

EFFECT OF COMPOSITION ON CHARACTERISTICS OF NEW CERAMIC PZT PREPARED BY MIXED-OXIDE METHOD

ABDELHEK MEKLID, AHMED BOUTARFAIA, ZELIKHA NECIRA, HAYET MENASRA, MALIK ABBA

Département des Sciences de la Matière, Laboratoire de chimie appliquée, université de Biskra P.B.145 Biskra, Algérie

RRESUME

Les compositions avec le rapport variable de Zr/Ti dans le système Pb [Zr_yTi_x (Cr_{0.2}, Zn_{0.2}, Sb_{0.6}) z] avec (x + y + z) = 100%, 30 % ≤ x ≤ 42% et y constant à 20% ont été préparées par la méthode conventionnelle d'oxydes mixtes. Les caractérisations de ces céramiques PZT ont été réalisées par DRX et MEB. La diffraction des rayons x est présentée pour démontrer la coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré une augmentation de la taille moyenne des grains simultanément avec l'augmentation de la température de frittage. Les céramiques frittées à 1180 ° C avec Ti = 42% ont d'importantes propriétés diélectriques, qui sont comme suit $\epsilon_r = 4262.48$, et la résistivité $\rho = 5,079 * 10^6 \Omega.cm$.

MOTS CLES: PZT, tétragonale, rhomboédrique, DRX, MEB

1 INTRODUCTION

Les céramiques piézo-électriques de zircono titanate de plomb (PZT) de formulation générale Pb (Zr_{1-x},Ti_x)O₃ sont utilisées dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, capteurs actionneurs...etc[1-3], dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautiques, l'électronique...etc. l'entendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leurs propriétés de couplage électromécanique excellentes[4] au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP) [5] qui sépare les deux phases ferroélectriques de différentes symétries, l'une tétragonale (composition riche en Ti) et l'autre rhomboédrique (composition riche en Zr) [6-10]. Il est à noter que parmi les innombrables études que ces matériaux ont suscitées, la majeure partie à été réservée aux propriétés diélectriques, et curieusement les études relatives aux propriétés mécanique sont peu nombreuses. Par contre, pour les matériaux piézo-électriques, l'existence du couplage électromécanique, donne une importance considérable aux pertes mécaniques et donc incite à la compréhension de leurs origines et à leur maîtrise. C'est pour quoi nous nous intéressons à l'étude de ces matériaux piézo-électriques. Des substitutions cationiques dans le réseau cristallin appelées « DOPAGE » sont souvent conduites dans la perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des PZT ou parfois de les adapter à des applications bien spécifiques [11.12].

2 METHODES EXPERIMENTALES

Les compositions étudiées ont été synthétisées par voie chimique à l'état solide. Les produits de départ utilisés sont : Pb₃O₄, TiO₂, NiO₂, ZnO et Sb₂O₃ dont les taux de pureté sont données dans le tableau.01. Ces oxydes sont mélangés intimement, au milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique pendant 6h. Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange. La poudre est broyée manuellement à l'aide d'un mortier en verre pendant 6 heures, pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible. Cette poudre est ensuite placée dans une étuve à 80 °C durant 1heure afin d'éliminer l'acétone. Pour faciliter les réactions à l'état solide, cette poudre est compactée sous forme de pastilles de masse de 1,1g à l'aide d'une presse manuelle à une pression de 300Kg /cm². Enfin on porte ces pastilles à la calcination à des températures variant entre 750, 800 °C dans un four programmable et sous une atmosphère ambiante avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°/min jusqu'une température de maintenue constante pendant deux heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.

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

Afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure),

les pastilles sont métallisées sur les deux faces par une couche mince de la patte d'argent.

Tableau 01: Caractéristiques des produits de départ

Oxydes		Masse Molaire g/mole	Degré de Pureté %
La matrice de bases	Pb ₃ O ₄	685.57	99.9
	TiO ₂	79.87	98
	ZrO ₂	123.22	99.9
Les dopants	NiO	74.69	99
	Sb ₂ O ₃	291.5	99
	Cr ₂ O ₃	152	99

3 RESULTATS ET DUSCUSSION

Les poudres frittées ont été examinées par diffraction de rayons X afin d'assurer la pureté de la phase et d'identifier la structure cristalline. La coexistence de phases tétraгонаles et rhomboédriques près de la frontière de phase morphotropique implique l'existence de fluctuations de composition qui peuvent être déterminées à partir de la largeur des pics obtenus. Cependant la détermination de la fluctuation de compositions pour les échantillons près de la frontière de la phase morphotropique est difficile. Les profils DRX des poudres de PZT ont été analysés pour la détection des dédoublements rhomboédriques et tétraгонаux caractéristiques. Les réflexions (2 0 0) forment un doublet dans la phase tétraгонаle tandis que (1 1 1) est

un singulet. Pour la phase rhomboédrique, (1 1 1) est un doublet tandis que (2 0 0) est un singulet. Les diagrammes de rayons X sur poudre de céramiques Pb [Zr_{0,2}Ti_x (Cr_{0,2}, Zn_{0,2}, Sb_{0,6})_(0,8-x)] avec différentes valeurs de x sont montrés sur la Figure. 1. Pour x dans la plage de 0.39 - 0.42, le diagramme indique qu'un mélange de phases doit être présent, ce qui est illustré par le doublet tétraгонаle (0 0 2) et (2 0 0) entourant la ligne rhomboédrique (2 0 0). Pour x dans l'intervalle de 0.30 à 0.36, il y a une petite évidence du pic de (2 0 0) R, indiquant une structure tétraгонаle pratiquement monophasée. Il est évident selon la Figure. 1 que lorsque la teneur en Ti augmente, la phase morphotropique devient plus préminente alors que la phase tétraгонаle diminue.

Intensity

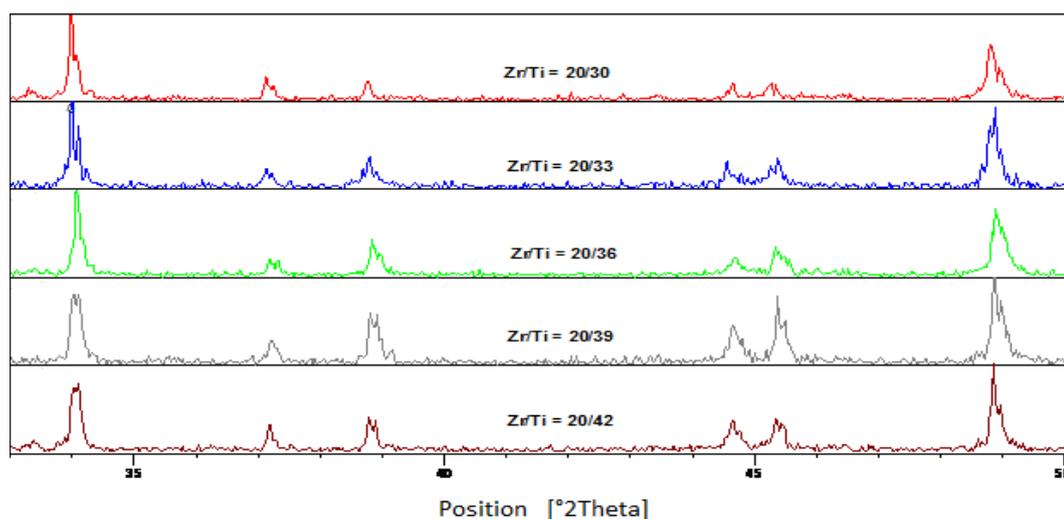


Figure 01: Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques $(0,80-x) \text{Pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5}) \text{O}_{3-x} \text{PbTiO}_3-0,20\text{PbZrO}_3$ frittées à 1180 °C pendant 2 h avec $0.30\% \leq x \leq 0.42\%$.

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température 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 [13]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la concentration de titane Ti (%). La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques). La figure. 2 rassemble les courbes de la densité de tous les échantillons PZT-CNS en fonction de la concentration de titane Ti (%). La densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de (Ti) et prend des valeurs maximales à 1180°C, à cette température la densité atteint une valeur maximale de 7.435g/cm³ (92.93% de la densité théorique) à Ti = 42%.

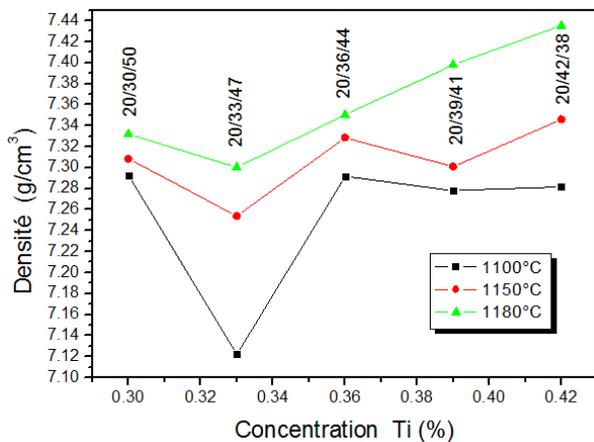


Figure 02: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

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

frittage pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de la figure .3. La porosité diminue lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180°C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180°C.

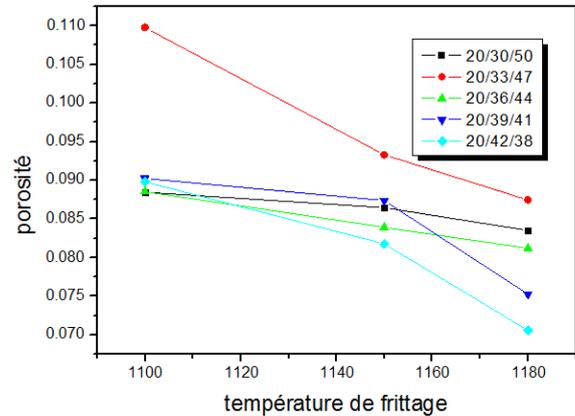


Figure 03 : variation de la porosité en fonction de la température de frittage

La figure 4, présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition $Pb[Zr_{0.2}Ti_{0.42}(Cr_{0.20},Ni_{0.20},Sb_{0.60})_{0.38}]O_3$, les photos de la compositions à différentes températures 1100,1150,1180°C semblent homogènes et les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage. On remarque que la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température. La taille moyenne des grains est de 1.842 μm pour l'échantillon fritté à 1100 °C. Par contre, pour l'échantillon fritté à 1150 °C la taille moyenne des grains est plus grand et de 2.283 μm . Dans le cas de l'échantillon fritté à 1180, la taille moyenne des grains est plus grande que celle de 1100 et 1150°C (de l'ordre 2.521 μm) pour former une solution plus dense et donc non poreuse. L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [14].

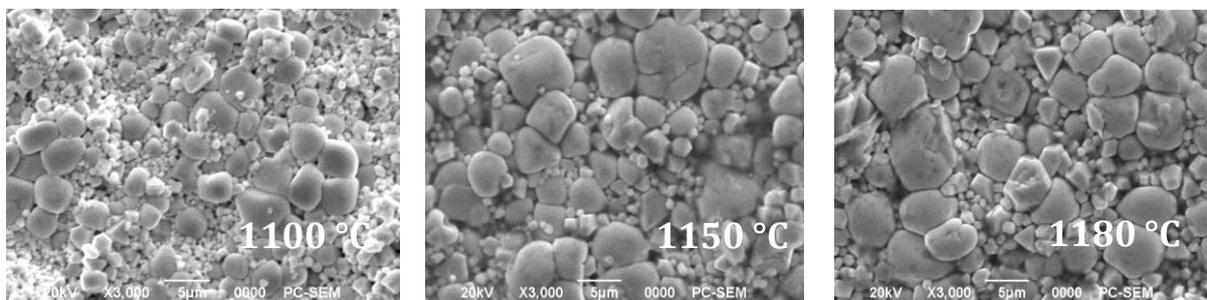


Figure 04 : Microstructure pour la composition $Pb[Zr_{0.2}Ti_{0.42}(Cr_{0.20},Ni_{0.20},Sb_{0.60})_{0.38}]O_3$ fritté à 1100,1150,1180 °C.

L'analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS) est illustrée à la figure 5. Cette analyse permet l'identification des éléments constituant notre céramique PZT-CNS. On peut observer clairement les pics détectant des éléments principaux de Pb, Zr et Ti et les pics des dopants pour l'échantillon N°5 : 20/42/38 fritté à la température de frittage optimale 1180 °C.

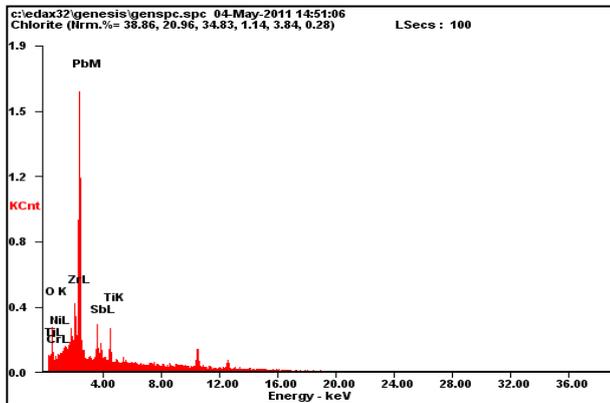


Figure 05: Spectres du EDS pour l'échantillon N° 5 (20/42/38) fritté à 1180 °C

Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ont pour principale objectif de déterminer et comparer la température de transition ferroélectrique- paraélectrique pour les échantillons dopés. La figure.6 donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1KHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150, 1180 °C. Les courbes ci-dessous montre que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage.

La constante diélectrique ϵ_r augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine ferroélectrique, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Aux hautes températures, les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie); ceci explique la décroissance de la constante diélectrique [15].

Notons que l'échantillon fritté à 1180 °C présente une valeur maximale de la constante diélectrique qui est de l'ordre 4262.48

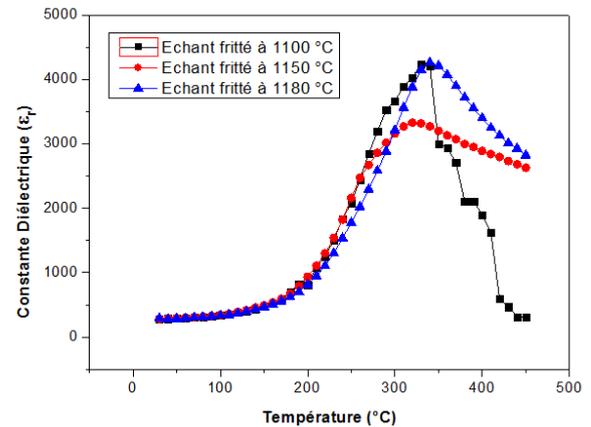


Figure 06: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'échantillon N°5 (20/42/38) fritté à 1100, 1150, 1180 °C

La figure 7 représente la variation de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour tous les échantillons frittés à 1180 °C, on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon N° 5 (20/42/38) à la température de frittage 1180 °C (à 30 °C, $\rho = 5.079 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, à 450 °C, $\rho = 0.00139 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$).

La présence des dopants (Cr_2O_3 , NiO , Sb_2O_3) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau. En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température, par exemple l'échantillon N°5 (20/42/38) à la température de frittage 1180 °C à 30 °C $\gamma = 0,1968 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, à 450 °C $\gamma = 714,3367 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

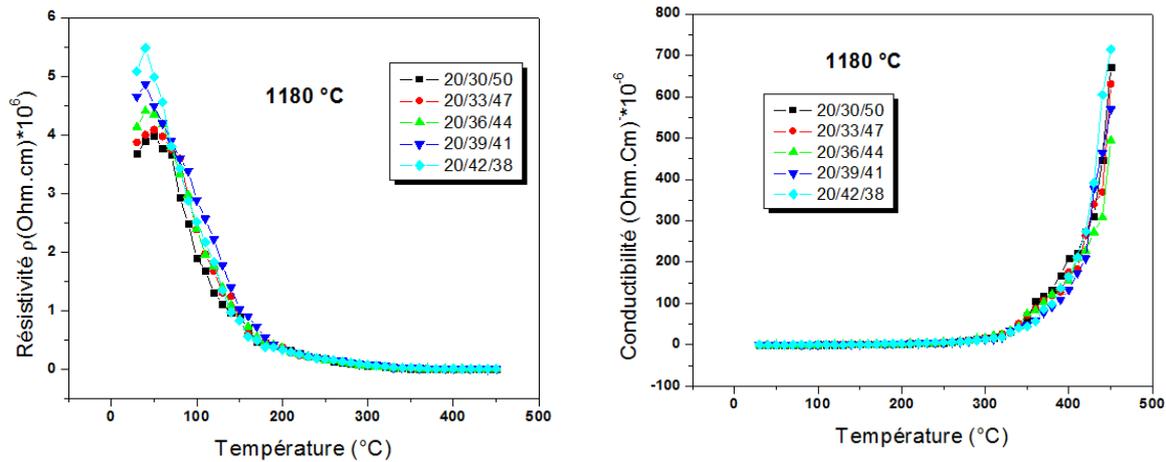


Figure 07: Variation de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour tous les échantillons frittés à 1180 °C

4 CONCLUSION

L'effet de la concentration de titane Ti (%) sur la densité est étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale qui correspond à la valeur maximale de la densité et à la valeur minimale de la porosité, car cette température (1180 °C) correspond au produit de meilleur qualité. Les résultats obtenus pour l'échantillon N°5 (20/42/38) fritté à la température optimale 1180 °C sont: forte densité $7,435\text{g/cm}^3$ (92.93% de la densité théorique), permittivité diélectrique ϵ_r important de 4262,48, forte résistivité $5,47 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, faible onductibilité $0,18 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

REFERENCES

- [1] Rödel J., Jo W., Seifert K., Anton E. M., Granzow T., Damjanovic D., J. Am. Ceram. Soc. 2009, 92 (6), 1153–1177.
- [2] Uchino K., Adv. Mater. Res. 55, 2008, 1–9.
- [3] Scott J. F, Nature. Mater. 2007, 6 (4), 256-257.
- [4] Uchino K., Ferroelectric Devices, Marcel Decker, New York, 2000.
- [5] Hiremath B. V., Kingon A. I., Biggers J.V., J. Am. Ceram. Soc. 1983, 66 (11), 790-793.
- [6] Jaff B., Cook W. R., Jaff H., piezoelectric ceramics. London, New York, Academic Press, 1971, p. 317 .
- [7] Bellaiche L., Garcia A., Vanderbilt D., j. Ferroelectrics . 2002, 266 (1), 41-56.
- [8] Guarany C.A., Pelajo L.H.Z., Arango E.B., Yukimitu K., Morales J. C. S., Eiras J. A., J. Phys.: Condens. Matter. 2003, 15 (27), 4851.
- [9] Noheda B., Gonzalo J.A., Cross L.E., Guo R., Park S. E., Cox D.E., Shirane G., Phys. Rev B. 2000, 61 (13), 8687.
- [10] Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Guo R., Jones B., Cross L.E., Phys. Rev B. 63, 2000, 14103.
- [11] Ari-gur P., Benguigui L., Stat. Commun. 1974, 15 (6), 1077- 1079.
- [12] Kamiya T., Suzuki T., Tasoromi T., Diamon M., Appl. Phys. 1992, 31 (9), 3058-3060 .
- [13] Kelly., Leonard M., Tantigate C., Safari A., J. Am. Ceram, Soc. 1997, 80 (4), 957-964.
- [14] Ohtaka O., Vondermuhl R., Ravez J., J. Am. Ceram. Soc. 1995, 78, (3), 805-808.
- [15] Abba M.,Z Necira., Abedessalem N., Meklid A., Menacra H., Boutarfaia A., J. Fundam. Appl. Sci. 2013, 5 (2), 210-219 .