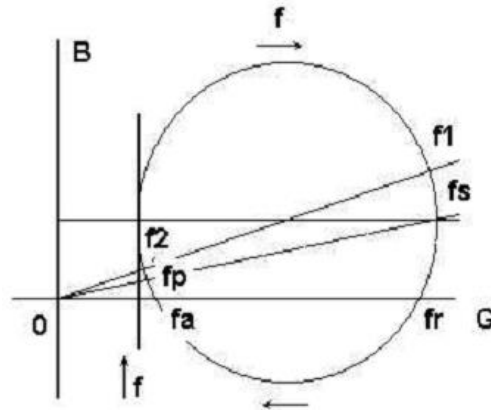


Figure 36 : Les fréquences caractéristiques dans le cercle d'admittance [13].

A la résonance, $\omega = 1/(LC_a)^{1/2}$ et $p=0$, l'ordonnée du centre du cercle sera donc

$$B(f_r) = C_b/(LC_a)^{1/2} \quad \text{II-28}$$

La fréquence de résonance f_R et la fréquence d'antirésonance f_a correspondent aux points du cercle où la susceptance est nulle, les fréquences f_1 et f_2 correspondent respectivement au minimum et au maximum d'impédance, la fréquence de résonance pour la branche piézoélectrique [13] :

$$f_s = f_r = 1/2\pi(LC_a)^{1/2} \quad \text{II-29}$$

La fréquence f_p ou fréquence de résonance parallèle est telle que

$$(f_p^2 - f_s^2)/f_s^2 = C_a/C_b \quad \text{II-30}$$

12-Polarisation :

L'échantillon est soumis à un champ continu, à une température comprise entre T_C et T_C-50K pendant une durée allant d'une minute ($BaTiO_3$) à 15 minutes (PZT) [13] ; Il est ensuite maintenu en température et mis en court-circuit durant un temps suffisamment long pour qu'il ne débite pratiquement plus de courant.

Dans le cas de nos échantillons, les champs appliqués varient de $2,2$ à $2,5 \cdot 10^6$ V/m à la température $100^\circ C$ pendant 15 minutes (Fig.37). Nous avons utilisé un générateur de tension continue limitant automatiquement l'intensité (aux environs de 1mA par exemple) pour éviter le claquage de l'échantillon.

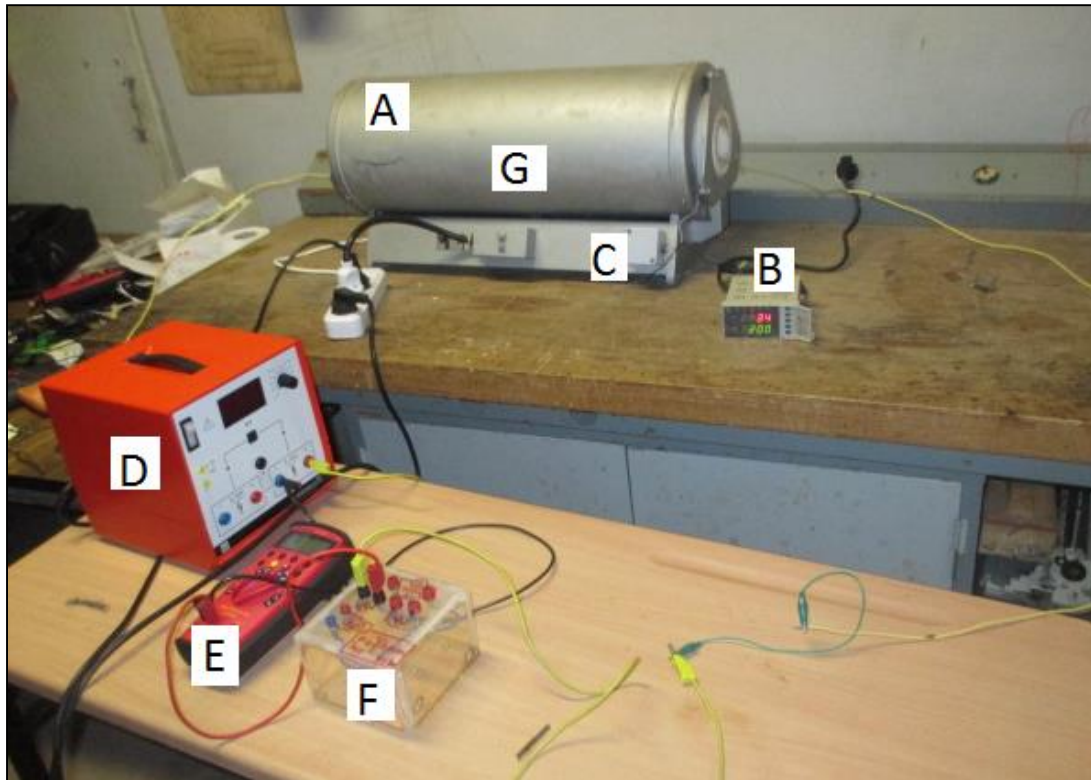


Figure 37: Système de polarisation des échantillons aux différentes températures et mesure de la résistivité $\rho = f(T)$

(A) four tubulaire (1400°C)- (B) Régulateur de température – (C) Thermocouple – (D) Générateur de haute tension DC (5KV) – (E) Ampèremètre – (F) Résistance de protection – (G) Cellule de mesure (porte-échantillon)

13-Principe de mesure des coefficients de réflexion S11 ou de transmission S21:

Les coefficients piézoélectriques sont mesurés par la méthode de résonance électromécanique (IRE) qui consiste à exciter, par une tension électrique de faible amplitude (de l'ordre du volt) et oscillante. Quand la longueur d'onde du signal exciteur est égale au double d'une des dimensions de l'échantillon ($2e = \lambda$), il s'établit dans cette direction une onde acoustique stationnaire et l'échantillon entre en résonance mécanique. La mesure de l'impédance électrique en fonction de la fréquence permet la détermination des coefficients liés à la direction dans laquelle est observée la résonance électromécanique.

A partir des coefficients de réflexion S11 ou de transmission S21, une analyse des paramètres de résonance (fréquence et facteur de qualité) est effectuée, ainsi ϵ_r est déterminé à partir des dimensions de la cavité et des fréquences de résonance. De même, les pertes sont calculées à partir du coefficient de qualité à la résonance. [14] :

$$\text{et } S_{11} = \frac{\text{signal réfléchi au port 1}}{\text{signal incident au port 1}} \quad \text{II-31}$$

$$S_{21} = \frac{\text{signal transmis au port 2}}{\text{signal incident au port 1}} \quad \text{II-32}$$

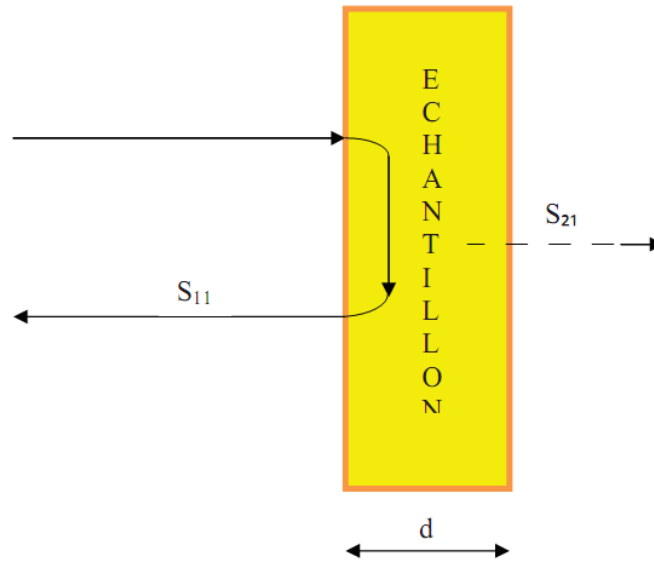


Figure 38: Exemple d'un échantillon planaire [15]

13-1- Le facteur de qualité:

il est défini comme étant une mesure de sélectivité [15].

$$Q_0 = 2\pi \frac{\text{énergie emmagasinée à la résonance}}{\text{énergie dissipée dans une période à la fréquence de résonance}} \quad \text{II-33}$$

$$Q_0 = \frac{\Delta f}{f_0} \quad \text{II-34}$$

Avec :

f₀ : fréquence de résonance.

Δf : largeur de bande à -10dB.

13-2-Pertes:

Elles sont définies comme la différence de la puissance d'entrée et de sortie d'une cavité à la fréquence de résonance. Pour déterminer ces paramètres il suffit de tracer les paramètres S de la cavité en fonction de la fréquence [15].

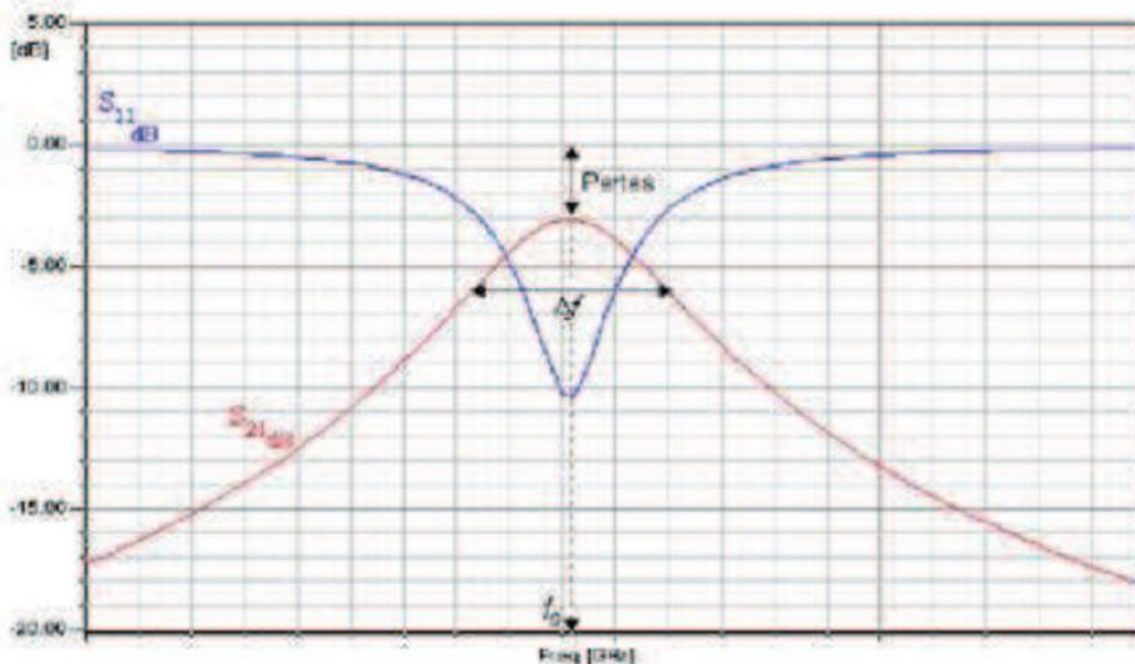


Figure 39 : Détermination des paramètres d'une cavité.

14 – Caractérisation ferroélectrique :

Le tracé du cycle d'hystérésis est réalisé en utilisant le montage suivant avant et après polarisation :

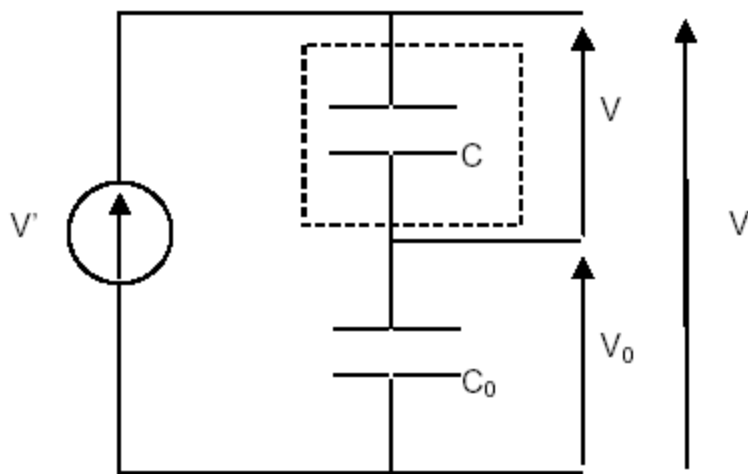


Figure 40 : Schéma du montage Sawyer – Tower

La céramique de capacité C est mise en série avec une capacité C_0 telle que $C_0 \gg C$ ($C_0 = 1\text{mF}$). Le cycle d'hystérésis qui donne l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E correspond en fait à la variation de la tension V_0 en fonction de V' . En effet, nous avons :

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{CV}{S} = \frac{C_0 V_0}{S} \quad \text{II-35}$$

Avec :

Q : charge électrique sur les armatures de la céramique .

S : la surface des armatures.

De plus, $V' = V_0 + V$ et comme $C_0 \gg C$ alors $V_0 \ll V$ d'où $V' \cong V$. Finalement, $V_0 = f(V')$ équivalent à $P = f(E)$ avec $E = V' / e$ où e est l'épaisseur de la céramique[12].

.

Référence:

- 8- Pierre.A.C. in *Les céramiques Techniques* 1–13 (1994).
- 9- SAADI, M. M. Élaboration, compactage et frittage de poudres amorphes chimiques NiP. (L'UNIVERSITÉ DE METZ Mai 1996). doctorat
10. BENZEBEIRI, D. Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$. (Me n t o u r i d e Co n s t a n t i n e, 2012). doctorat
- 11- Bouremmad, F. Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques. 0–84 (MENTOURI - CONSTANTINE, 2010)doctorat
- 13-. AYDI, A. Elaboration et caract' erisations di' electriques de c' eramiques ferro' electriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ (M=Ba,Ca). (des Sciences de Sfax, 2005). doctora
14. Tarek, A. Etude des matériaux composites (Titanate oxyde) : application pour la réalisation des substrats d ' antennes miniatures. (l'université de Sétif-1, 2014).magister
15. Soufiane, T. méthode de caractérisation hyperfréquence des antennes imprimées. (Université Mohamed Khider – Biskra, 2013). magister

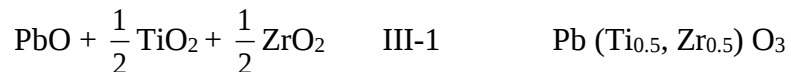
Chapitre III

Elaboration et caractérisations des pastilles

PbTiO₃ (PT)

1- Mise en forme :

Nous avons utilisé la poudre PbTiO_3 qui été élaboré au niveau de notre laboratoire, la poudre PT est réalisée par voie chimique en solution solide a partir des oxydes métalliques de PbO , ZrO_2 et TiO_2 [12].



1-1- étapes de fabrication de la poudre :

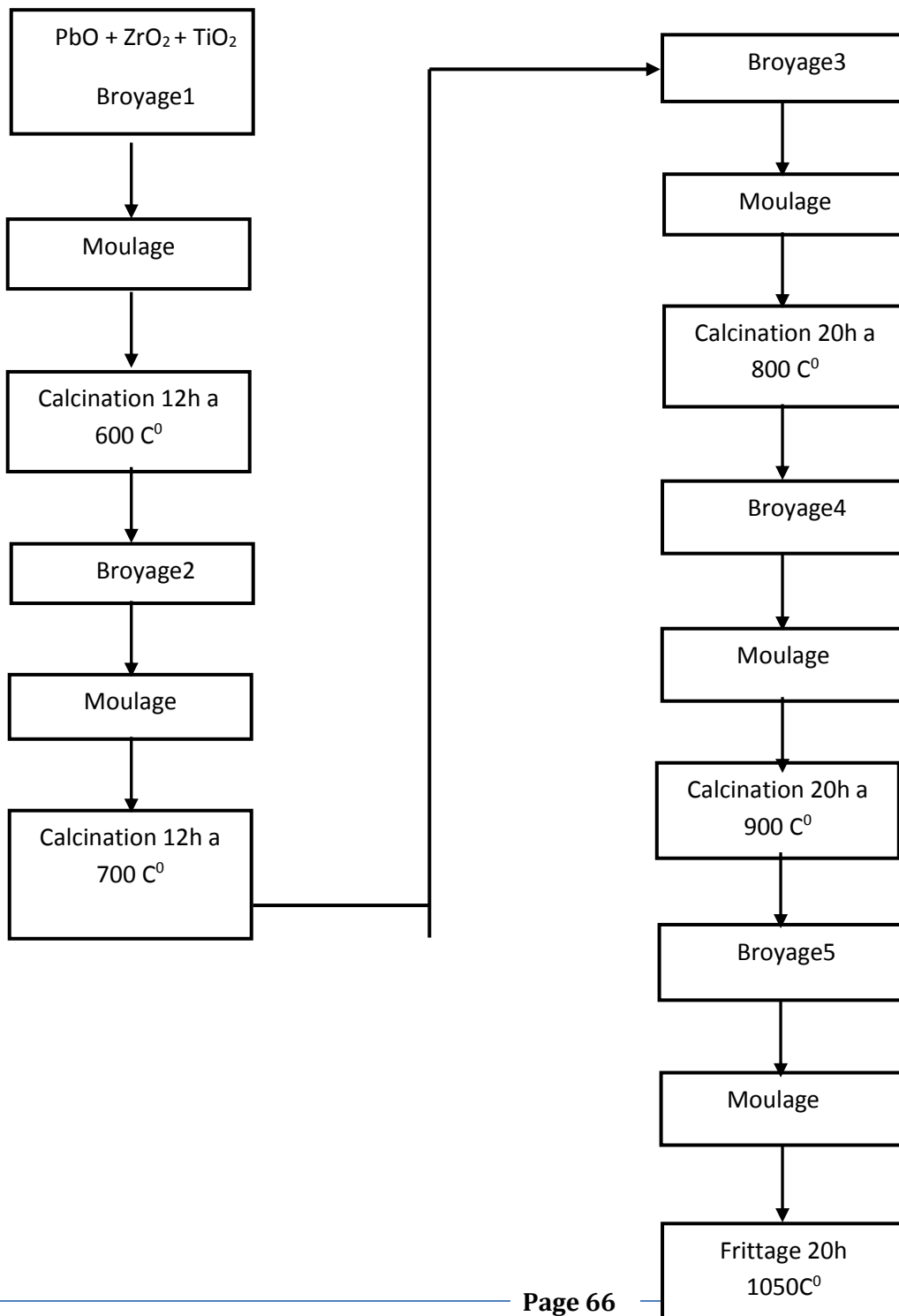


Figure 41 : étapes de fabrication de la poudre PbTiO_3

La cristallisation des céramiques massives appelées "bulk" de type PZT est régie par des séquences de réactions à partir de trois oxydes PbO , ZrO_2 et TiO_2 . 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 montrent qu'à partir des trois oxydes à basse température, seuls PbO et TiO_2 réagissent afin de former du PbTiO_3 . A partir de 650°C , l'oxyde de zirconium réagit avec le reste du PbO et le PbTiO_3 formé pour donner une solution solide riche en zirconium $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$. La dernière étape principale est la formation de PZT provenant de la réaction entre PbTiO_3 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 , ZrO_2 et TiO_2 respectivement, comme le montre la figure 42. Qui présente les différentes phases en fonction de la température.

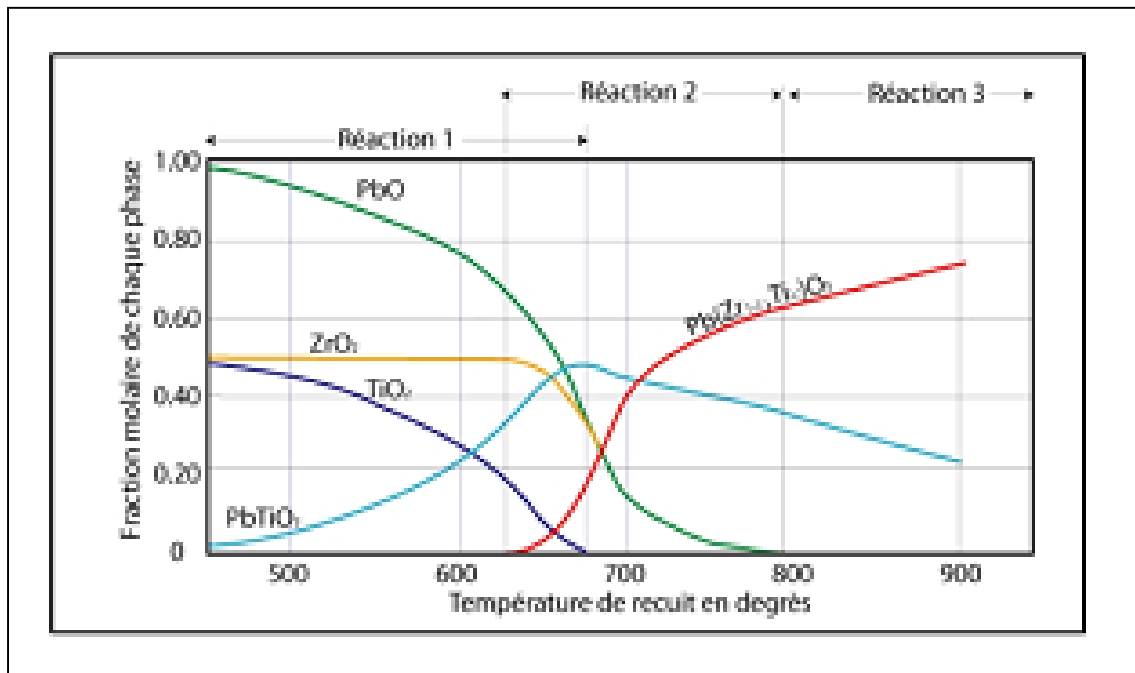


Figure 42: Phase en fonction de la température de recuit pour une céramique de PZT en partant de poudre de PbO , ZrO_2 et TiO_2 dans une proportion 2:1:1. Issu d'Y. Matsuo et al

Beaucoup de composés intermédiaires peuvent se former et dépendent de plusieurs paramètres comme le montrent par exemple les travaux de S.VENKATARAMANI et al sur l'influence notable de la taille des particules d'oxydes de Zirconium sur la présence de PbZrO_3 comme phase intermédiaires. D'autres travaux n'ont pas signalé l'apparition de PbZrO_3 sauf dans le cas de l'utilisation de ZrO_2 synthétisé et parfois, lorsque le

mélange contient plus de 60% mol de ZrO_2 . D'autre par l'absence de Zirconate de Plomb (PbZrO_3) est expliqué aussi par le fait que l'enthalpie de formation de PbTiO_3 est plus basse que celle de PbZrO_3 [5].

Après les broyage et le pastillage avec des différents pression uniaxiale , et différent température de frittage nous avons formé les pastilles suivant :

Nom de l'échantillon	La pression (MPa) de pastillage	La température de frittage ($^{\circ}\text{C}$)	Le temps de frittage (h)
P30T9t1	30	900	1
P30T9t8	30	900	8
P30T9t24	30	900	24
P35T11t1	35	1100	1
P35T11t8	35	1100	8
P35T11t24	35	1100	24
P55T11t1	55	1100	1
P55T11t8	55	1100	8
P55T11t24	55	1100	24
P150T12t1	150	1200	1
P300T12t1	300	1200	1

Tableau 3 : Les noms de nos échantillons.

2-Photos des pastilles face avant et arrière :

Pression (MPa)	30			35			55		
Temp (C°)	900			1100			1100		
Temps (h)	1	8	24	1	8	24	1	8	24
									
									
									

face avant

Pression (MPa)	30			35			55		
Temp (C°)	900			1100			1100		
Temps (h)	1	8	24	1	8	24	1	8	24
									
									
									

face arrière

Figure 43: Photos des pastilles frittées à différentes températures.

Les pastilles sont déposées sur un morceau d'alumine sachant que la façade avant est supérieure et l'arrière est inférieure. Nous avons remarqué pour la façade avant que la couleur jaune est bien illustrée dans les pastilles qui ont été frittées à 1100°C pendant 24h. Par contre, les façades arrière des pastilles sont toutes noires.

3-Les photos des pastilles par MO:

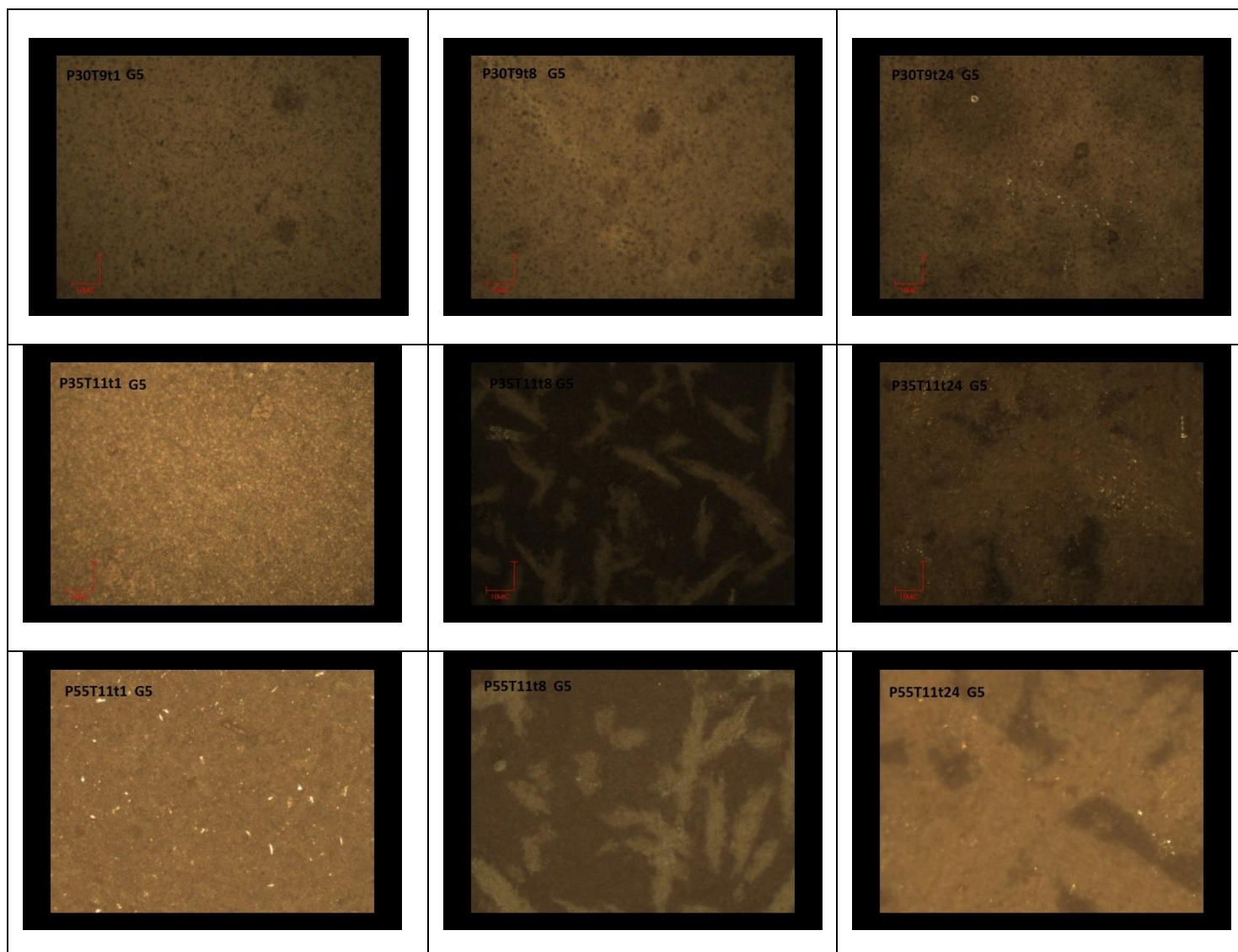


Figure 44: Photos des pastilles prises par Microscope Optique (MO).

Les photos présentées dans la figure 44 sont prises avec microscope optique. Nous avons remarqué qu'il y a des tâches jaunes sur les pastilles P35T11t8 et P55T11t8. Cette couleur envahit presque toute la surface après un temps de frittage de 24h.

4- Caractérisation morphologique des céramiques :

4-1- La densité (d) :

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température et la durée de frittage optimale.

La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques)

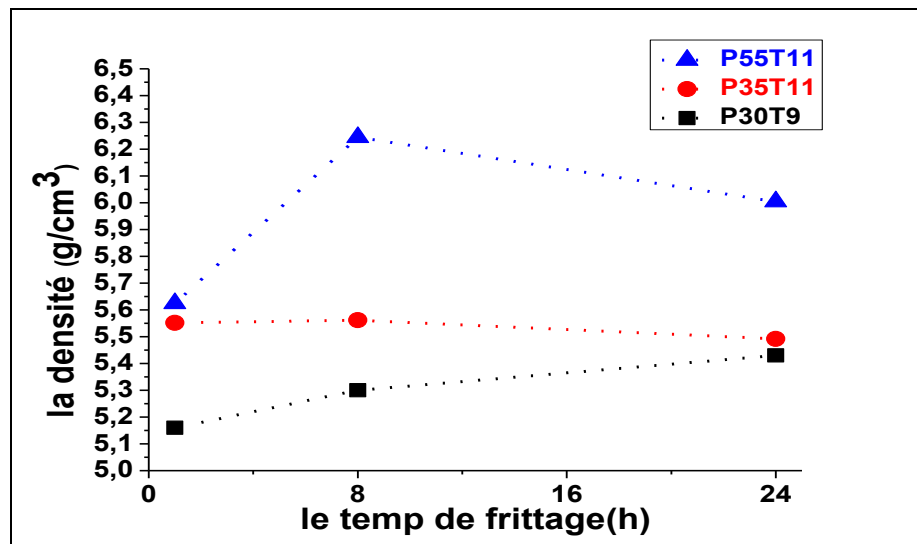


Figure 45 : Evolution de la densité en fonction de temps de frittage.

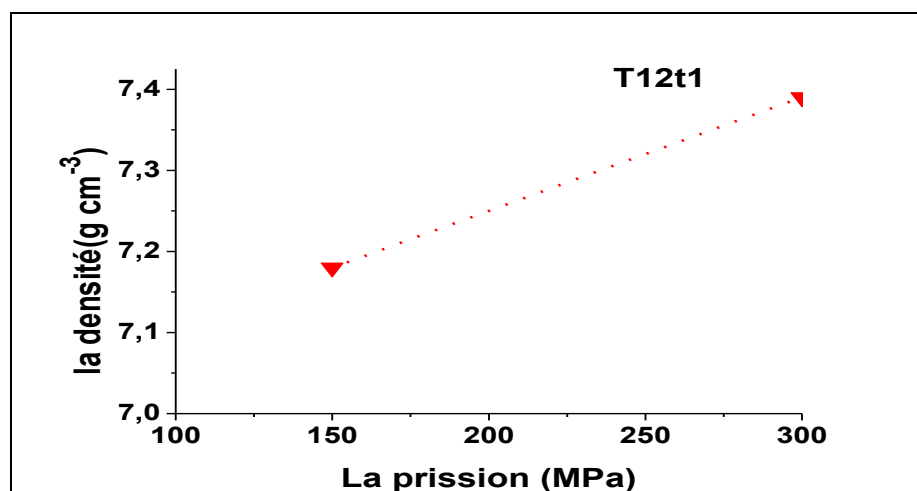
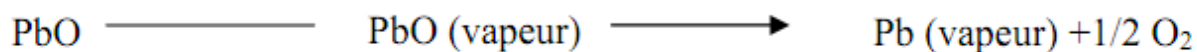


Figure 46: Evolution de la densité en fonction de pression de pastillage.

Nous avons remarqué que les meilleurs paramètres de pression, de température et du temps de frittage sont obtenus dans le cas de l'échantillon : P55T12t8. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de diamètre des pores. Par conséquent, le volume de la maille diminue et la structure devient plus compacte. La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, et la vitesse de frittage.

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation – recondensation de PbO, établi selon la réaction [5] :



4-2-La Porosité (P) :

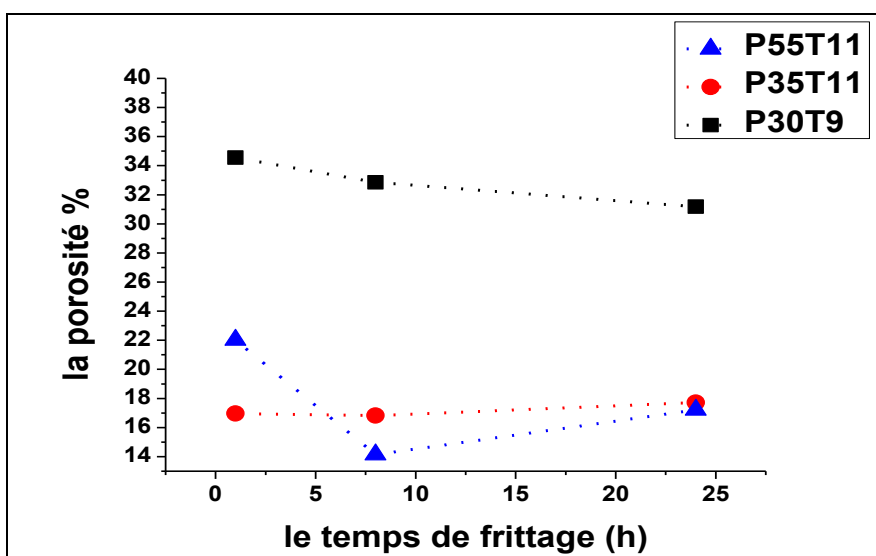


Figure 47 : Evolution de la porosité en fonction de temps de frittage.

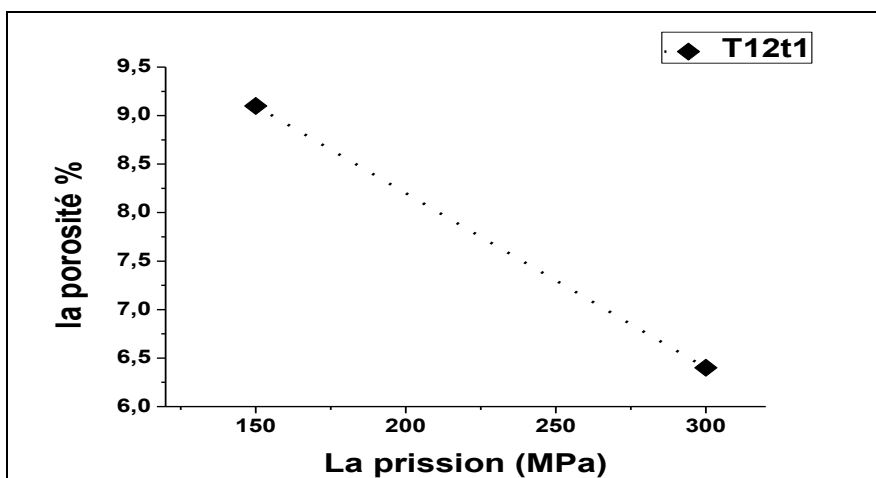


Figure 48: Evolution de la porosité en fonction de pression de pastillage

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, la porosité diminue, lorsque la température de frittage et la pression de pastillage augmente.

4-3-Les photo MEB :

4-3-1-

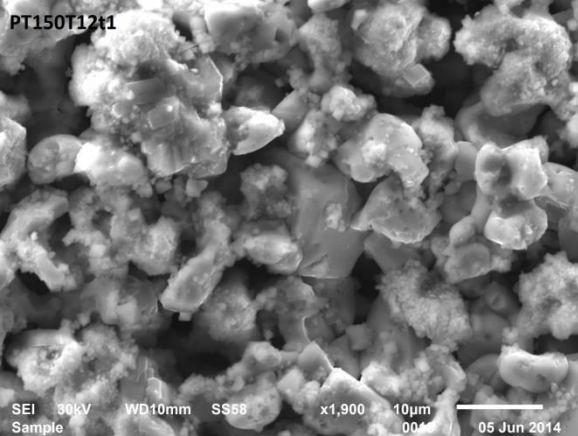
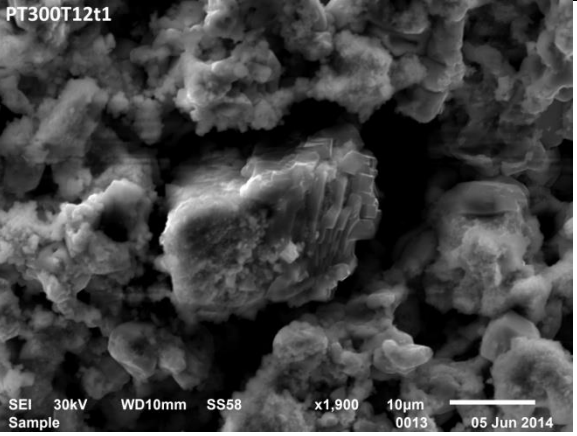
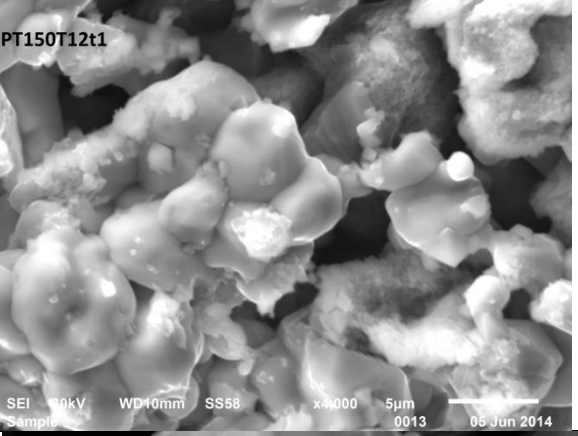
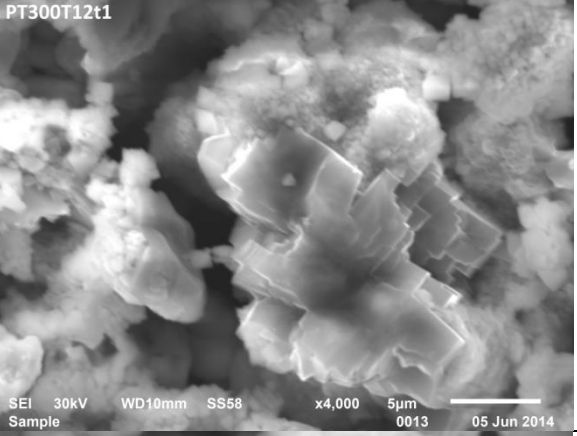
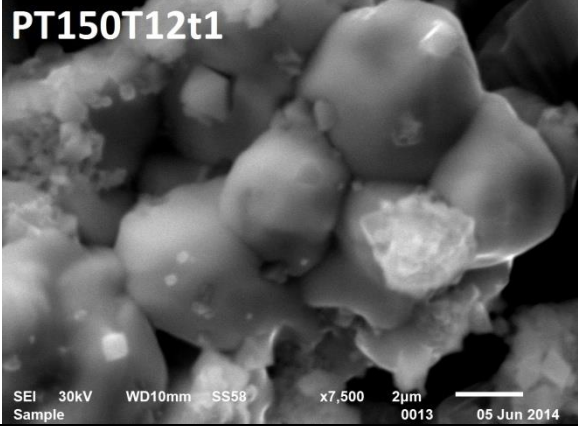
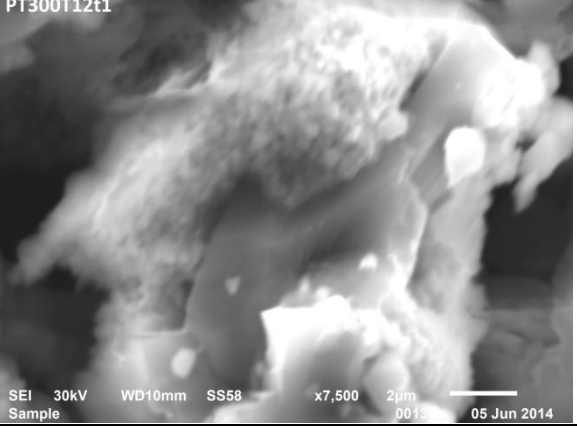
Grossissement/ pression(MPa)	P150T12t1	P300T12t1
1900		
4000		
7500		

Figure 49: Photos MEB des pastilles PT non polies.

4-3-2-Après le premier polissage:

Nous avons poli les deux faces des pastilles PT manuellement en utilisant un jeu de pièces mécaniques et des papiers abrasifs de références 800,1200 et 4000 (taille de grains 2,5µm).



Figure 50 : le polissage manuel.

Le premier polissage a été fait avec les papiers abrasifs 800 et 1200.

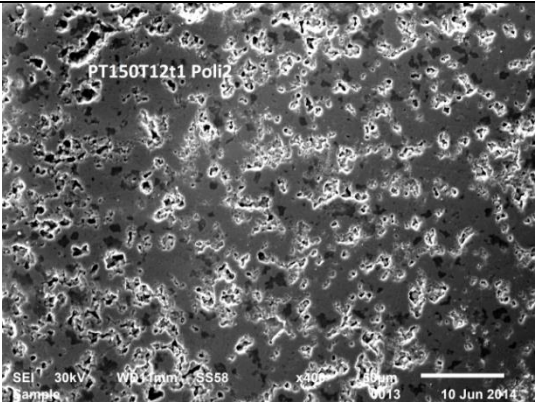
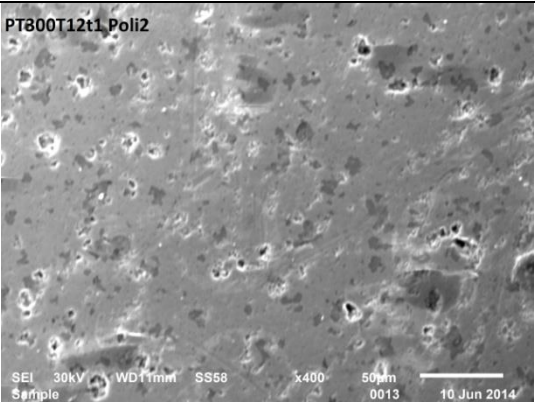
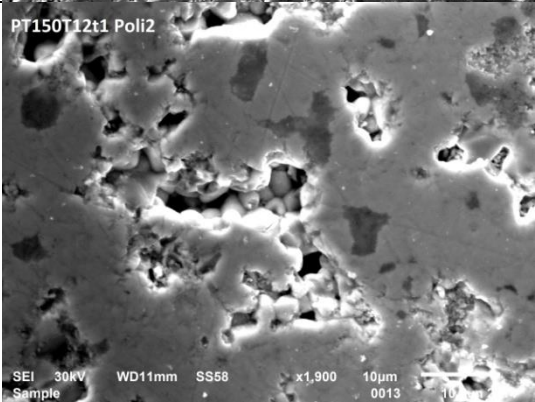
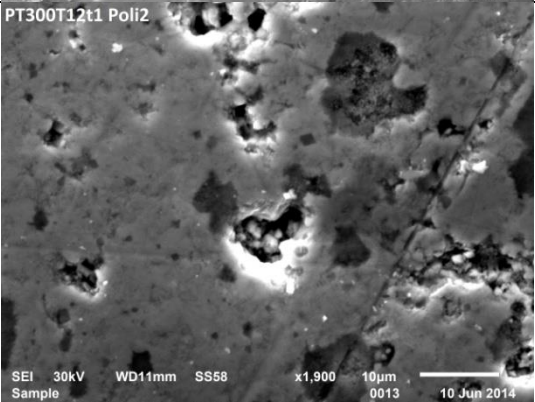
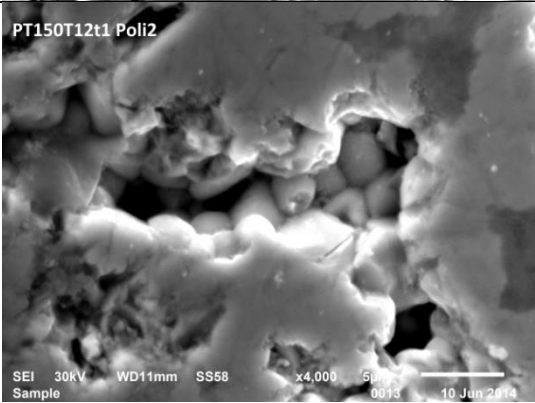
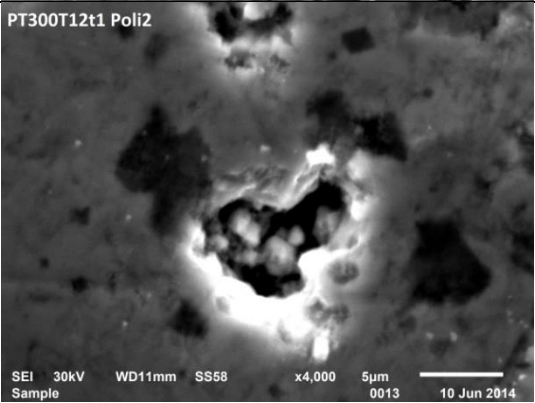
Grossissement/ pression(MPa)	P150T12t1	P300T12t1
1900		
4000		

Figure 51: Photos MEB des pastilles PT après un 1^{er} polissage.

Les grains de la surface perde ça forme et le papier abrasif laisse des traces sur la pastille.

4-3-3-Après 2^{eme} polissage:

Le deuxième polissage a été fait avec le papier abrasif calibrage 4000.

Echantillon / grossesment	P150T12t1	P300T12t1
400		
1900		
4000		

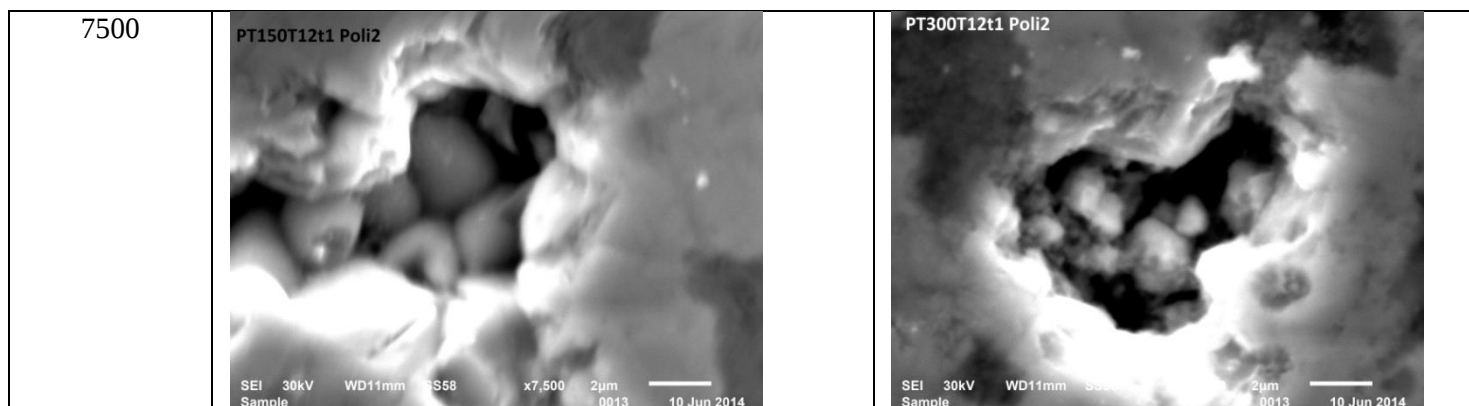


Figure 52: Photos MEB des pastilles PT après un 2^{ème} polissage.

Le nombre des pores dans les pastilles P150T12t1 est très important par rapport P300T12t1 ce qui confirme la valeur densité obtenue dans le cas du P150T12t1 qui était supérieure à celle du P300T12t1.

5-Les analyses DRX :

Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le 79 rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu\ K\alpha1} : 1.54056 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de PT est effectuée à l'ambiante.

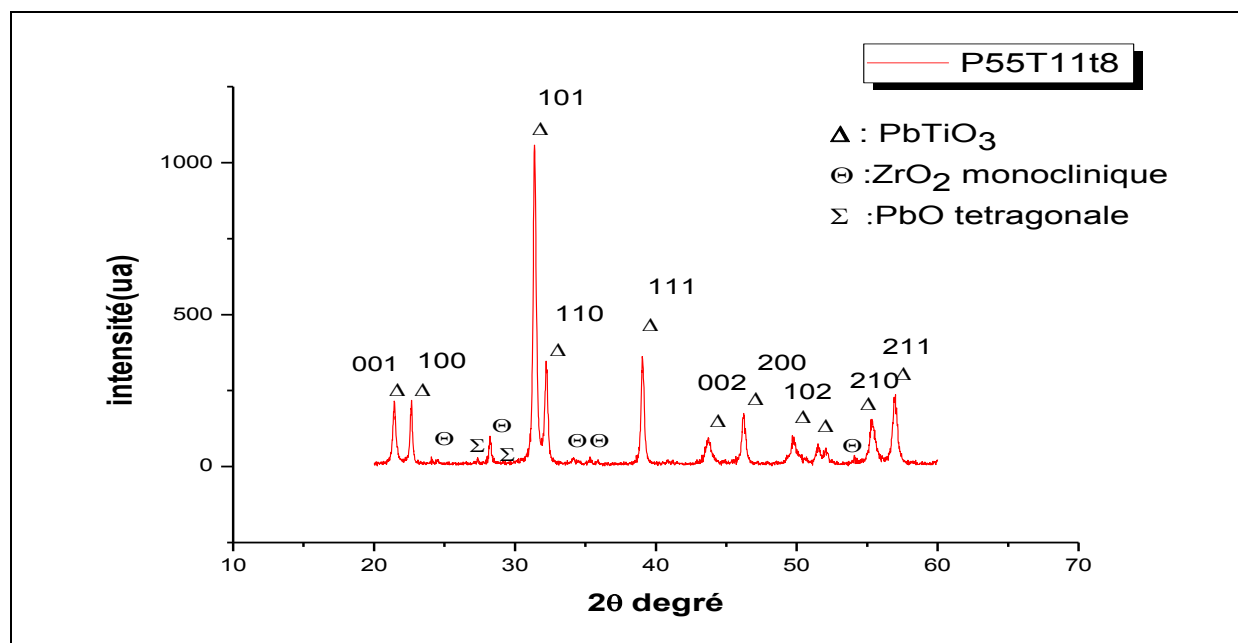


Figure 53 : Spectres DRX de l'échantillon P55T11t8 (PT pressé à 55Mpa, recuit à 1100°C pendant 8heures)

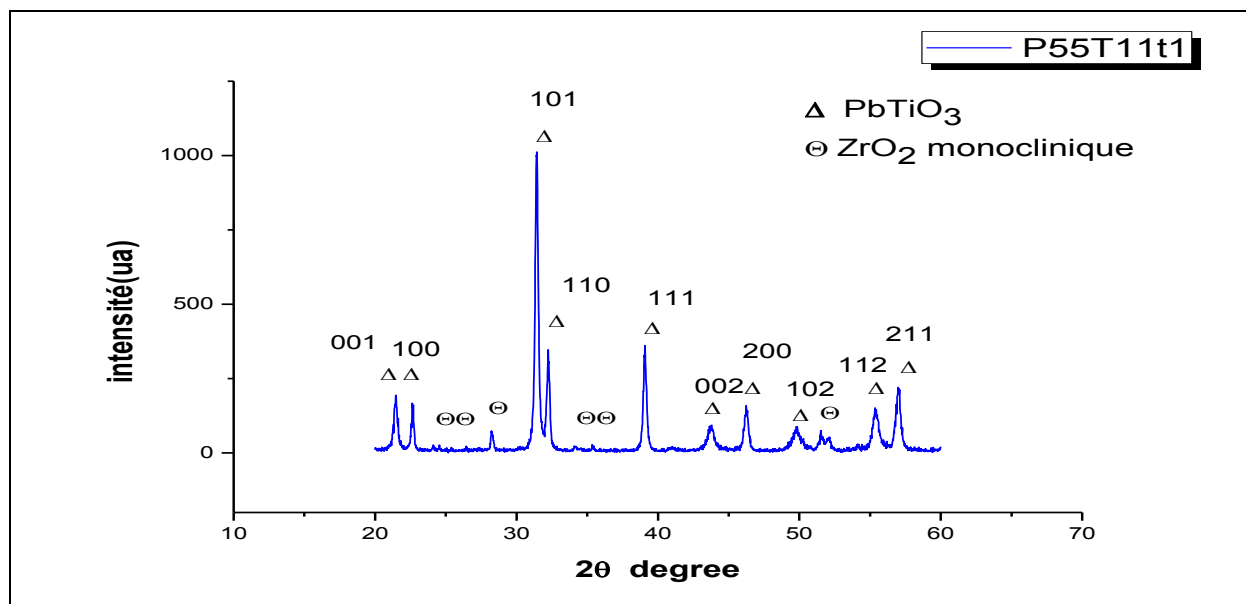


Figure 54 : Spectres DRX de l'échantillon P55T11t1 (PT pressé à 55Mpa, recuit à 1100°C pendant 1heure)

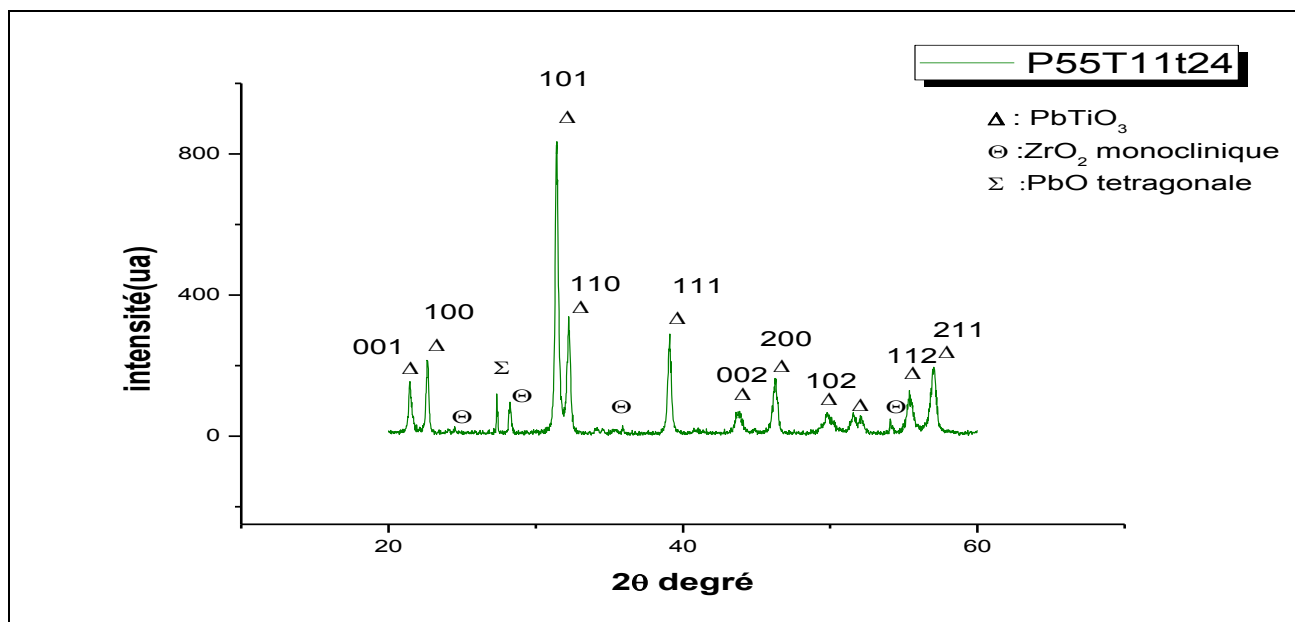


Figure 55 : Spectres DRX de l'échantillon P55T11t24 (PT pressé à 55Mpa, recuit à 1100°C pendant 24heures)

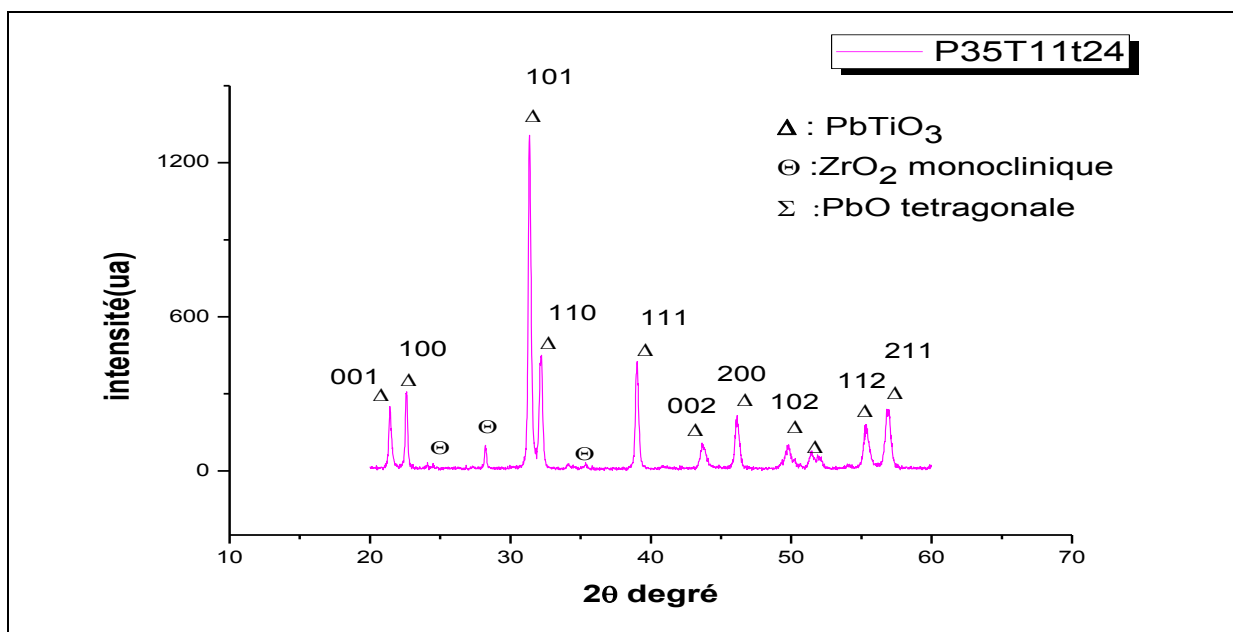


Figure 55 : Spectres DRX de l'échantillon P35T11t8 (PT pressé à 35Mpa, recuit à 1100°C pendant 24heures)

Nous remarquons l'absence de la phase PbO dans le spectre DRX de l'échantillon P35T11t24. Elle apparait nettement dans le spectre de l'échantillon P55T11t24. Nous attribuons ceci à l'effet seul de la pression. La température de frittage étant la même.

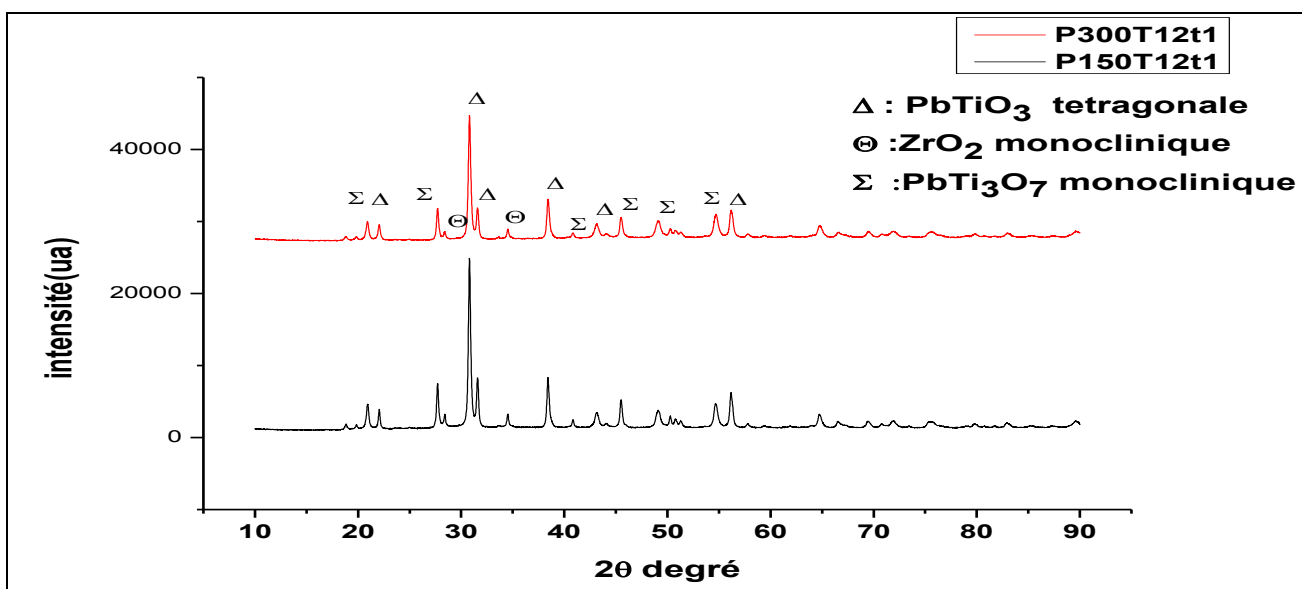


Figure 56 : Spectres DRX des échantillons P150T12t1et P300T12t1 (PT pressé à 150 et 300 Mpa, recuit à 1200°C pendant 1heure)

Les deux spectres P300T12t1 et P150T12t1 présentent qualitativement les mêmes raies. A l'exception de l'intensité de pic (101) de l'échantillon P150T12t1 qui est plus importante que celle de l'échantillon P300T12t1. Nous remarquons l'absence du pic correspondant au PbO dans les deux spectres.

5-1-Calcul de la taille des cristallites PbTiO_3 , ZrO_2 , PbO :

Pour déterminer la taille des cristallites, nous utilisons la formule de Scherrer :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III-2}$$

D : taille des cristallites ($\text{\AA}$)

K : constante de Scherrer considérée égale à 0.9.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

β : la largeur à mi hauteur de la raie diffractée à angle 2θ [rad].

1- PbTiO_3 :

Temps de frittage (h)	Taille des cristallites ($\text{\AA}$)
1	323.67
8	327.7
24	342.61

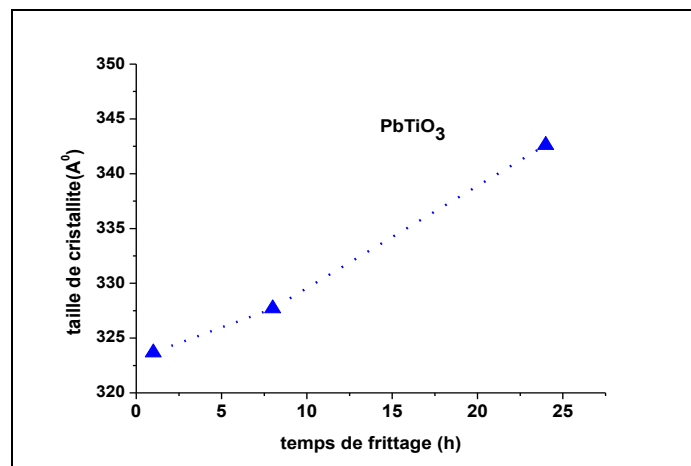


Tableau 4: Taille des cristallites de PT

figure 57 : évolution de la taille des cristallites de PT en fonction du temps de frittage

La figure 57 montre l'évolution de la taille des cristallines de PT en fonction du temps de frittage. Comme nous venons de le voir sur la figure 57. L'augmentation de la taille des cristallites est due à l'augmentation du temps de frittage.

2- ZrO₂ :

Temps de frittage t(h)	Taille des cristallite (Å ⁰)
1	461.1
8	425.8
24	387.5

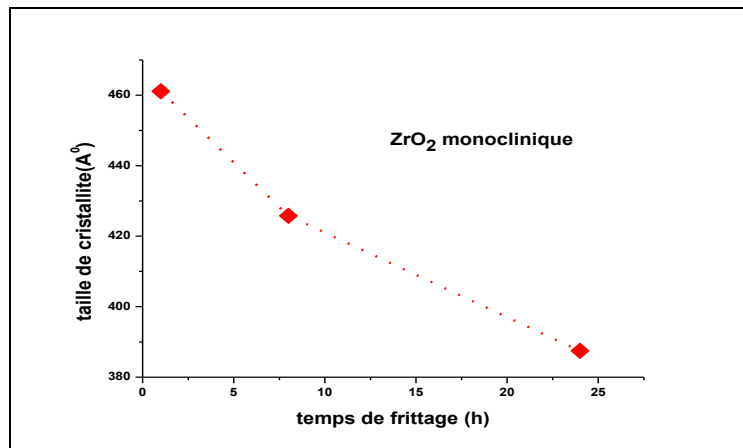


Tableau 5: Taille des cristallites de ZrO₂

figure 58 : Evolution de la taille des cristallites de ZrO₂ en fonction du temps de frittage.

La figure 58 présente la diminution de la taille des cristallines de ZrO₂ en fonction du temps de frittage. Nous attribuons cette diminution à la formation du PbZrO₃.

3-PbO :

Temps de frittage t(h)	Taille des cristallite (Å ⁰)
1	0
8	610.1
24	803.5

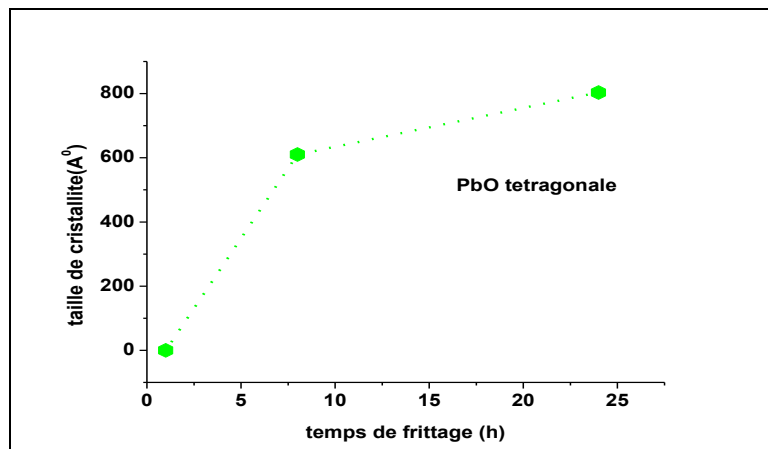


Tableau 6: Taille des cristallites de PbO

figure 59 : évolution de taille des cristallites de PbO en fonction de temps de frittage

La figure 59 montre l'évolution de la taille des cristallites PbO en fonction du temps de frittage. Nous remarquons une apparition des cristallites PbO dès que l'on commence le frittage. Leur taille augmente avec le temps. La durée de frittage a permis l'agglomération par nucléation des traces de PbO ségréguées aux joints de grains de notre céramique.

5-2-L'évolution de la taille et de la quantité de PbO en fonction de temps de frittage :

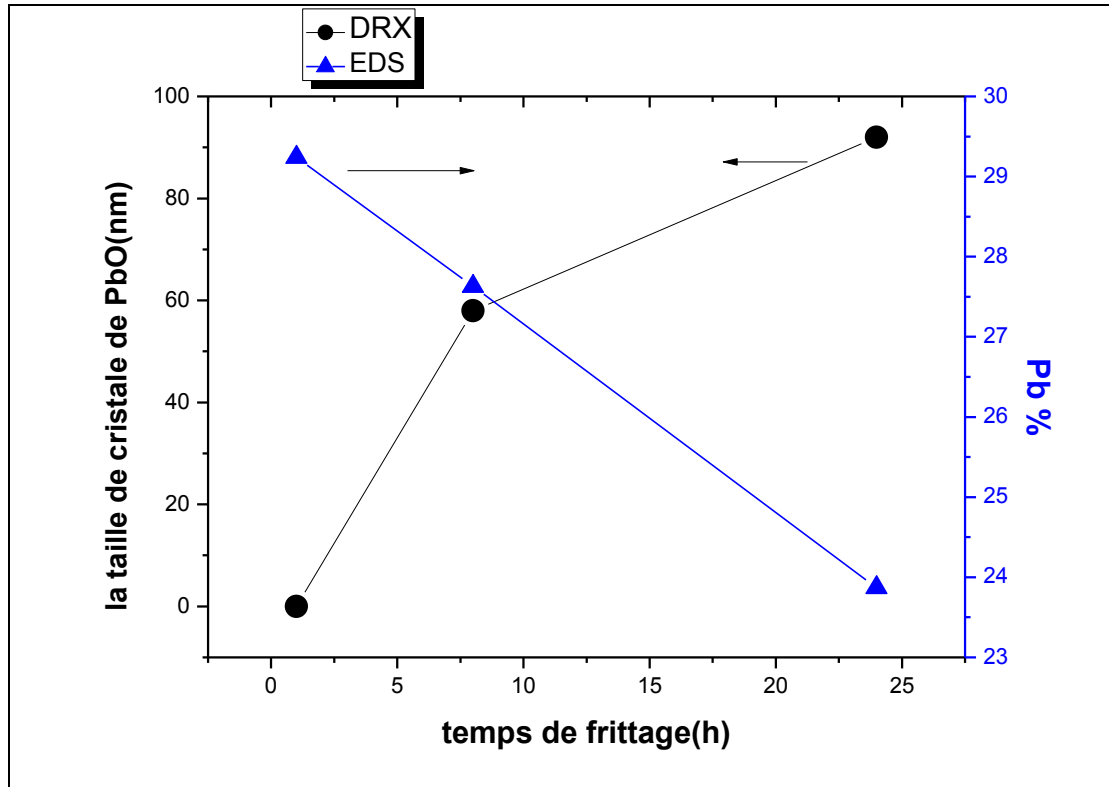


Figure 60: L'évolution simultanée de la taille et de la quantité de PbO en fonction de temps de frittage.

La figure 60 montre les résultats EDS et DRX des échantillons P55T11t1, P55T11t8 et P55T11t24 ayant été pressés à 55 MPa et frités à 1100°C puis recuits respectivement aux temps de 1h, 8h et 24h. Nous remarquons que le pourcentage % PbO dans les pastilles diminue en fonction du temps de frittage tandis que la taille des cristallites PbO augmente. Ceci est du probablement à la volatilité de PbO[1] qui débute dès que la température atteint 800 °C [1].

5-3- Evolution des paramètres de maille du PbTiO₃ (PT):

5-3-1- Evolution des paramètres de maille en fonction du temps de frittage :

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence du temps de frittage (1h, 8h et 24 h) sur l'échantillon pressé à 55MPa et fritté à 1100° C . De la structure tétragonale, nous avons calculé les paramètres de maille à l'aide de l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{[h^2 + k^2 + l^2 (a^2/c^2)]^{1/2}} \quad \text{III-3}$$

Ou:

$$d_{hkl} = d \text{ (dans la loi de Bragg } \lambda n = 2d \sin \theta \text{) , } n=1 \text{ et } \lambda = 1.54 \text{ \AA. [1]}$$

La figure 61 montre l'évolution des paramètres de maille (a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction du temps de frittage de l'échantillon **P55T11** fritté aux temps 1h, 8h et 24h.

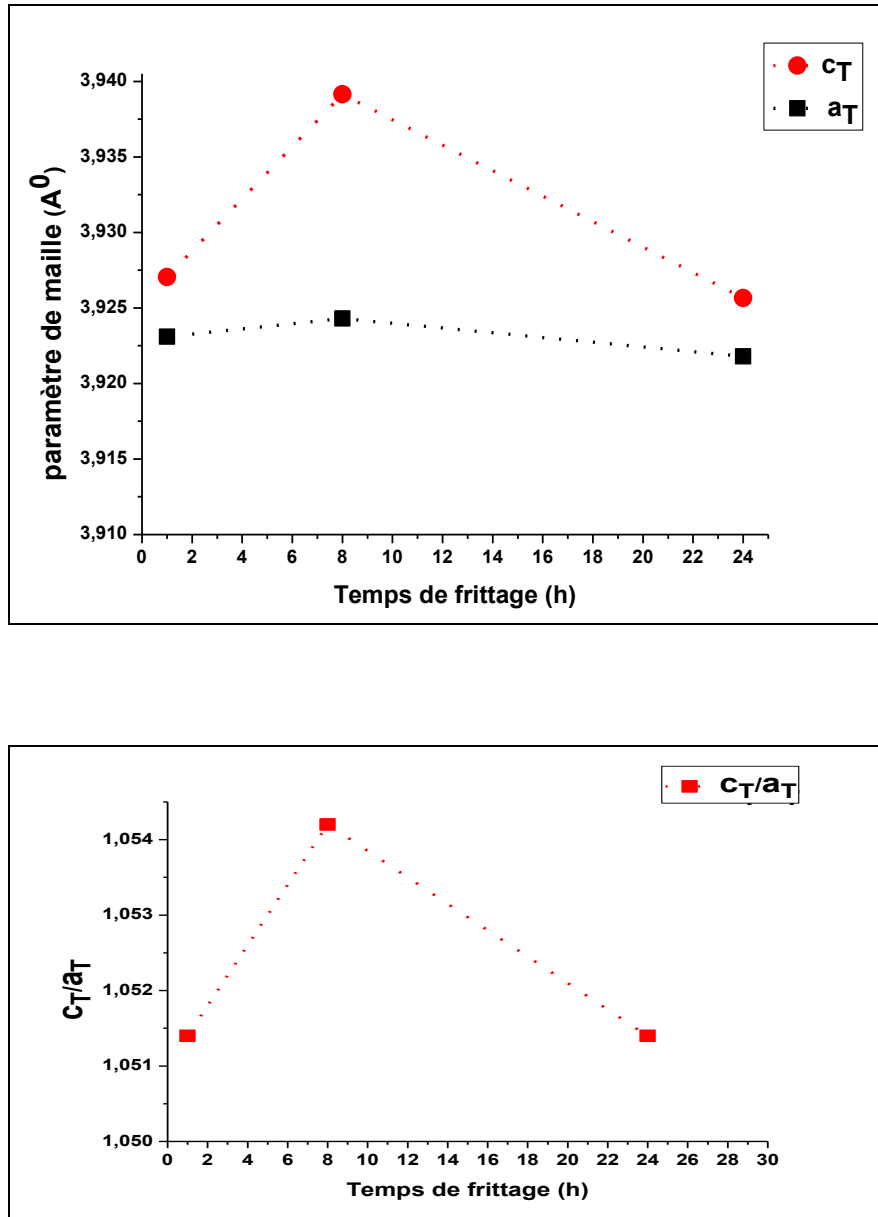


Figure 61 : Evolution des paramètres de maille (a_T et c_T) et de distorsion (c_T/a_T) de l'échantillon **P55T11** fritté aux temps 1h, 8h et 24h.

Nous remarquons bien que les valeurs des paramètres de maille a_T et c_T varient légèrement environ 0.003% et reste presque le même lorsqu'on passe du temps de frittage de 1h à 24 h.

La variation minimale d'environ 0.002% du rapport de distorsion c_T/a_T entre les temps de frittage (1h, 8h et 24h) rend la structure de la maille $PbTiO_3$ très stable.

5-3-2- Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression :

Nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de $PbTiO_3$ en fonction de la pression de pastillage des échantillons représentés ci-dessus (Tableau 7):

Nom des échantillons	Température de frittage (°C)	Temps de frittage (heures)	Pression de pastillage (MPa)
P35T11t24	1100	24	35
P55T11t24	1100	24	55
P150T12t1	1200	1	150
P300T12t1	1200	1	300

Tableau 7 : Paramètres de frittage et de pastillage des pastilles PT.

Nous constatons que pour deux séries d'échantillons recuits à 1100°C/24h et 1200°C/1h les paramètres de mailles a et c sont très sensibles à la variation de la pression de pastillage. La distorsion de la structure pérovskite c_T/a_T diminue lorsque la pression de pastillage augmente.

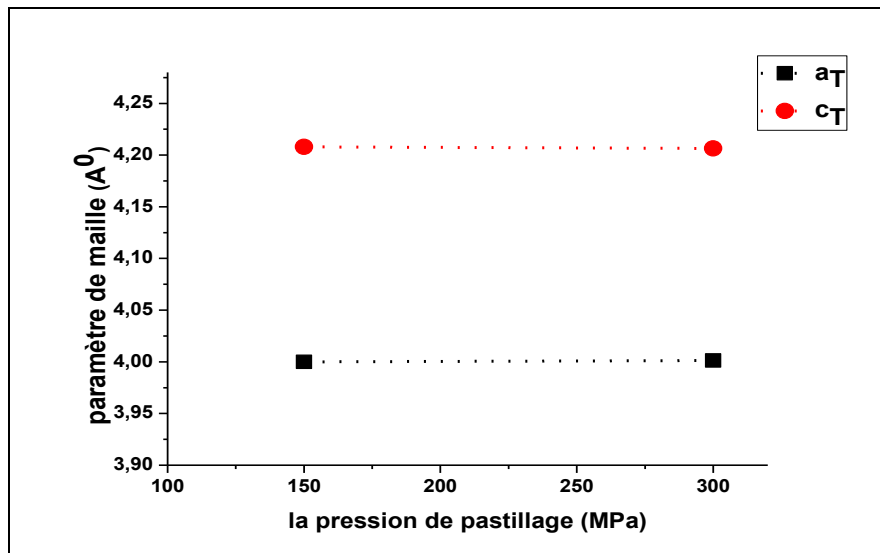


Figure 62 : Evolution des paramètres de maille a_T et c_T des échantillons P150T12t1 et P300T12t1 en fonction de la pression de pastillage.

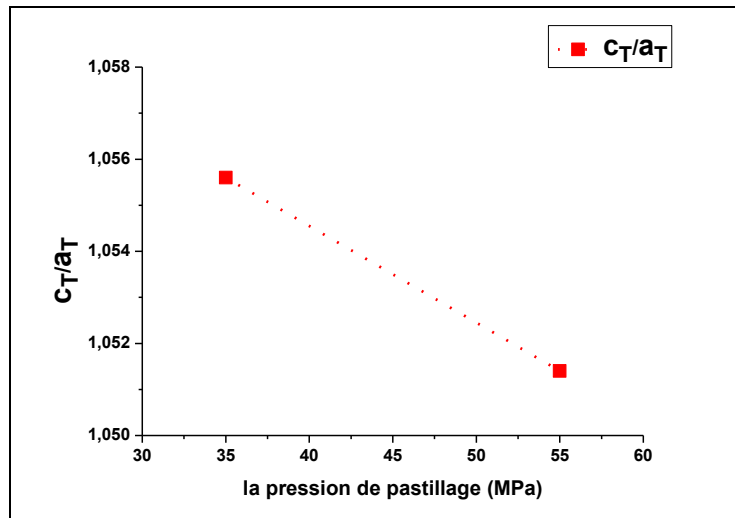


Figure 63 : Evolution du paramètre de distorsion de maille c_T/a_T des échantillons P35T11t24 et P55T11t24 en fonction de la pression de pastillage.

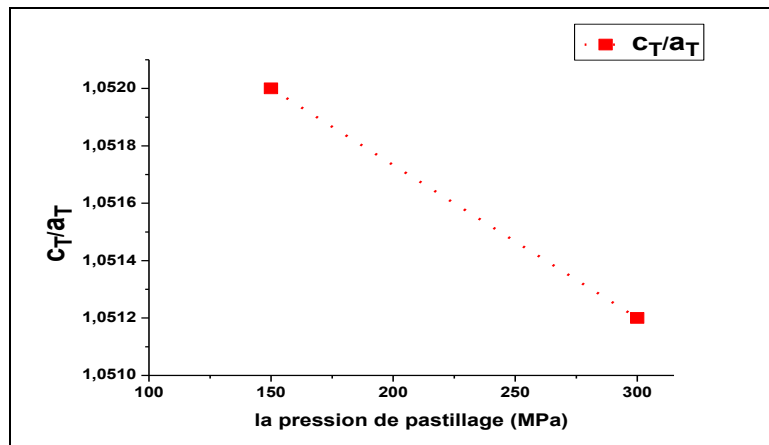


Figure 64 : Evolution du paramètre de distorsion de maille c_T/a_T des échantillons P150T12t1 et P300T12t1 en fonction de la pression de pastillage.

D'après ces résultats, nous avons remarqué que le facteur de tétragonalité dans le cas des basses pressions de pastillage est supérieur à celui obtenu à hautes pressions.

6- Caractérisations électriques :

6-1- La résistivité en fonction du temps de frittage :

La figure 65 donne l'effet du temps de frittage sur la variation de la résistivité pour les échantillons pressés à 35 et 55 MPa et frittés à 1100°C. Ces courbes montrent une augmentation de la résistivité en fonction du temps de frittage de 1 h à 8 h, puis elle diminue quand le temps de frittage est de 24 h (Figure 65).

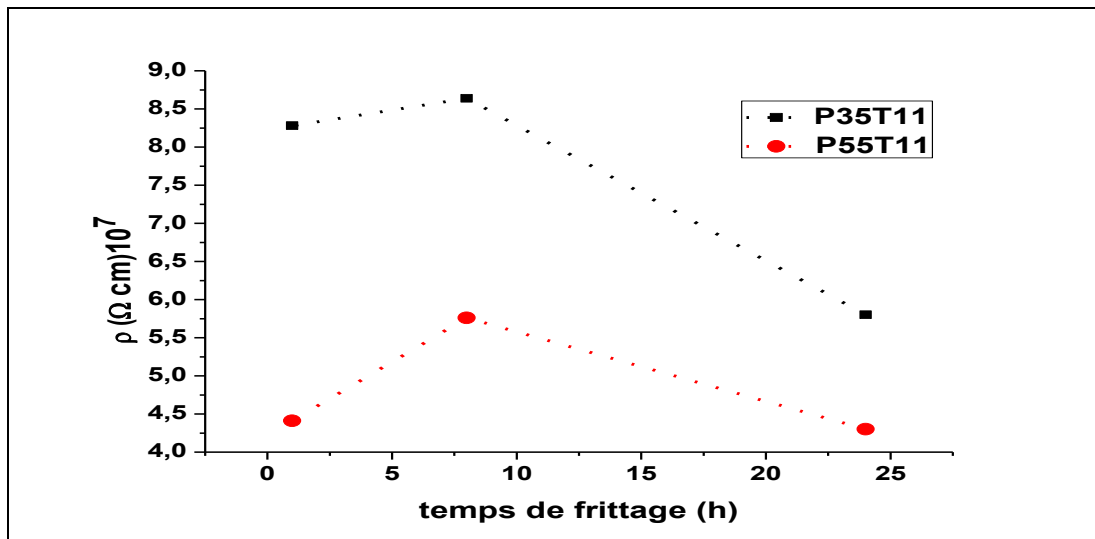


Figure 65: la Variation de la résistivité en fonction de temps de frittage 1, 8 et 24h Pour les échantillons P35T11 et P55T11.

6-2-La résistivité en fonction de la température :

La figure 66 montre la variation de la résistivité en fonction de la température pour les échantillons frittés aux températures 1100 et 1200°C et pressés aux pressions de 35, 55 et 150 MPa.

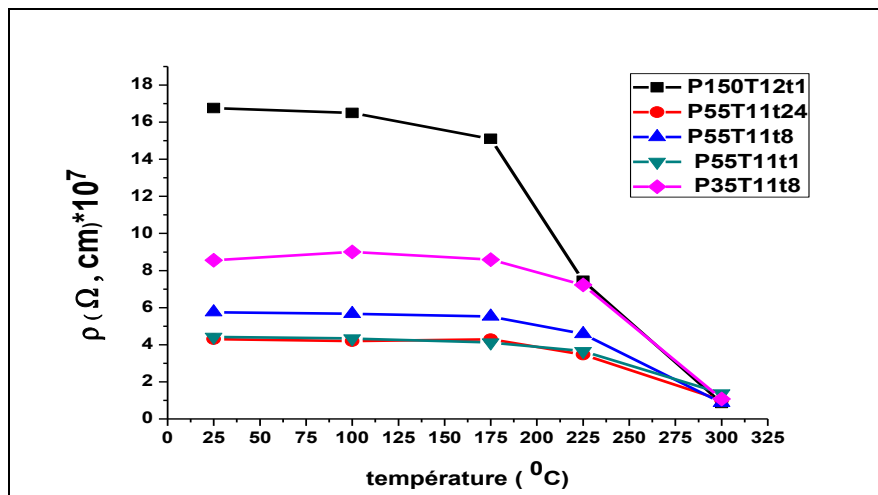


Figure 66 : la Variation de la résistivité en fonction de la température de mesure des échantillons P35T11t8, P55T11t1, P55T11t8, P55T11t24 et P150T12t1.

Sur les courbes $\rho = f(T)$, nous constatons que la résistivité de nos échantillons PT est presque constante dans la gamme de température de mesure allant de 25 à 175°C. A partir de 175°C, elle commence à diminuer légèrement jusqu'à 225°C. Une forte diminution est observée entre 225 et 300°C. La forte dépendance de la résistivité électrique avec la température de mesure peut être expliquée comme suit: la conductivité électrique du diélectrique peut être soit ionique ou électronique ou les deux. Conductivité ionique (σ) est simplement due à la migration des ions positifs ou négatifs et il change avec la température selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp (- E_a / K_B T)$$

III-4

Où :

E_a : l'énergie d'activation,

K_B : constante de Boltzmann

T : la température absolue.

D'après l'équation, on peut voir que la conductivité électrique augmente en d'autres termes, la résistivité électrique diminue lorsque la température augmente. Conductivité électronique à diélectrique résulte de la modification de la théorie quantique de la bande d'énergie, dans laquelle, à température donnée, les électrons vont être excités thermiquement pour passer dans la bande de conduction, et il en résulte une diminution de la résistance électrique.

Nous avons remarqué que la résistivité de l'échantillon P150T12T1 est la plus grande mais à la température 300°C la résistivité de tous les échantillons reste la même.

7- Analyse d'impédance:

L'objectif de cette mesure d'impédance c'est de mesurer la fréquence de résonance des pastilles polarisées. Nous avons étalonné l'analyseur avec un résonateur de quartz qui a une fréquence de résonance donnée par le constructeur.

7-1-Coefficient de réflexion (S_{11}) du résonateur :

Nous avons estimé la fréquence de résonance entre 100 KHz à 100 MHz (la vitesse de son dans PZT 4000 ms⁻¹). La figure 67 donne le coefficient de réflexion S_{11} de nos résonateurs.

Nous avons trouvé que les valeurs des fréquences de résonance de nos résonateurs se situent entre 9 MHz à 19 MHz. La bande passante calculée à -10 dB est égale à 0,95 MHz.

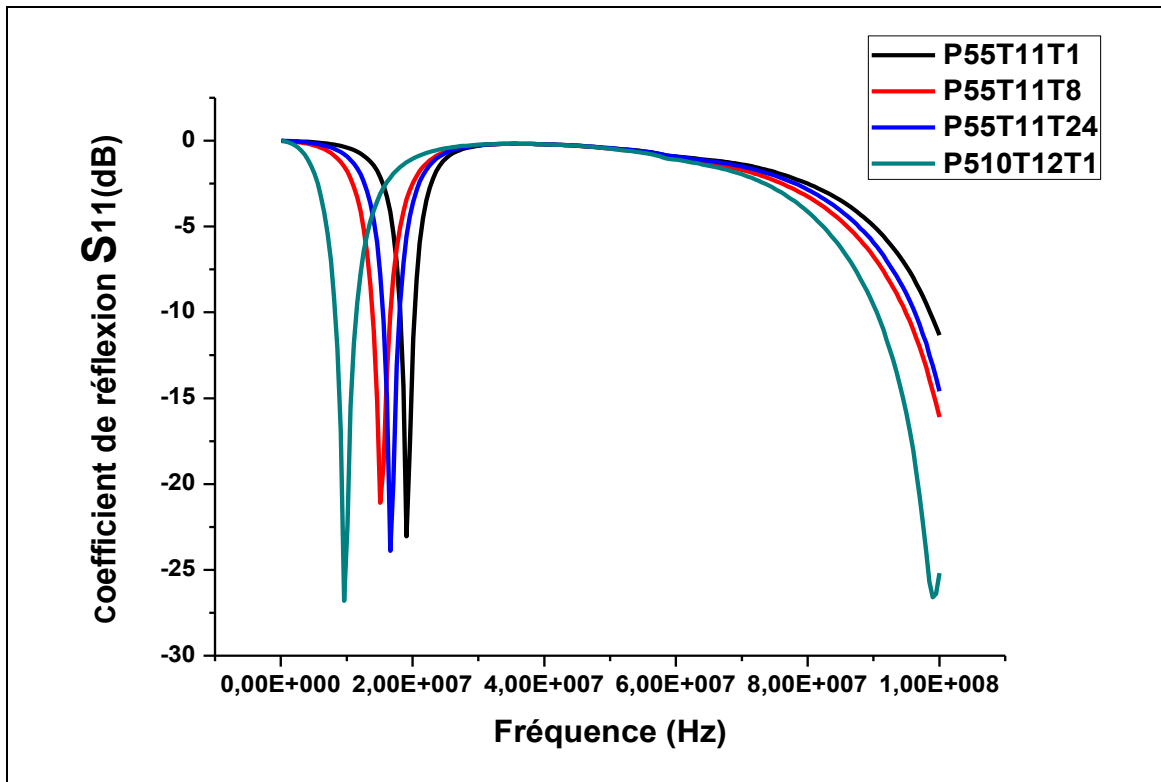


Figure 67 : Coefficient de réflexion (S_{11}) des résonateurs P55T11t1, P55T11t8, P55T11t24 et P150T12t1.

7-2-La fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur :

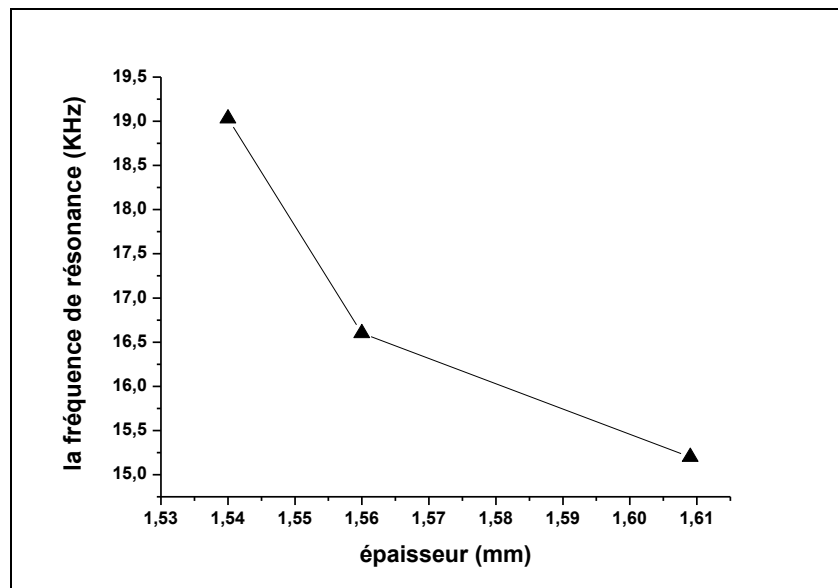


Figure 68 : Variation de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur du résonateur.

Nous avons remarqué que la fréquence de résonance varie inversement avec l'épaisseur de résonateur conformément à la relation théorique :

$$v = 2 e f_r \text{ donc } f_r = v/2e . [2] \quad \text{III-5}$$

Où :

v : La vitesse de son dans l'échantillon (m s^{-1})

e : l'épaisseur de résonateur (m)

f_r : la fréquence de résonance (Hz)

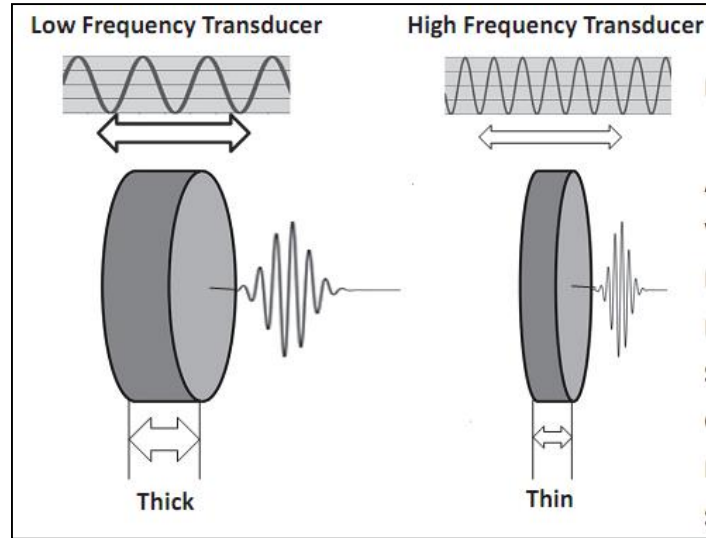


Figure 69 : Illustration de la relation entre l'épaisseur et la fréquence de résonance (F_r) [2].

7-3-La variation de l'impédance acoustique en fonction de la densité volumique de résonateur :

L'impédance acoustique Z est l'un des facteurs électromécaniques le plus important d'un résonateur [2] :

$$Z = v . \rho \quad \text{III-6}$$

Où :

Z : L'impédance acoustique

v : la vitesse de son dans l'échantillon (m s^{-1})

ρ : la densité volumique de l'échantillon (g cm^{-3})

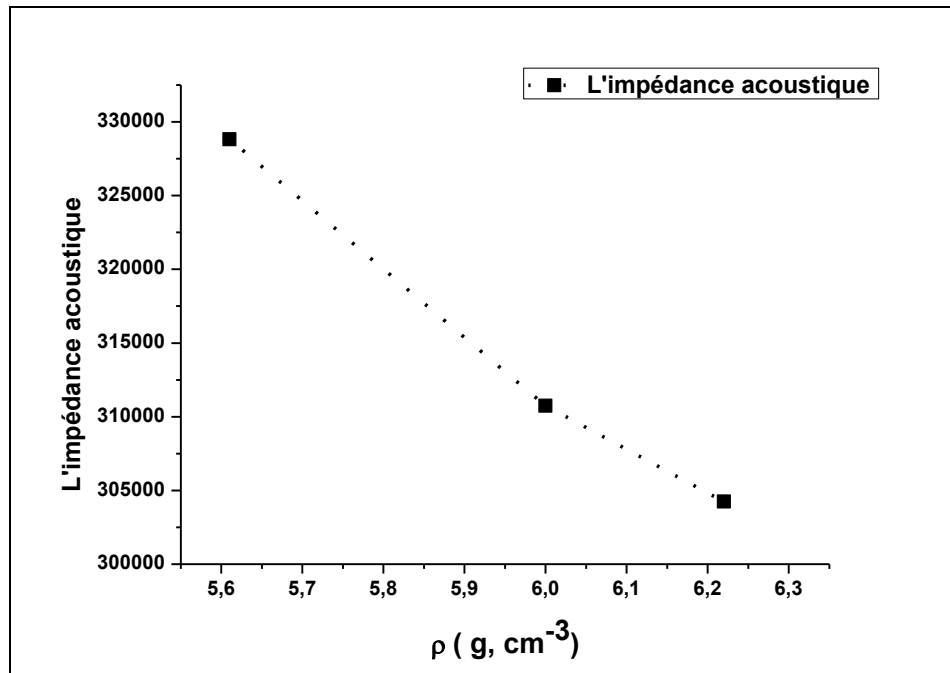


Figure 70 : La variation de l'impédance acoustique en fonction de la densité de résonateur.

Nous remarquons que l'impédance acoustique varie inversement proportionnelle avec la densité volumique de résonateur, parce que quand l'échantillon est dense il contient moins de pores qui atténue la vibration et par conséquent l'impédance acoustique diminue.

7-4-Facteur de qualité et pertes mécaniques :

Nous avons mesuré le facteur de qualité Q_0 ainsi que les pertes mécaniques à partir des graphes **S11** et **S21** :

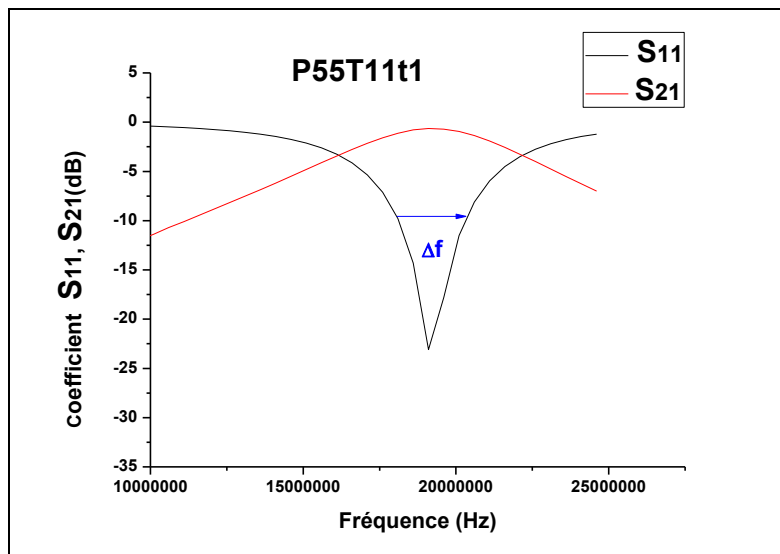


Figure 71: les pertes mécaniques (courbe en rouge).

Les mesures sont reportées dans le tableau 8 ci-dessus:

Echantillon	Δf (MHz)	F_r (MHz)	Q_0	Perte (dB)	e (mm)	P (g cm ⁻¹)
P150T12t1	3.2	9.26	0.33	-0.31	1.4	7.18
P55T11t1	2.1	19.03	0.11	-0.65	1.54	5.61
P55T11t8	2.7	15.2	0.17	-0.76	1.609	6.22
P55T11t24	2.4	16.6	0.14	-0.49	1.56	6.00

Tableau 8 : facteur de qualité et les pertes mécaniques.

8- Module de l'impédance en fonction de la fréquence avant et après la polarisation:

Nous avons mesuré le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'échantillon P150T12t1 avant et après sa polarisation.

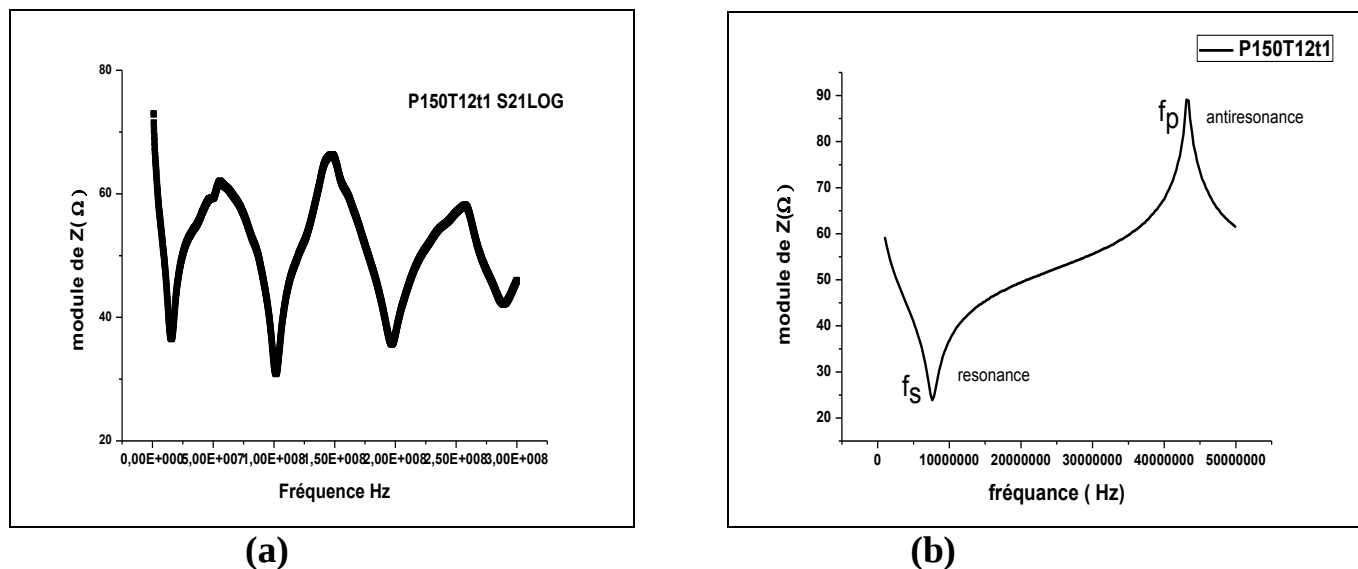


Figure 72 : Module de l'impédance en fonction de la fréquence :
(a) avant la polarisation et (b) après la polarisation.

Avant la polarisation de la céramique la courbe du module de l'impédance en fonction de la fréquence ne correspond pas à celle d'un résonateur piézoélectrique (c'est un condensateur) mais après la polarisation la courbe correspond bien à celle d'un résonateur avec une fréquence en série (résonance) $f_s = 7.6$ MHz et une fréquence en parallèle (antirésonance) $f_p = 43.2$ MHz.

Références:

12. M, M. élaboration et caractérisation des couche mince PZT. (USTOran, 2009). magister
5. HAMZA, A. élaboration,identification et caractérisation de la solution solide PZT. (Mentouri-Constantine, 2010).magister

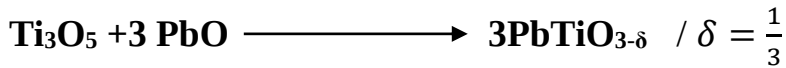
Chapitre IV

L'élaboration et la caractérisation de PbTiO_3 à partir de la poudre Ti_3O_5

1-Elaboration du PbTiO_3 à partir de PbO et Ti_3O_5 :

1-1-Le creuset blanc qui contient du SiO_2 (1^{ère} Série) :

a- Nous avons fabriqué une pastille de PbTiO_3 de diamètre $D = 20\text{mm}$ et d'épaisseurs $e = 3\text{mm}$ à partir des oxydes PbO et Ti_3O_5 de pureté (99.99% et 99.9% respectivement) selon l'équation chimique suivante :



$$M(\text{PbTiO}_{3-\delta}) = 297.7320 \text{ g.mol}^{-1}, \quad \rho(\text{PbTiO}_3) = 7.9 \text{ g cm}^{-3}, \quad M(\text{PbTiO}_3) = 303.0652 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Donc } \rho(\text{PbTiO}_{3-\delta}) = \frac{M(\text{PbTiO}_{3-\delta})}{M(\text{PbTiO}_3)} \rho(\text{PbTiO}_3) = 7.7609 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{Le volume d'une pastille } V = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot e = 0.942 \text{ cm}^3$$

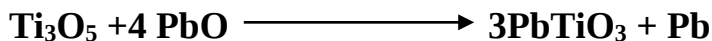
$$\text{Donc la masse de la pastille } m(3\text{PbTiO}_{3-\delta}) = \rho \cdot V = 7.3108 \text{ g}$$

D'après l'équation chimique, la quantité de chaque produit dont nous avons besoin est :

$$m(\text{PbO}) = \frac{3M(\text{PbO})}{3M(\text{PbTiO}_{3-\delta})} \cdot m(3\text{PbTiO}_{3-\delta}) = 5.4805 \text{ g}.$$

$$m(\text{Ti}_3\text{O}_5) = \frac{M(\text{Ti}_3\text{O}_5)}{3M(\text{PbTiO}_{3-\delta})} \cdot m(3\text{PbTiO}_{3-\delta}) = 1.8301 \text{ g}.$$

b- Nous avons également fabriqué une pastille de PbTiO_3 de diamètre $D = 20\text{mm}$ et d'épaisseurs $e = 3\text{mm}$ à partir des oxydes PbO et Ti_3O_5 de pureté (99.99% et 99.9% respectivement) selon l'équation chimique suivante :



$$\rho(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = \rho(\text{Pb}) \cdot \frac{M(\text{Pb})}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} + \rho(\text{Pt}) \cdot \frac{3M(\text{Pt})}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} = 8.53 \text{ g cm}^{-3}.$$

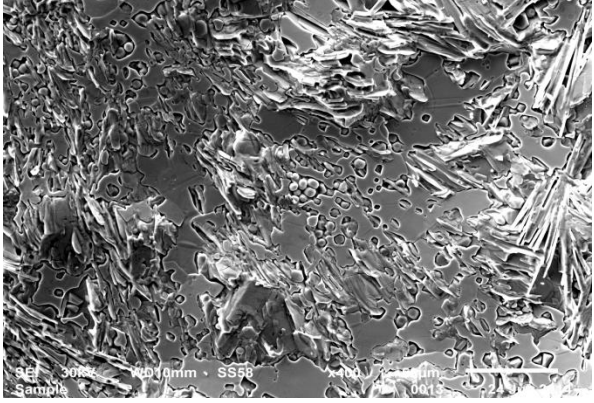
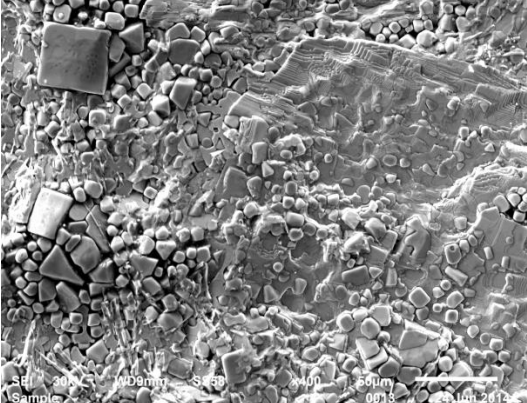
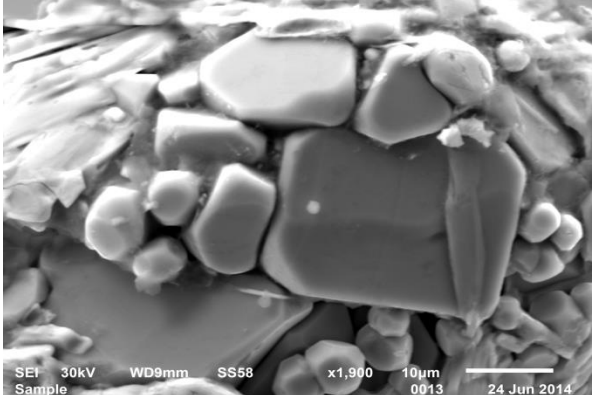
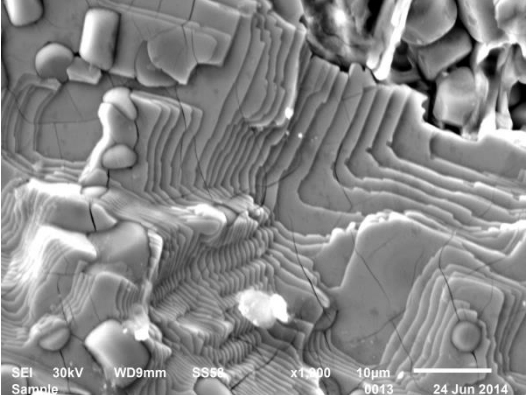
$$\text{Donc la masse de la pastille } m(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = \rho \cdot V = 8.0352 \text{ g}.$$

$$m(\text{PbO}) = \frac{4M(\text{PbO})}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} \cdot m(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = 6.3350 \text{ g}.$$

$$m(\text{Ti}_3\text{O}_5) = \frac{M(\text{Ti}_3\text{O}_5)}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} \cdot m(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = 1.5865 \text{ g}.$$

	Pt+Pb1	Pt-d1
Pesage	m (PbO) = 6.3350g. m(Ti ₃ O ₅) = 1.5865g	m (PbO) = 5.4805 g m(Ti ₃ O ₅) = 1.8301 g
Mélangeage	Avec 30 ml de méthanol dans un bécher en verre - plaque chauffante 80 °C /24h avec agitateur	Avec 30 ml de méthanol dans un bécher en verre - plaque chauffante 80 °C /24h avec agitateur
Pastillage	100 MPa	100 MPa
Calcination	600 °C /6h	600 °C /6h
Broyage	20 min avec un mortier	20 min avec un mortier
Pastillage	100 MPa	100 MPa
calcination	850 °C /6h	850 °C /6h

1-1-1-Photos MEB de la « 1^{ère} Série » :

Echantillon / grossissement	PT+Pb1	PT-d1
400		
1900		

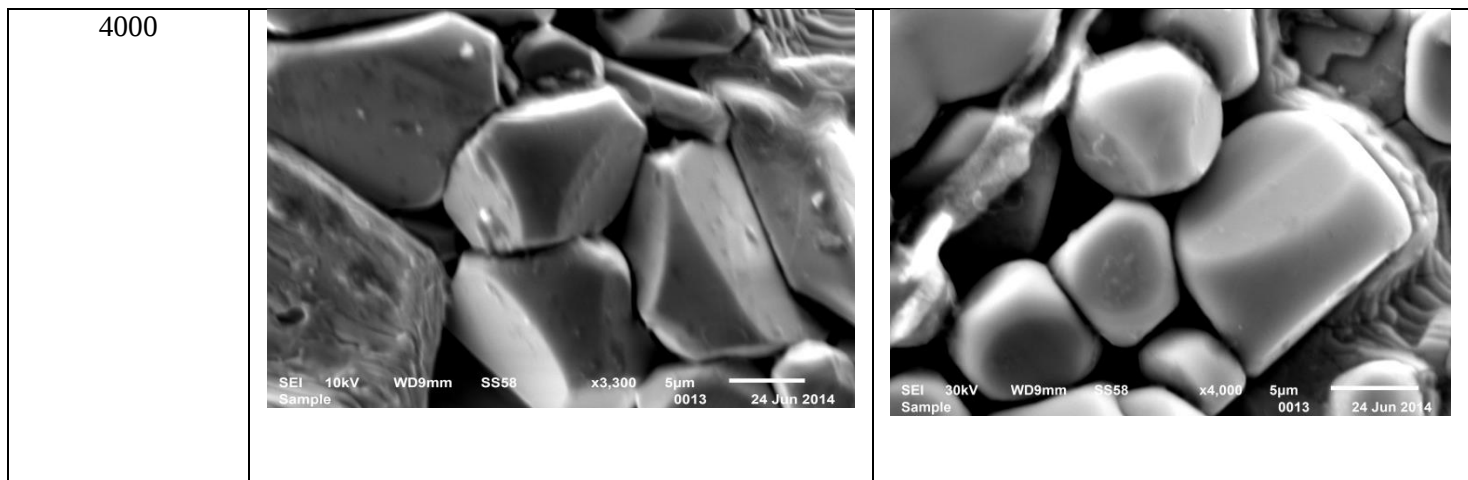


Figure 73 : Photos MEB la « 1^{ère} Série ».

Nous remarquons que les grains de PbTi_3O_7 sont très bien définis et de tailles différentes. Ils présentent une phase « pyrochlore » d'après les analyses DRX qui est identifiable par leur forme pyramidale.

1-1-2-analyse DRX 1^{er} série:

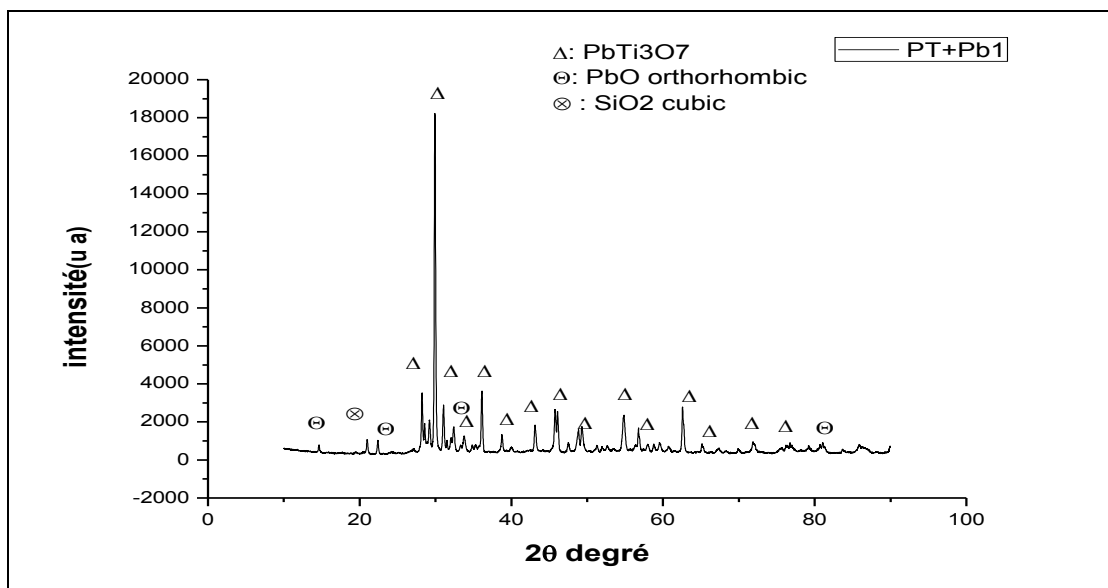


Figure 74: Spectres DRX de l'échantillon PT+Pb1.

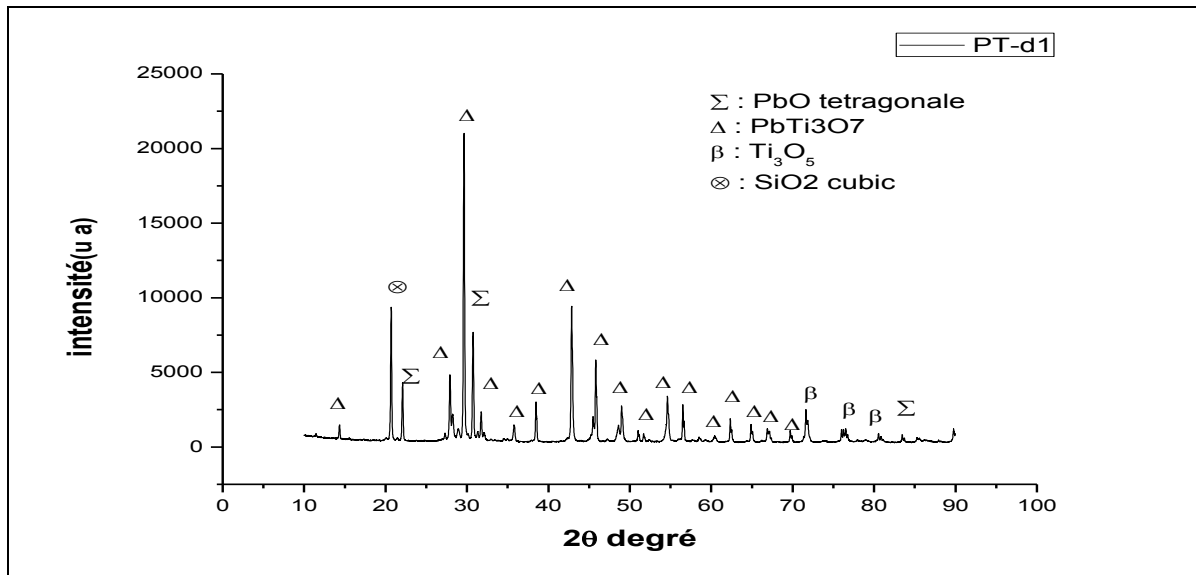
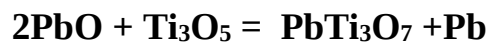


Figure 75: Spectres DRX de l'échantillon PT-d1.

La phase principale obtenue est PbTi_3O_7 , elle est formée selon l'équation chimique suivante :

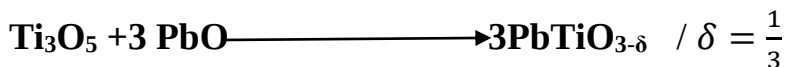


Elle contient une couche de SiO_2 qui recouvre la pastille (c'est un inter diffusion de creuset vers la pastille)

1-2-Le creuset de l'alumine :

A cause de la diffusion de SiO_2 à la température de 850°C dans le premier creuset, nous avons utilisé un autre creuset en alumine cette fois-ci.

a- Nous avons également fabriqué une pastille de PbTiO_3 de diamètre $D = 11\text{mm}$ et d'épaisseur $e = 3\text{mm}$ à partir des oxydes PbO et Ti_3O_5 de pureté (99.99% et 99.9% respectivement) selon l'équation chimique suivante :



$$M(\text{PbTiO}_{3-\delta}) = 297.7320 \text{ g.mol}^{-1}, \quad \rho(\text{PbTiO}_3) = 7.9 \text{ g cm}^{-3}, \quad M(\text{PbTiO}_3) = 303.0652 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Donc } \rho(\text{PbTiO}_{3-\delta}) = \frac{M(\text{PbTiO}_{3-\delta})}{M(\text{PbTiO}_3)} \rho(\text{PbTiO}_3) = 7.7609 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{Le volume d'une pastille } V = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot e = 0.2849 \text{ cm}^3$$

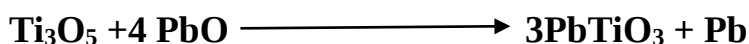
$$\text{Donc la masse de la pastille } m(3\text{PbTiO}_{3-\delta}) = \rho \cdot V = 2.211 \text{ g}$$

D'après l'équation chimique, la quantité utile de chaque produit réactif est :

$$m(\text{PbO}) = \frac{3M(\text{PbO})}{3M(\text{PbTiO}_3) - \delta} \cdot m(\text{PbTiO}_{3-\delta}) = 1.6578 \text{ g}.$$

$$m(\text{Ti}_3\text{O}_5) = \frac{M(\text{Ti}_3\text{O}_5)}{3M(\text{PbTiO}_{3-\delta})} \cdot m(\text{PbTiO}_{3-\delta}) = 0.5536 \text{ g}.$$

b- Nous avons encore fabriqué une pastille de PbTiO_3 de diamètre $D = 11\text{mm}$ et d'épaisseur $e = 3\text{mm}$ à partir des oxydes PbO et Ti_3O_5 de pureté (99.99% et 99.9% respectivement) selon l'équation chimique suivante :



$$\rho(\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = \rho(\text{Pb}) \cdot \frac{M(\text{Pb})}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} + \rho(\text{Pt}) \cdot \frac{3M(\text{Pt})}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} = 8.53 \text{ g cm}^{-3}.$$

Donc la masse de la pastille $m(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = \rho \cdot V = 2.4302 \text{ g}$.

$$m(\text{PbO}) = \frac{4M(\text{PbO})}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} \cdot m(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = 1.9434\text{g}.$$

$$m(\text{Ti}_3\text{O}_5) = \frac{M(\text{Ti}_3\text{O}_5)}{3M(\text{Pt}) + M(\text{Pb})} \cdot m(3\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}) = 0.4867\text{g}.$$

	Pt+Pb2	Pt-d2
Pesage	$m(\text{PbO}) = 1.9434\text{g}.$ $m(\text{Ti}_3\text{O}_5) = 0.4867\text{g}.$	$m(\text{PbO}) = 1.6578 \text{ g}$ $m(\text{Ti}_3\text{O}_5) = 0.5536 \text{ g g}$
Mélangeage	Quelque goutte de l'éthanol broyage à main dans un mortier pendant 10 min	Quelque goutte de l'éthanol broyage à main dans un mortier pendant 10 min
Pastillage	100 MPa	100 MPa
Calcination	600 °C /6h	600 °C /6h
Broyage	20 min avec un mortier	20 min avec un mortier
Pastillage	100 MPa	100 MPa
Calcination	850 °C /6h	850 °C /6h

1-2-1-Photos MEB de la « 2^{ème} Série »:

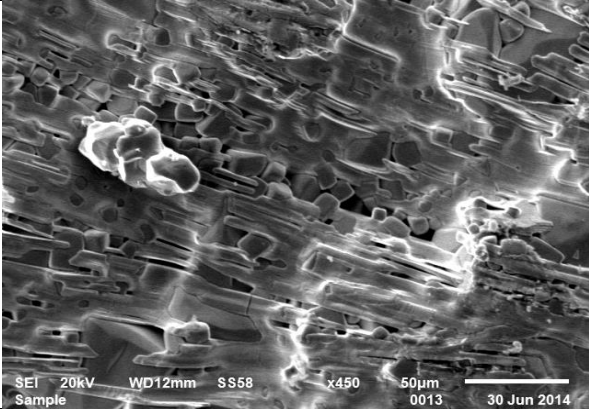
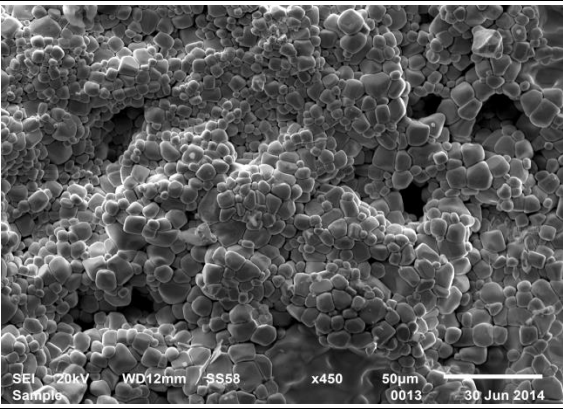
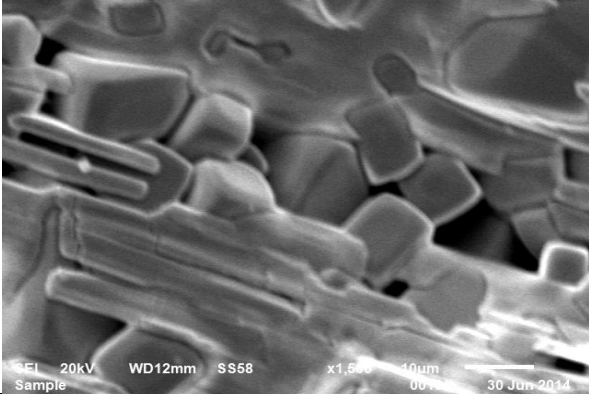
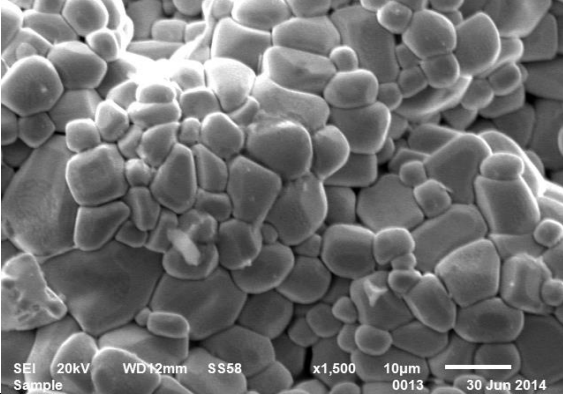
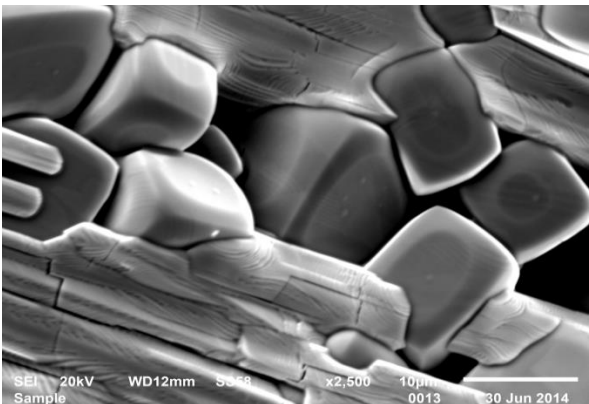
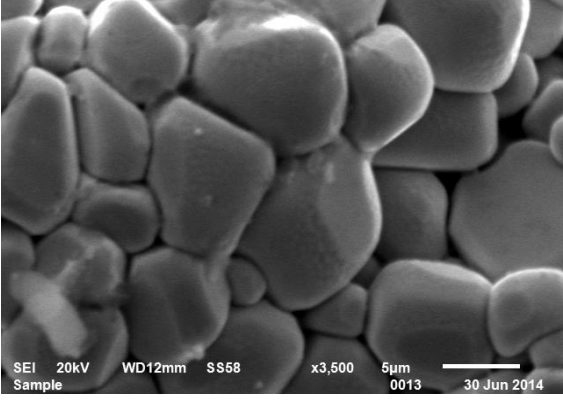
Echantillon / grossesment	PT+Pb2	PT-d2
450		
1500		
3000		

Figure 76 : Photos MEB de de la « 2^{ème} Série ».

Dans les MEB de la figure 76, les grains sont très gros et très compacts dans les deux échantillons, sauf qu’une couche recouvre les grains dans le cas de l’échantillon PT+Pb2 en raison de l’excès du PbO pendant la synthèse.

1-2-2-Analyse DRX des échantillons de la « 2^{ème} Série »:

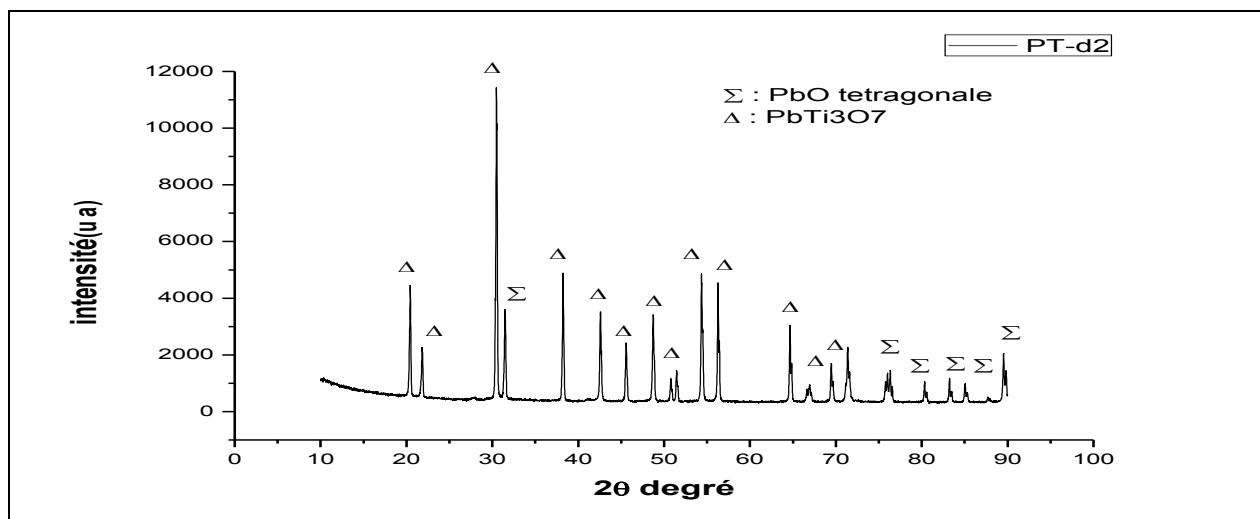


Figure 77: Spectres DRX de l'échantillon PT-d2.

À la température de calcination de 850°C, nous avons obtenu la phase PbTi₃O₇ comme l'indique le spectre DRX en accord avec les résultats obtenus par AYKAN KAMRAN [16]. Cette phase se forme quand il y a un excès d'oxyde de titane par apport à l'oxyde de plomb (voir le diagramme de la figure 78), et c'est évident car la taille des grains de Ti₃O₅ est plus importante elle contient en effet beaucoup plus de molécules [16, 17].

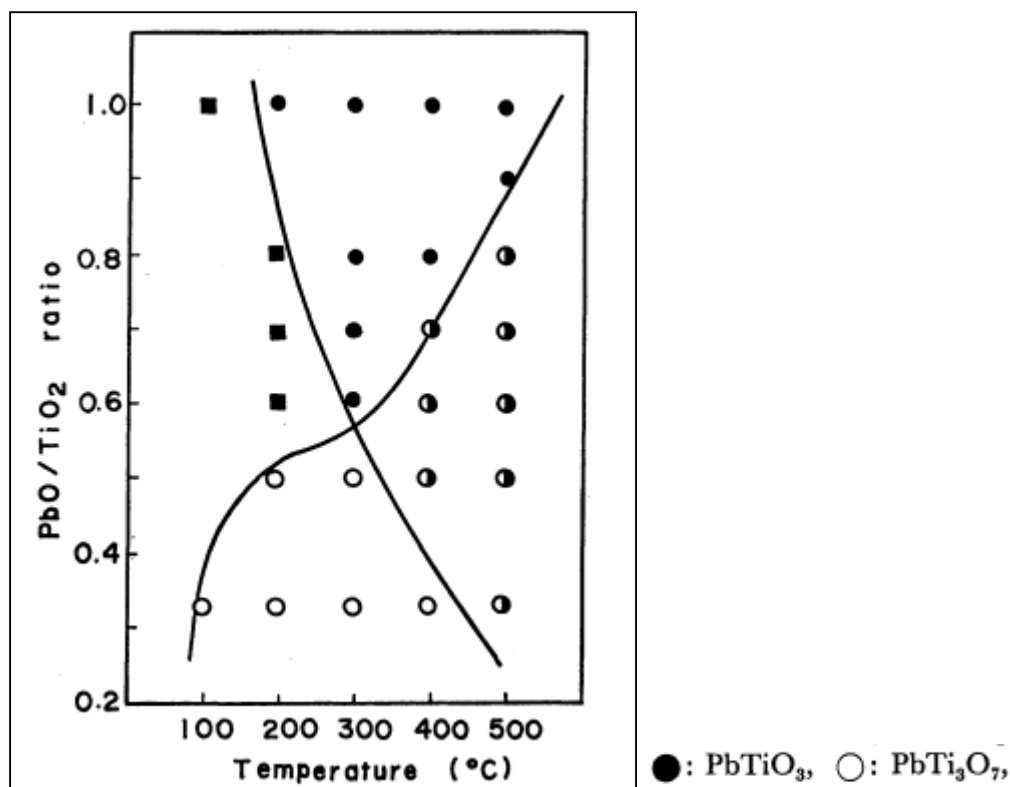


Figure 78 : La relation de phase dans la réaction entre PbO et TiO₂ [16].

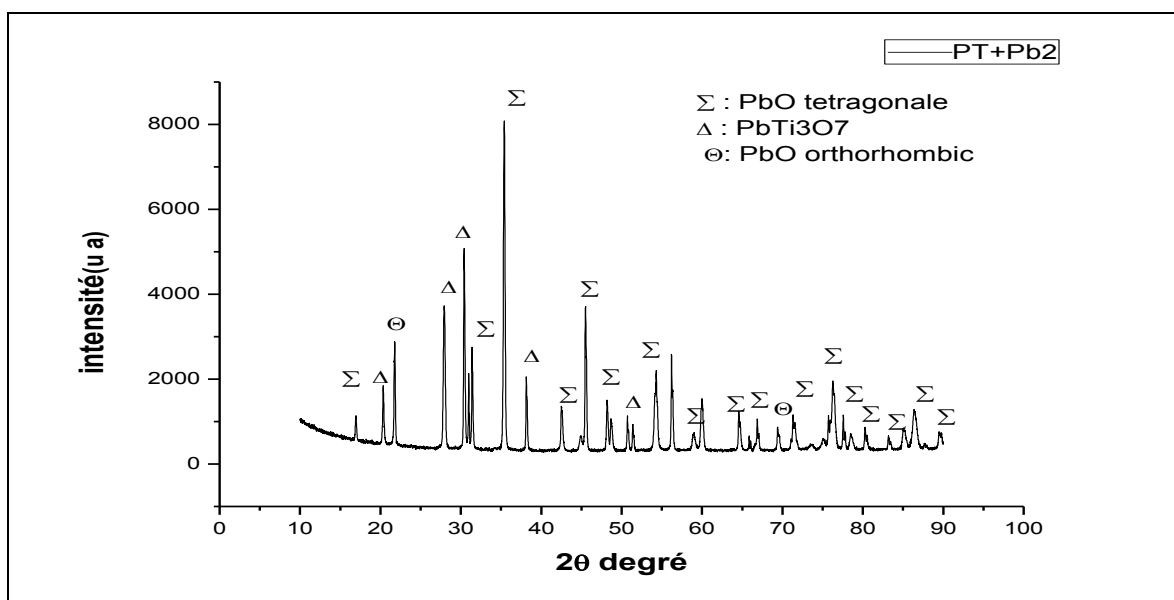


Figure 79: Spectres DRX de l'échantillon PT+Pd2.

Dans ce spectre, nous remarquons que la phase principale est le PbO, parce que nous avons ajouté un excès de PbO (1 mol de plus) aux réactifs de départ.

1-3-Calcination de PT+Pb3 et PT-d3 à 1000 C⁰ :

	PT+Pb3	PT-d3
Broyage	20 min avec un mortier	20 min avec un mortier
Pastillage	100 MPa	100 MPa
Calcination	1000 ⁰ C /6h	1000 ⁰ C /6h
La taille des cristallites (Å)	285.09	393.81

Tableau 9 : Calcination à 1000°C.

1-3-1-Analyse EDS de la « 3^{ème} Série » :

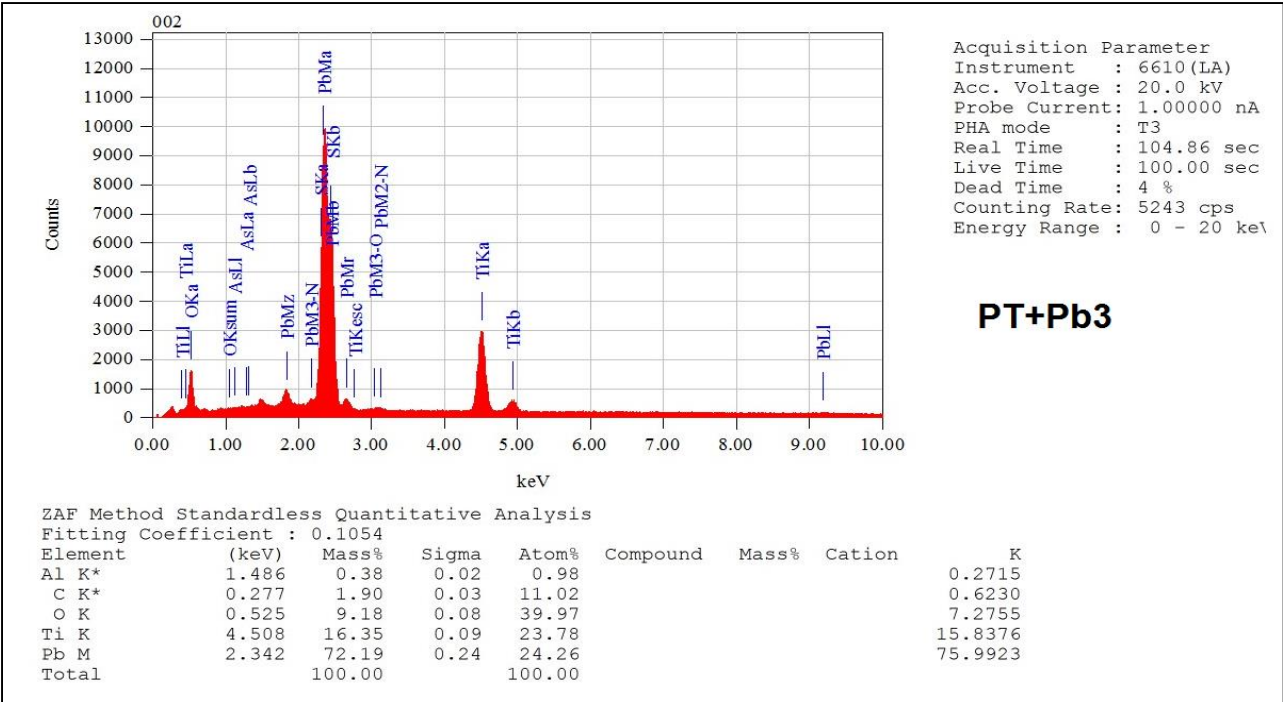


Figure 80 : analyse EDS de PT+Pb3.

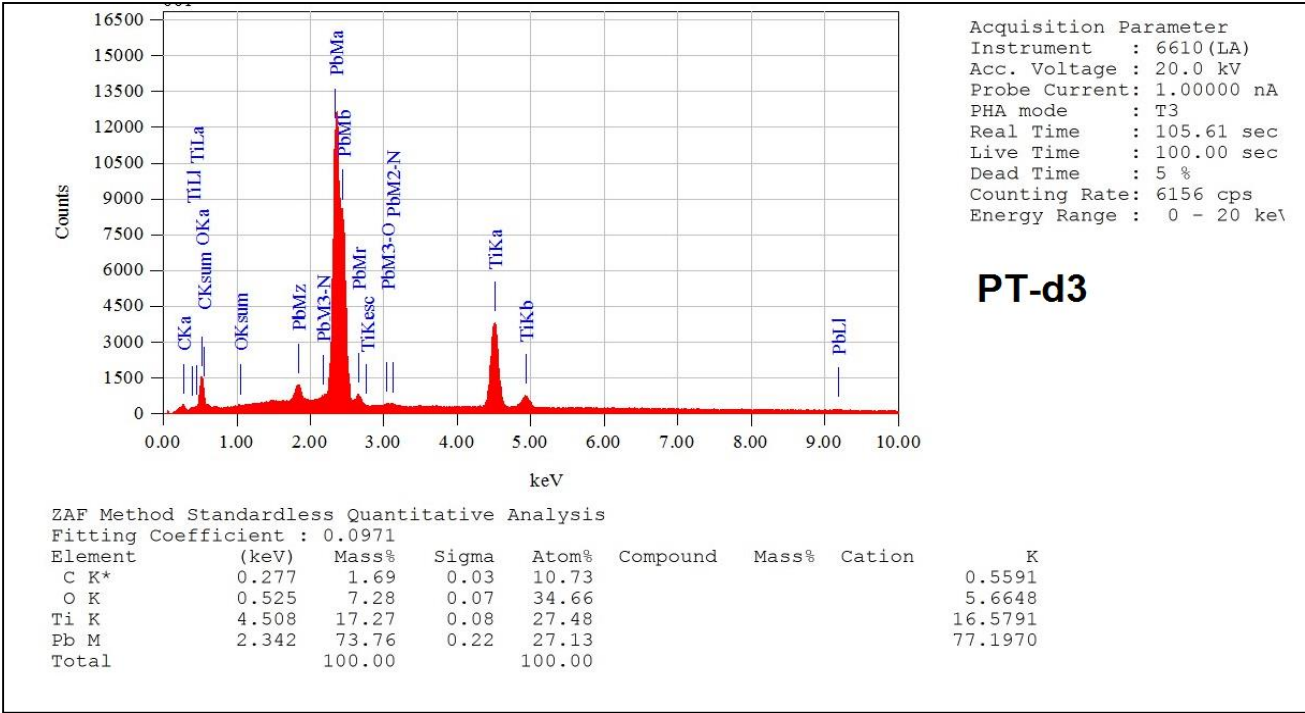
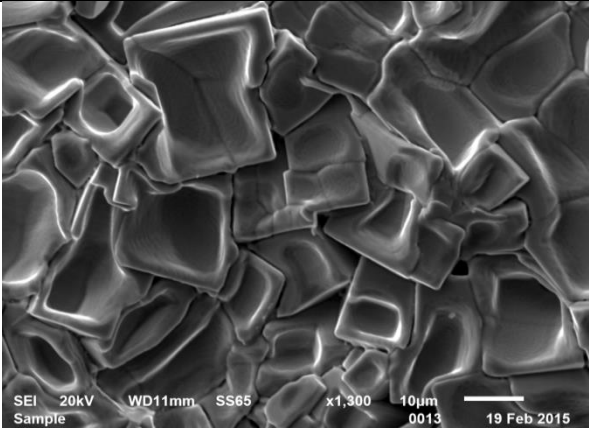
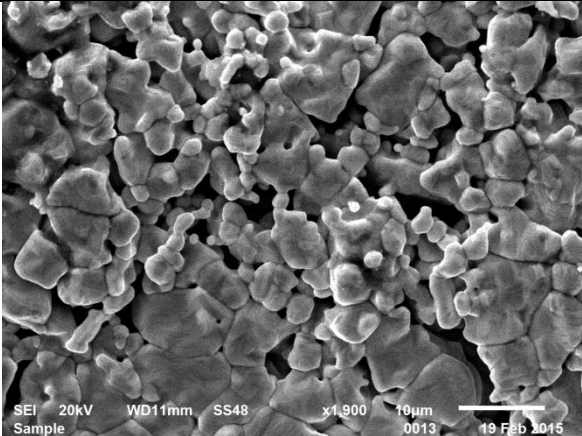


Figure 81 : analyse EDS de PT-b3.

Dans les deux résultats obtenus par analyse EDS, nous avons remarqué que la quantité de titane Ti (27,48%) et celle de plomb Pb (27,13%) sont presque les mêmes ce qui est exprimé par la stœchiométrie du PbTiO_3 que nous avons synthétisé.

1-3-2-Les photo MEB de la « 3^{ème} Série »:

Echantillon / grossissement	PT+Pb3	PT-d3
1900		

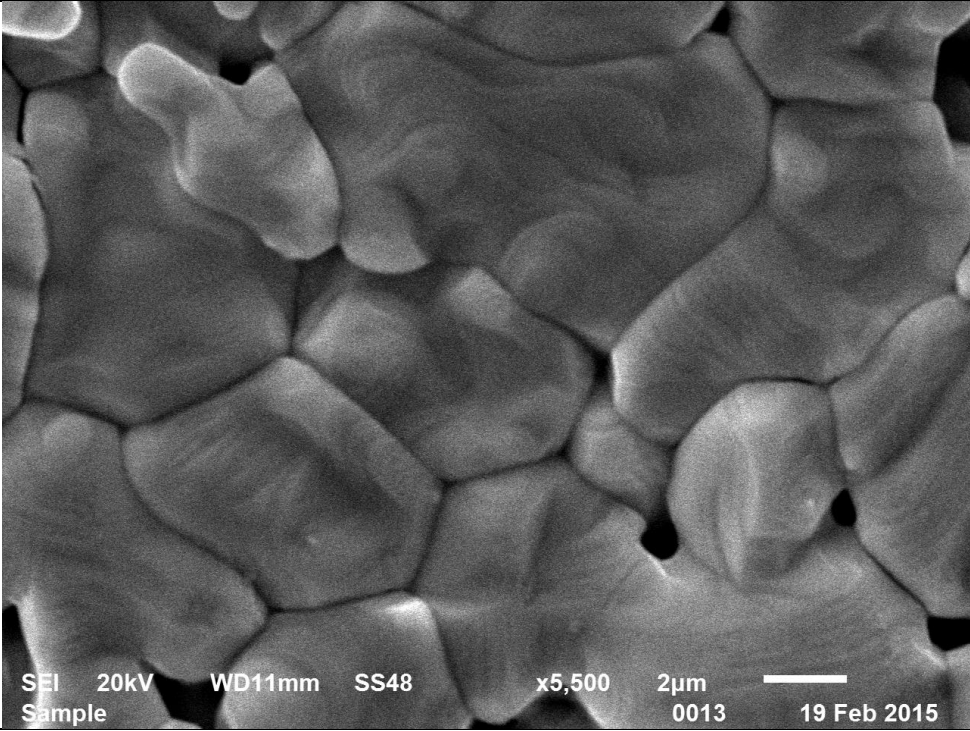
PT-d3	
-------	---

Figure 82 : Les photos MEB de la « 3^{ème} Série ».

Les Photos MEB de la figure 82 montrent des différentes tailles des grains de PbTiO_3 variant de 1 à 20 μm . Nous remarquons alors que dans le cas l'échantillon PT+Pb3, qui contient un excès de PbO , les grains sont recouverts par une couche de Pb fusionnée sur les grains de PT.

1-3-3-analyse DRX de la « 3^{ème} Série »:

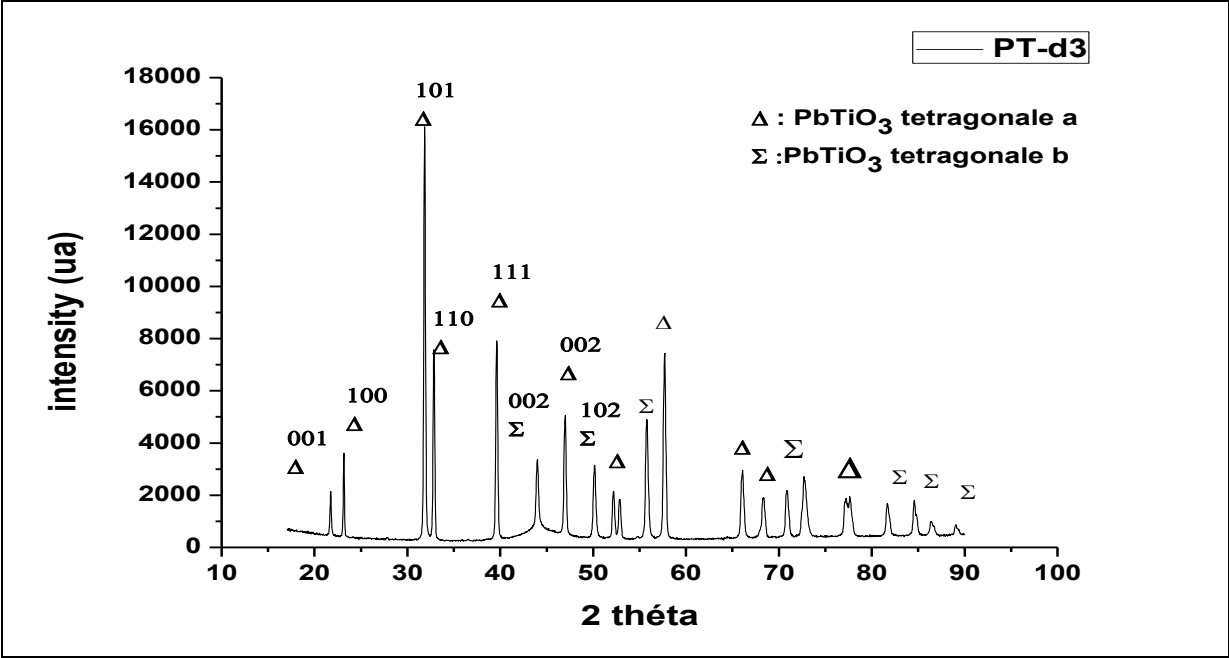


Figure 83: Spectres DRX de l’échantillon PT-d3.

Finalement à la température de calcination 1000°C, nous avons formé la phase PbTiO₃ de structure pérovskite à partir de PbTi₃O₇ et PbO suivant l’équation chimique :



L’indexation des pics a été effectuée en comparant les 2θ de nos spectres à celles de la phase PbTiO₃ tétragonale (a et b). Les paramètres de la maille isotype sont illustrés dans le tableau suivant :

PbTiO ₃ tétragonale	Groupe d’espace	a (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³	Z
a	P4mm	3.9023	4.0329	61.41	1.00
b	P4/mmm	3.8900	4.1300	62.50	1.00

Tableau 10: Paramètres de la maille isotype.

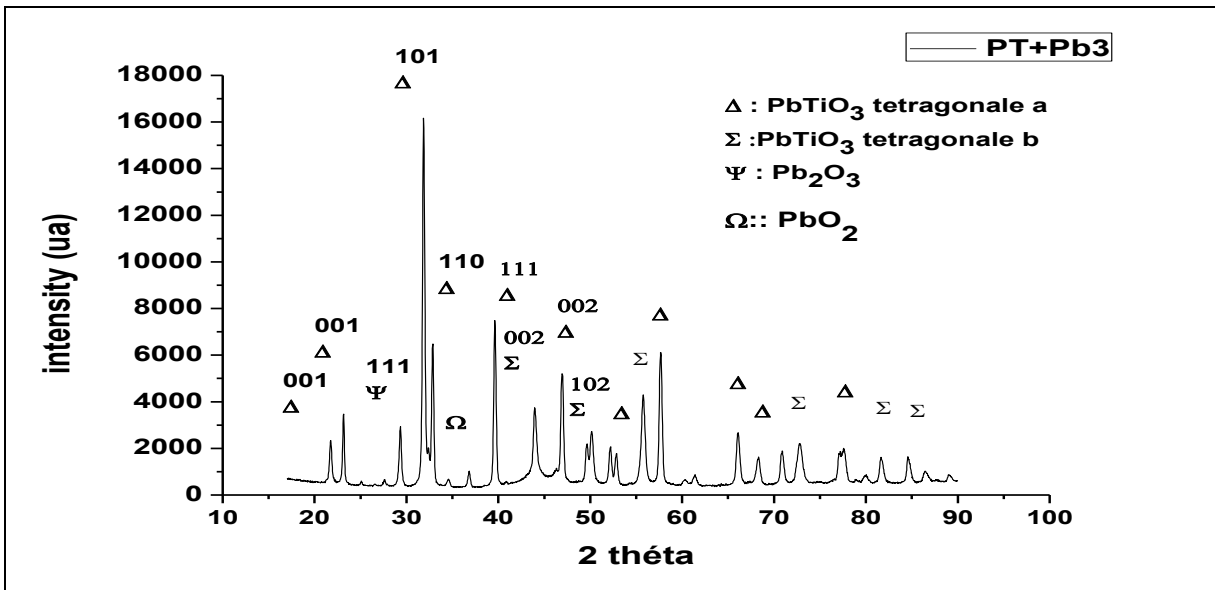


Figure 84: Spectres DRX de l'échantillon PT+Pb3.

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par le programme Highscore ,

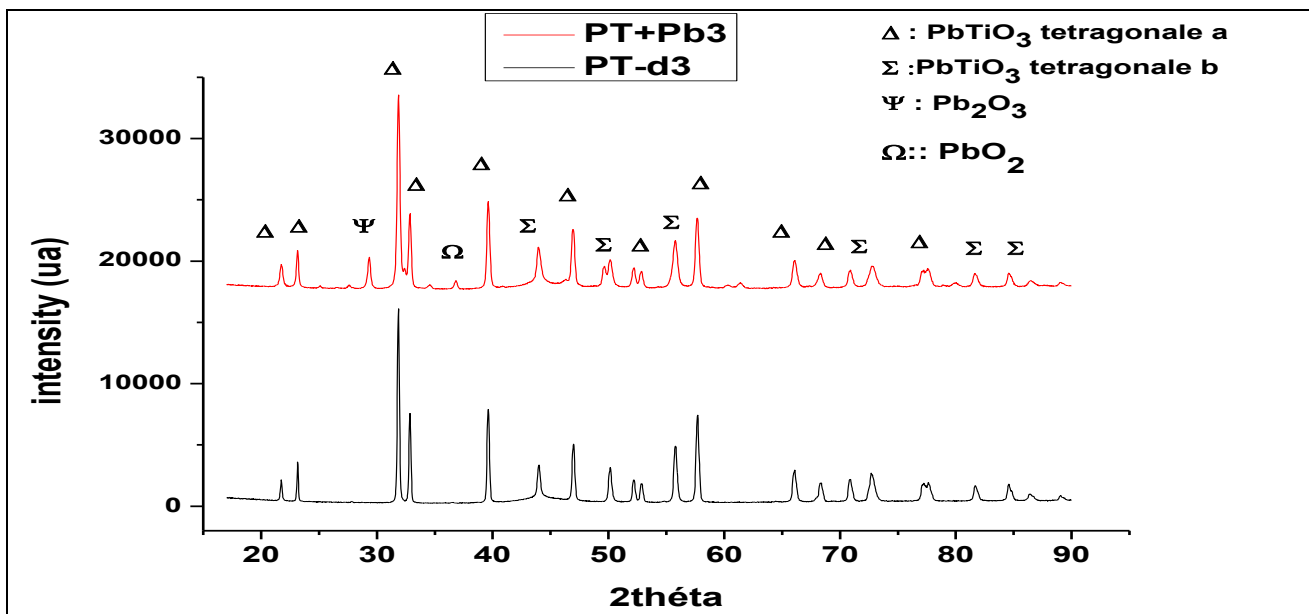


Figure 85: Spectres DRX de l'échantillon de la « 3^{ème} Série ».

La différence entre deux spectres :

- Présence des phases de Pb_2O_3 et PbO_2 dans le spectre PT+Pb3.
- Le pic principal du spectre PT-d3 est plus intense que le pic du PT+Pb3 .
- La taille des cristallites : $D_{(\text{PT-d3})} = 393.81 \text{ \AA}$ et $D_{(\text{PT+Pb3})} = 285.09 \text{ \AA}$

1-3-4-Analyse par Spectrométrie Infrarouge (FTIR) :

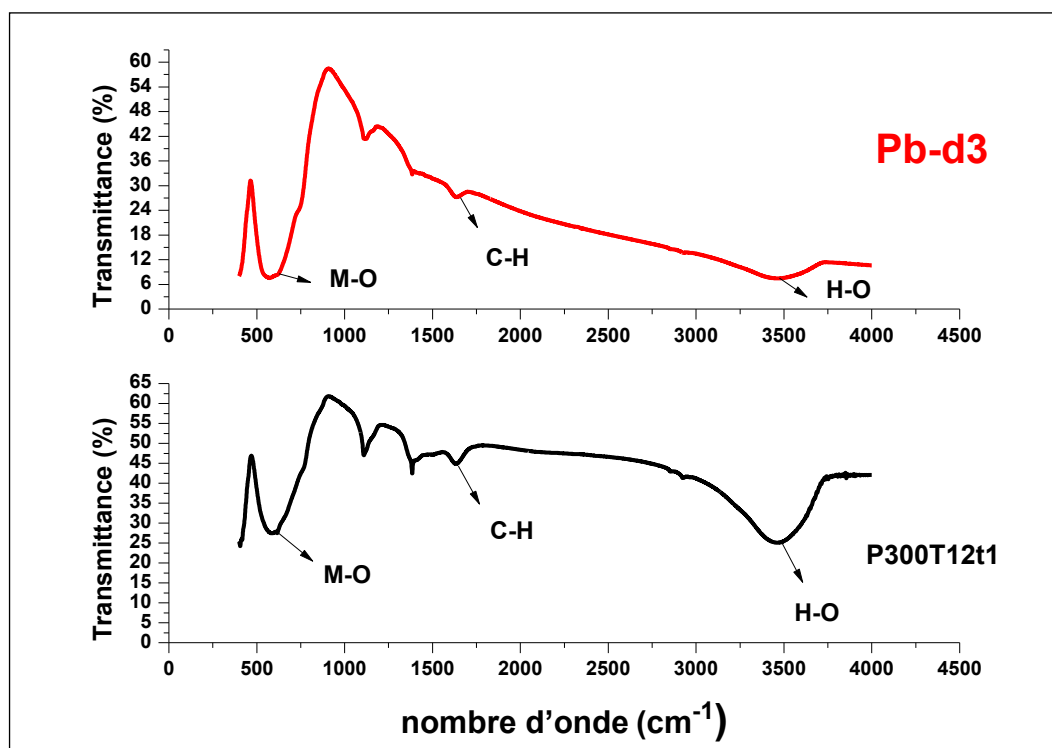


Figure 86 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons Pb-d3 et P300T12t1

Nous remarquons que les deux spectres IR montrent une large bande autour de 3460 cm^{-1} caractéristique du groupement hydroxyle (OH) liés au métal.

La présence de la bande d'absorption à 1634 cm^{-1} est attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentes à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère pendant la synthèse.

La dernière bande d'absorption entre 715 et 417 cm^{-1} est caractéristique de la liaison métal-oxygène (M-O)[20]

References:

16. AYKAN, K. Novel Lead Titanate, PbTiO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* (1968).
17. Imoto, Sh. K. and F. reaction between PbO and TiO_2 under hydrothermal conditions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51(6)**, 1739–1742 (1978).
20. Bouremmad, F. Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques. 0–84 (MENTOURI - CONSTANTINE, 2010). doctorat

Conclusion générale :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la maîtrise des techniques de fabrication d'un résonateur piézocéramique massif à base de la céramique PbTiO_3 connue sous le nom (PT).

Nous avons essayé de fabriquer des pastilles à base de titanate de plomb PT à partir des poudres d'oxydes métalliques. Nous avons tenté de changer les paramètres de fabrication à savoir la pression de pastillage et la température de frittage avec les moyens disponibles au niveau de notre université (département de chimie, département d'hydraulique et département d'électronique).

La première partie de ce travail était de fabriquer les résonateurs à base de la céramique (PT). Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et électriques aux différentes températures, différents temps de frittage et aux différentes pressions de pastillage,

La deuxième partie a été consacrée à l'élaboration des pastilles PT à partir de l'oxyde de titane Ti_3O_5 et oxyde de plomb PbO . Nous avons suivi les différentes étapes de synthèse en fonction la température de calcination.

Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail sont encourageants et nous les résumons dans les points suivants :

- 1- Nous avons réussi à fabriquer des pastilles à base de PT avec une densité (7.4 g cm^{-3}) très proche à la densité théorique (7.6 g cm^{-3}) seulement avec une pression uniaxiale avec un moule en acier inox de qualité modeste conçu et fabriqué localement. Le frittage a été réalisé dans un four ordinaire à atmosphère non contrôlée.
- 2- Nous avons fabriqué également des pastilles de PT avec un grand facteur de tétragonalité ($c_T/a_T = 1.056$) comparable aux valeurs publiées qui sont autour de 1.060.
- 3- Nous avons réussi la fabrication des résonateurs Au/PT/Au ayant des fréquences de résonance situées entre 9 et 19 MHz pour des épaisseurs du résonateur variant de 1.1 à 1.6 mm. Il est donc possible de les utiliser dans des applications dans les domaines de la téléphonie mobile et des ondes ultrasonores telles que l'écographie [2].
- 4- Nous avons réussi à formé la structure pérovskite PT a partir d'un oxyde de titane Ti_3O_5 qui été jamais cité dans la littérature.
- 5- En effet, nous avons réussi à former un nouveau PT avec un défaut stœchiométrique **$PbTiO_{3-\delta}$**
 $/ \delta = \frac{1}{3}$. qui, à notre connaissance n'a jamais été cité dans la littérature.

Annexe :

Propriétés des éléments chimiques réactifs :

	M(g/mol)	Densité g cm ⁻³	P (μΩ.cm)	Point de fusion c ⁰	point de d'ébullition c ⁰	La valence
O	15.9994	/	/	-218.4	-182.96	2
Pb	207.2	11.34	20.8	327.43	1749	2
Ti	47.867	4.506	42.0	1668	3287	4

Tableau : caractéristiques des éléments chimiques réactifs. [18]

Paramètres des oxydes utilisés :

	M(g/mol)	Densité (g cm ⁻³)	Couleur	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	pureté
Ti ₃ O ₅	223.598	4.240	noir	1777	2525	99.9%
PbO	223.1994	9.35	jaune	886	1472	99.99%

Tableau: Caractéristiques des poudres [18]

Risques et sécurités : [19]

PbO	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INHALATION	Aspiration locale ou protection respiratoire	Air frais, repos.
PEAU	Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon
YEUX	Lunettes de protection.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin
INGESTION	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail. Se laver les mains avant de manger.	Rincer la bouche. Faire boire beaucoup d'eau. Consulter un médecin.

Tableau 10 : risques et sécurités de PbO.

References:

18. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (2003).
- 19- Site web : [www. Fiches internationales de sécurité chimique.com](http://www.Fiches internationales de sécurité chimique.com).