

50376  
1994  
81

ccogentolob38

50376  
1994  
81

N° d'ordre : 1273

**THESE**

présentée à

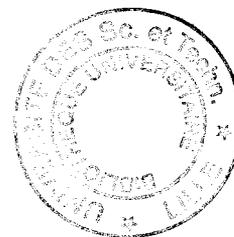
**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE**

par

**Anne-Lise DALTIM**



**SYNTHESE ET ELABORATION DE POUDRES  
ET DE CERAMIQUES PLZT MASSIVES  
TRANSPARENTES ET PIEZOELECTRIQUES**

**Soutenu le 3 février 1994 devant la Commission d'Examen**

<b>Jury :</b>	<b>Président</b>	<b>M. F. WALLART</b>	<b>Professeur</b>
	<b>Rapporteurs</b>	<b>Mme N. FLOQUET</b>	<b>Chargée de Recherches au CNRS</b>
		<b>M. D. REMIENS</b>	<b>Professeur</b>
	<b>Examineurs</b>	<b>M. F. CAMBIER</b>	<b>Directeur des Recherches du Belgian Ceramic Research Centre</b>
		<b>M. B. THIERRY</b>	<b>Professeur</b>
		<b>M. J. GRIMBLOT</b>	<b>Professeur</b>

# REMERCIEMENTS

Ce travail a permis la collaboration entre le Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (USTL) et le Laboratoire de Matériaux Avancés Céramiques (LAMAC) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (UVHC).

Je remercie Monsieur le Professeur BONNELLE, Directeur du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène et Vice-Président Responsable du Service Personnel (USTL) et Madame le Professeur MORIAMEZ, Présidente du GIP pour leur accueil.

Que Messieurs les Professeurs GRIMBLOT, Directeur-Adjoint du Laboratoire de Catalyse et THIERRY, Directeur du LAMAC et Vice-Président à la Recherche et à la Technologie de l'UVHC, trouvent ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude. Je tiens à les remercier vivement pour leur dévouement et pour leurs nombreux conseils tout au long du déroulement du travail.

Monsieur le Professeur WALLART de l'Université de Lille, Délégué Régional à la Recherche et à la Technologie, a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Madame FLOQUET, Docteur d'Etat, Chargée de Recherches au CNRS (Dijon), m'a fait l'honneur de juger ce mémoire et de participer au Jury. Qu'elle veuille accepter ma déférente gratitude.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur REMIENS de l'Université de Valenciennes pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail comme rapporteur et membre du Jury.

Je remercie Monsieur CAMBIER, Directeur des Recherches du Belgian Ceramic Research Centre (CRIBC-INISMa), d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Messieurs RICHEZ, Président du Belgian Ceramic Research Centre et CAMBIER, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au cours de ce travail.

Qu'il me soit également permis de remercier l'ensemble du personnel de l'INISMa pour l'aide apportée. J'ai été très sensible à la sympathie dont ils ont fait preuve à mon égard.

Je remercie également tous mes collègues du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'USTL, et plus particulièrement Monsieur GENGEMBRE pour m'avoir formée sur les techniques d'analyses de surface.

Je remercie à nouveau Monsieur le Professeur REMIENS pour ses conseils et nombreuses discussions.

Je remercie Mademoiselle LERICHE pour ses précieux conseils et sa disponibilité.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent également à tous mes collègues du CRITT pour la formation et la collaboration qu'ils m'ont apportée et plus particulièrement Monsieur TRONC pour son concours aux caractérisations électriques.

Je tiens aussi à remercier Madame THIERRY, Responsable du Secrétariat du GIP pour l'efficacité de son concours à la réalisation matériel du document et Mesdemoiselles PRUVOST et DEKIMPE pour le soin et le travail considérable accompli lors de la dactylographie de ce mémoire.

Je tiens enfin à manifester ma reconnaissance :

- à Madame PALETTO de l'INSA de Lyon,
- à Monsieur LEMAGUER de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
- à Monsieur le Professeur CONFLANT du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de l'USTL,
- à Monsieur TETARD du Laboratoire de Céramiques Nouvelles de Limoges,
- à Monsieur le Professeur LAUDE, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Solide de l'Université de Mons,
- à Monsieur UMBERT du Service Central d'Analyse (CNRS) de Vernaison,

pour les divers supports qu'ils nous ont apporté lors de ces travaux.

Enfin que tous ceux qui à divers titres ont contribué à l'élaboration de ce document trouvent en cette occasion l'expression de ma reconnaissance.

# TABLE DES MATIERES

Page

<b>GLOSSAIRE</b>	1
<b>NOMENCLATURE</b>	3
<b>INTRODUCTION</b>	5
<b>PREMIERE PARTIE : BIBLIOGRAPHIE</b>	7
<b>I- LES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES</b>	8
I-1 INTRODUCTION	8
I-2 PRINCIPES	8
I-2-1 L'effet piézoélectrique	8
I-2-1 La piézoélectricité dans les céramiques ferroélectriques	10
I-3 PROPRIETES DES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES	11
<b>II- LES CERAMIQUES ELECTRO-OPTIQUES</b>	13
II-1 INTRODUCTION	13
II-2 LES CRISTAUX OPTIQUES	13
II-3 L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE	14
II-4 LES MONOCRISTAUX ELECTRO-OPTIQUES	15
II-5 LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE	16
<b>III- LES CERAMIQUES PLZT</b>	17
III-1 INTRODUCTION	17
III-2 PRESENTATION	18
III-3 LA MICROSTRUCTURE	22
III-4 PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES DES PLZT	23
III-5 PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES PLZT	30
<b>IV- LES FILMS MINCES FERROELECTRIQUES</b>	37
IV-1 INTRODUCTION	37
IV-2 PROCEDES D'OBTENTION DES FILMS	38
IV-3 PROPRIETES DES FILMS	41
IV-4 APPLICATIONS	42
<b>DEUXIEME PARTIE : LA SYNTHESE CONTROLEE ET LA CARACTERISATION DE POUDRE PLZT PAR VOIE SECHE</b>	44
<b>I- PRESENTATION</b>	45
<b>II- ETAT DE L'ART : SYNTHESE DE POUDRES PLZT ET PZT</b>	46
II-1 PROTOCOLE DE HAERTLING ET LAND [1] [2]	46
II-2 SYNTHESE DE PZT	47
II-2-1 Les oxydes	47
II-2-2 Le mélange	49
II-3 LE BROYAGE DE POUDRES PLZT	50

<b>III- SYNTHESE DE POUURES PLZT : RESULTATS</b>	52
III-1 ORGANIGRAMME DU MODE DE SYNTHESE ADOPTE	52
III-2 CHOIX ET CARACTERISATION DES OXYDES COMMERCIAUX	52
III-2-1 Les poudres commerciales	52
III-2-2 Méthodes de sélection	56
III-2-3 Résultats	56
III-2-4 Conclusion	64
<b>IV- AMELIORATION DE L'HOMOGENEITE DES MELANGES</b>	66
IV-1 INTRODUCTION	66
IV-2 DOSAGES PAR FLUORESCENCE X	66
IV-3 ESSAIS DE SEDIMENTATION	67
IV-4 ETUDE DE LA DISPERSION PAR SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE	69
<b>V- OPTIMISATION DES PARAMETRES DE LA REACTION</b>	78
V-1 METHODES EXPERIMENTALES	78
V-2 RESULTATS ET DISCUSSION	78
<b>VI- LE BROYAGE</b>	81
VI-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES	81
VI-1-1 Le broyage planétaire	81
VI-1-2 Le broyage par attrition	81
VI-1-3 Essais	84
VI-2 CARACTERISTIQUES DES POUURES	84
<b>VII- CONCLUSION</b>	91
<b>TROISIEME PARTIE : MISE EN FORME ET DENSIFICATION</b>	92
<b>I- INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME</b>	93
<b>II- LES DIFFERENTES TECHNIQUES</b>	94
II-1 LA MISE EN FORME	94
II-1-1 Le coulage en moule de plâtre	94
II-1-2 Le pressage	95
II-1-3 Influence du procédé de mise en forme sur la densification	96
II-2 LE FRITTAGE	96
II-2-1 Frittage sous atmosphère	97
II-2-2 Frittage en phase liquide	99
II-2-3 Frittage sous vide	99
II-3 LE PRESSAGE UNIAXIAL A CHAUD	100
II-4 LE PRESSAGE ISOSTATIQUE A CHAUD	101
II-4-1 Encapsulation plus HIP	104
II-4-2 "Gas pressure sintering"	104
II-4-3 Frittage plus HIP - Post-HIP	104

<b>III- LA MISE EN FORME</b>	105
III-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES	105
III-1-1 Le coulage en moule poreux	105
III-1-2 Pressage uniaxial à froid	105
III-1-3 Pressage isostatique à froid	106
III-2 RESULTATS ET DISCUSSION	106
<b>IV- FRITTAGE SOUS AIR</b>	109
IV-1 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "PLZT"	109
IV-1-1 Partie expérimentale	109
IV-1-2 Résultats et discussion	110
IV-2 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "2 PLZT 10"	112
IV-2-1 Partie expérimentale	112
IV-2-2 Résultats et discussion	113
IV-3 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "2 PLZT 11"	114
IV-3-1 Partie expérimentale	114
IV-3-2 Résultats et discussion	114
IV-4 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "2 PLZT 11" BROYEE DANS DIVERS ALCOOLS	119
<b>V- COMPARAISON DE DIVERSES ATMOSPHERES POUR LE FRITTAGE NATUREL</b>	119
V-1 PARTIE EXPERIMENTALE	119
V-2 RESULTATS ET DISCUSSION	119
<b>VI- FRITTAGE SOUS VIDE</b>	122
VI-1 ESSAIS DANS UN FOUR ADAMEL	122
VI-2 DETERMINATION DES PARAMETRES TEMPS ET TEMPERATURE	127
VI-2-1 Influence du temps	127
VI-2-2 Influence de la température de frittage	132
VI-3 INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DU BROUAGE	133
VI-3-1 Influence de la teneur en PbO	133
VI-3-2 Influence du broyage	136
VI-4 AMELIORATIONS DU PROCEDE	140
VI-4-1 Densité	140
VI-4-2 Tentative pour éviter la formation de la croûte	141
VI-5 FRITTAGE SOUS VIDE POUR D'AUTRES COMPOSITIONS	142
<b>VII- LE PRESSAGE UNIAXIAL A CHAUD</b>	144
VII-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES	144
VII-2 RESULTATS ET DISCUSSION	146
<b>VIII- LE PRESSAGE ISOSTATIQUE A CHAUD</b>	146
VIII-1 BUT DU TRAVAIL	146
VIII-2 ENCAPSULATION PLUS HIP	146
VIII-2-1 Essai avec encapsulation : verre "89SpV"	147
VIII-2-2 Essai avec poudre pressée : verre "89SpV"	148
VIII-2-3 Essais avec encapsulation Pyrex	148
VIII-2-4 Conclusion	150

VIII-3 FRITTAGE NATUREL ET POST-HIP	150
VIII-3-1 Problèmes liés au post-HIP sous argon	150
VIII-3-2 Post-HIP de PLZT	152
<b>IX- CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES PLZT MASSIVES</b>	<b>154</b>
IX-1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	154
IX-1-1 Préparation des échantillons	154
IX-1-2 Propriétés diélectriques	154
IX-1-2-1 Pertes diélectriques	154
IX-1-2-2 Permittivité relative	155
IX-1-2-3 Cycle d'hystérésis	155
IX-1-3 Propriétés piézoélectriques	155
IX-1-3-1 Généralités	155
IX-1-3-2 Conditions expérimentales	157
IX-1-4 Résultats et discussion	158
IX-2 CARACTERISATIONS OPTIQUES	160
IX-2-1 Préparation des échantillons	160
IX-2-2 Résultats	160
IX-3 DISCUSSION	163
<b>X- CONCLUSION</b>	<b>163</b>
<b>QUATRIEME PARTIE : DEPOT DE CERAMIQUE EN COUCHE MINCE PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON</b>	<b>164</b>
<b>I- OBJECTIF</b>	<b>165</b>
<b>II- ETAT DE L'ART</b>	<b>166</b>
II-1 PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON	166
II-1-1 Présentation	166
II-1-2 Les différentes étapes du dépôt	167
II-1-3 Caractéristiques des revêtements obtenus	169
II-2 REVUE DES RESULTATS PUBLIES SUR LE DEPOT DE PLZT PAR PULVERISATION CATHODIQUE - RF	171
<b>III- DEPOT DE PLZT SUR SUBSTRAT Si</b>	<b>176</b>
III-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES	176
III-2 CARACTERISATION CHIMIQUE	176
III-3 CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE	181
<b>IV- CONCLUSION</b>	<b>183</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>184</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>186</b>

<b>ANNEXES</b>	196
<b>ANNEXE I</b>	197
LES EQUATIONS D'ETAT DES PHENOMENES THERMO-MECANO-ELECTRIQUE	
<b>ANNEXE II</b>	198
VALEURS DU COEFFICIENT DE COUPLAGE EN FONCTION DE LA FORME DE L'EPROUVETTE, DU SENS DE POLARISATION ET DE LA DIRECTION DE VIBRATION	
<b>ANNEXE III</b>	199
METHODES DE CARACTERISATION	
<b>ANNEXE IV</b>	206
DISPERSANTS	
<b>ANNEXE V</b>	207
MATERIELS DIVERS	
<b>ANNEXE VI</b>	208
IDENTIFICATION DES PHASES (POUDRE 2PLZT APRES REACTION)	
<b>ANNEXE VII</b>	210
PLZT 9/65/35 (2PLZT11 CIP 200MPa - FRITTEE SOUS VIDE 1250°C/4 HEURES POUDRE D'ENROBAGE PZ) : IDENTIFICATION ET INDEXATION	

# LISTE DES FIGURES

Page

## 1<sup>ère</sup> PARTIE

<b>Figure I.1</b> Représentation schématique d'une maille hexagonale en 2 dimensions, montrant la nature directionnelle de la piézoélectricité (a) maille non contrainte ; (b) une contrainte de traction appliquée dans une direction provoque une nette polarisation de la maille, la piézoélectricité est observée ; (c) une contrainte de traction appliquée dans cette direction ne provoque pas de polarisation, la piézoélectricité n'est pas observée	9
<b>Figure I.2</b> Représentation schématique des différentes classes cristallines existant à l'état naturel	10
<b>Figure I.3</b> Cycle d'hystérésis	11
<b>Figure I.4</b> Diagramme optique pour les : (a) cristaux uniaxes (hexagonal, quadratique, rhomboédrique), (b) cristaux biaxes (orthorhombique, monoclinique, triclinique)	14
<b>Figure I.5</b> (a) Schéma d'un modulateur électro-optique, basé sur l'effet Pockels, avec l'état de polarisation du faisceau de lumière montré pour différentes positions dans le système (b) Tracé du % de transmission en fonction de la tension appliquée (et différence de phase) pour le système modulateur électro-optique montré en (a)	17
<b>Figure I.6</b> Diagramme d'équilibre $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ et détail du diagramme près de la région morphotropique [12]	18
<b>Figure I.7</b> La structure perovskite $\text{ABO}_3$ - Pour $\text{PbZrO}_3$ et $\text{PbTiO}_3$ ; A( $\text{Pb}^{2+}$ ) - B( $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ )	18
<b>Figure I.8</b> Variation de la distorsion de la maille en fonction de la composition, à la température ambiante [9]	19
<b>Figure I.9</b> Variations de la constante diélectrique (K) et du coefficient de couplage électromécanique ( $k_p$ ) à 25°C en fonction de la composition [16]	20
<b>Figure I.10</b> Diagramme de phase à température ambiante du système PLZT [1] FE : ferroélectrique ; PE : paraélectrique ; AFE : antiferroélectrique ; Rh : rhomboédrique ; Tet : quadratique	22
<b>Figure I.11</b> Variation du module de Young en fonction de la composition pour : (a) $\text{Pb}(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3$ pure ; (b) $\text{Pb}(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3$ + 0,1 pds % $\text{La}_2\text{O}_3$ [20]	24
<b>Figure I.12</b> Constantes diélectriques en fonction de la température [1]	25
<b>Figure I.13</b> (A) Constantes diélectriques, (B) Polarisation rémanente, (C) Champ coercitif et (D) coefficient du couplage électromécanique dans le système PLZT [1]	26
<b>Figure I.14</b> Différents types de cycles d'hystérésis en fonction des compositions dans le système PLZT [8]	26

<b>Figure I.15</b>	28
Constantes diélectriques pour des échantillons PLZT 8/65/35 en fonction de la taille de grain [22]	
<b>Figure I.16</b>	29
Influence des additions de lanthane sur la variation de la constante diélectrique relative K en fonction du temps, des céramiques polarisées [25]	
<b>Figure I.17</b>	29
Variation de la fréquence de résonance à différentes températures [3]	
<b>Figure I.18</b>	31
Transmission en fonction de la longueur d'onde avec des teneurs en La différentes pour un rapport Zr/Ti de 65/35 pour des échantillons de 0,4 mm d'épaisseur [28]	
<b>Figure I.19</b>	31
Transmission optique en fonction de la distorsion de la maille [29]. Les nombres représentent les teneurs en % at La pour les compositions (X/Y/Z) :	
2,25/91,3/8,7	4,5/86/14
2,5/90,8/9,2	5/84/16
3/89,6/10,4	6/80,5/19,5
3,5/88,2/11,8	7/75/25
4/87/13	7,8/70/30
<b>Figure I.20</b>	32
Transmission optique en fonction de la taille de grain pour la PLZT 7,6/70/30 en fonction de la longueur d'onde (Angle de détection 30°) [30]	
<b>Figure I.21</b>	32
Diagramme de phase des PLZT et propriétés électro-optiques associées [1]	
<b>Figure I.22</b>	34
Configurations opérationnelles et réponses typiques de lumière de sortie des matériaux PLZT (a) quadratique ; (b) linéaire ; (c) mémoire [8]	
<b>Figure I.23</b>	34
Représentation schématique des différents effets électro-optiques mettant en oeuvre la variation de la biréfringence dans les céramiques ferroélectriques à cycles d'hystérésis à fort champ coercitif et à faible champ coercitif	
<b>Figure I.24</b>	36
Biréfringence effective $\Delta\bar{n}$ (Pr, E = 0) en fonction de la polarisation rémanente normalisée P pour la PLZT 8/65/35 avec une taille de grain de 2,3 et 10 $\mu\text{m}$ [1]	
<b>Figure I.25</b>	36
Biréfringence effective $\Delta\bar{n}$ (Pr, E = 0) mesurée à la polarisation rémanente à saturation en fonction de la taille de grain (PLZT 8/65/35)	
<b>Figure I.26</b>	42
Construction d'un modulateur optique TIR utilisant des guides d'ondes PLZT en film mince [7]	
 <b>2<sup>ème</sup> PARTIE</b>	
<b>Figure II.1</b>	51
Relation entre la transmittance et le poids moléculaires de l'acool utilisé durant le broyage [67]	
<b>Figure II.2</b>	52
Stratégie de synthèse et caractérisation des poudres PLZT	

<b>Figure II.3</b> TiO <sub>2</sub> HPT 3 - Tioxide	54
<b>Figure II.4</b> PbO lit C - Métaeurop	54
<b>Figure II.5</b> ZrO <sub>2</sub> dynazircon F - Hülls	55
<b>Figure II.6</b> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ampère	55
<b>Figure II.7</b> Pertes lors de la réaction (950°/6 heures) pour les compositions du tableau II.8	57
<b>Figure II.8</b> Courbes ATG	58
<b>Figure II.9</b> Courbe ATD du mélange binaire PbO BL105/TiO <sub>2</sub> HPT3	62
<b>Figure II.10</b> Courbe ATD du mélange binaire PbO lit C/TiO <sub>2</sub> HPT3	62
<b>Figure II.11</b> Courbe ATD du mélange binaire PbO BL105/ZrO <sub>2</sub> dynazircon	63
<b>Figure II.12</b> Courbe ATD du mélange binaire PbO lit C/ZrO <sub>2</sub> dynazircon	63
<b>Figure II.13</b> Analyses thermogravimétriques : courbe A : 2 PLZT - 950°/6 h - 5°/mn ; courbe B : 2 PLZT avec PbO lit C broyé 2 heures à l'attritor - même traitement thermique	65
<b>Figure II.14</b> Courbe thermogravimétrique de l'oxyde de lanthane Ampère	65
<b>Figure II.15</b> Essais de sédimentation dans l'éthanol	68
<b>Figure II.16</b> Essais de sédimentation : La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans l'éthanol et le méthyléthylcétone	69
<b>Figure II.17</b> Image RX (EDX) Pb M <sub>α</sub> - Mélange A - x 1000	72
<b>Figure II.18</b> Image RX (EDX) Pb M <sub>α</sub> - Mélange E - x 1000	72
<b>Figure II.19</b> Image RX (EDX) Zr L <sub>α</sub> - Mélange A - x 1000	73
<b>Figure II.20</b> Image RX (EDX) Zr L <sub>α</sub> - Mélange E - x 1000	73
<b>Figure II.21</b> Comparaison des mélanges A et E	74

<b>Figure II.22</b> Comparaison des mélanges A et C	74
<b>Figure II.23</b> Comparaison des mélanges A et G	75
<b>Figure II.24</b> Comparaison des mélanges A et H	75
<b>Figure II.25</b> Comparaison des mélanges A et F	76
<b>Figure II.26</b> Comparaison des mélanges A et 1	76
<b>Figure II.27</b> Comparaison des mélanges A et 2	77
<b>Figure II.28</b> Comparaison des mélanges A et 3	77
<b>Figure II.29</b> Diffractogramme de la poudre 2 PLZT après réaction à 950°C/6 heures	79
<b>Figure II.30</b> Courbes ATG : Influence de la vitesse de montée en température	79
<b>Figure II.31</b> Pertes lors de la réaction (950°C/6 heures) en fonction du volume du creuset	80
<b>Figure II.32</b> Pertes lors de la réaction (950°C/6 heures) en fonction du remplissage du creuset	80
<b>Figure II.33</b> Broyage de la poudre 2 PLZT 11	84
<b>Figure II.34</b> Surface spécifique de la 2 PLZT 10 broyée par attrition	85
<b>Figure II.35</b> Caractéristiques de la poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau	86
<b>Figure II.36</b> Poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau	87
<b>Figure II.37</b> Surface spécifique de la poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau	88
<b>Figure II.38</b> Analyses thermogravimétriques de la poudre 2 PLZT 11 broyée au planétaire	90

### **3<sup>ème</sup> PARTIE**

<b>Figure III.1</b> Transmission optique en fonction de l'épaisseur pour différentes techniques de préparation [66]	97
--	----

<b>Figure III.2</b> Pressions de PbO d'après Härdtl [54]	98
<b>Figure III.3</b> Mobilité électrophorétique en fonction du pH de la poudre PLZT 9/65/35	106
<b>Figure III.4</b> Analyse thermogravimétrique du PEG	108
<b>Figure III.5</b> Poudre 2 PLZT 11 réagie pressée uniaxialement à froid (116,2 MPa) - Pièce de diamètre 3 pouces	108
<b>Figure III.6</b> Répartitions granulométriques des poudres (A) PLZT 9/65/35 traitée à 950°C/10 h ; (B) PLZT 9/65/35 + 4 % PbO traitée à 950°C/10 h ; (C) PLZT 9/65/35 traitée à 950°C/10 h et broyée par attrition 30 mn dans l'eau	110
<b>Figure III.7</b> PLZT 9/65/35 réagie 950°C/10 h - CIP 200 MPa - frittée sous air 1250°C/33 h (x 1500)	111
<b>Figure III.8</b> PLZT 9/65/35 réagie 950°C/10 h broyée par attrition 30 mn dans l'eau - CIP 400 MPa - frittée sous air 1250°C/33 h (x 500)	111
<b>Figure III.9</b> Résultats de porosimétrie des échantillons PLZT 9/65/35 frittés à 1250°C sous air	112
<b>Figure III.10</b> Densités des échantillons 2 PLZT 10 frittés sous air	113
<b>Figure III.11</b> Frittage sous air - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa Densités apparentes en fonction de la température de frittage pour des durées de palier différentes	114
<b>Figure III.12</b> Frittage sous air - 1250°C - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa Densité relative en fonction du temps	115
<b>Figure III.13</b> Frittage sous air - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Diamètre moyen en fonction du temps	116
<b>Figure III.14</b> Frittage sous air - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Log (diamètre moyen) en fonction du Log (temps)	116
<b>Figure III.15</b> Microstructure de la poudre 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous air 1250°C/4 h, après polissage et attaque chimique.	117
<b>Figure III.16</b> Densités et taux de porosité des poudres "2 PLZT 11" pressées à 370 MPa et frittées sous air 1250°C/4 h	119
<b>Figure III.17</b> Densités et taux de porosité des échantillons de poudre 2 PLZT 11, CIP 200 MPa, frittés à 1250°C/4 heures	120
<b>Figure III.18</b> Microstructure de la poudre 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous O <sub>2</sub> 1250°C/4 h, après polissage et attaque chimique.	121

<b>Figure III.19</b>	121
Microstructure de la poudre 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/4 h, après polissage et attaque chimique.	
<b>Figure III.20</b>	122
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide 1180°C/12 h dans le four Adamel	
<b>Figure III.21</b>	124
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide : 1180°C/12 h dans le four Adamel Croute de l'échantillon	
<b>Figure III.22</b>	124
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide : 1180°C/12 h dans le four Adamel Coeur de l'échantillon	
<b>Figure III.23</b>	125
Spectre EDX de l'échantillon 2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - fritté sous vide 1250°C/4 heures (a) centre de l'échantillon ; (b) bord de l'échantillon	
<b>Figure III.24</b>	125
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1180°C/16 h - fissure	
<b>Figure III.25</b>	126
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1180°C/16 h - grandissement : x 1500 - SEI	
<b>Figure III.26</b>	126
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1180°C/16 h - grandissement : x 1500 - Image X : Pb M $\alpha$	
<b>Figure III.27</b>	127
Echantillon enrobé de PbZrO <sub>3</sub> après frittage sous vide 1180°C/4 h dans le four Adamel (a) enrobage fissuré ; (b) face polie	
<b>Figure III.28</b>	128
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittées sous vide (1 mmHg) à 1250°C Influence de la durée de frittage	
<b>Figure III.29</b>	128
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittées sous vide à 1250°C Densité relative et teneur en Pb en fonction de la durée de frittage	
<b>Figure III.30</b>	129
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittage sous vide (1 mmHg) à 1250°C Echantillons polis et attaqués chimiquement - grandissement 1000	
<b>Figure III.31</b>	130
Microstructure : 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1250°C/12 h, échantillon fracturé	
<b>Figure III.32</b>	130
Microstructure : 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1250°C/20 h, échantillon fracturé	
<b>Figure III.33</b>	131
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittage sous vide 1250°C Diamètre moyen en fonction de la durée de frittage	
<b>Figure III.34</b>	131
Diffractogramme de la 2 PLZT 11 frittée à 1250°C/4 heures sous vide	

<b>Figure III.35</b>	132
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittage sous vide 1250°C	
Densité relative et teneur en Pb en fonction de la température de frittage	
<b>Figure III.36</b>	134
Granulométrie et surface spécifique de la poudre 2 PLZT 11 - Influence de l'excès de PbO	
<b>Figure III.37</b>	134
Répartition granulométrie des poudres 2 PLZT 11 ± PbO	
<b>Figure III.38</b>	134
Densités des poudres avec défaut ou excès de PbO	
<b>Figure III.39</b>	135
2 PLZT 11 avec excès ou défaut de PbO - CIP 200 MPa - frittées sous vide 1250°C/12 heures	
<b>Figure III.40</b>	135
Résultats ICP-OES - 2 PLZT 11 ± PbO - CIP 200 MPa - frittées sous vide (1 mmHg) 1250°C/12 heures	
<b>Figure III.41</b>	137
2 PLZT 11 + 3 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.42</b>	137
2 PLZT 11 + 5 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.43</b>	138
2 PLZT 11 + 10 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.44</b>	138
2 PLZT 11 + 20 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.45</b>	139
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittage sous vide 1250°C/12 heures	
Densité relative en fonction de la durée de broyage planétaire	
<b>Figure III.46</b>	140
Représentation des pores pour diverses pressions	
(a) 400 MPa ; (b) 200 MPa	
<b>Figure III.47</b>	142
Microstructure : 2 PLZT 11 réagie à 950°C/10 h, broyée 4 heures au planétaire dans l'éthanol, CIP 200 MPa et frittée sous vide 1250°C/12 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.48</b>	145
Composition 11 frittée sous air 1250°C/4 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.49</b>	145
Composition 11 frittée sous air 1250°C/12 heures, échantillon fracturé	
<b>Figure III.50</b>	147
Cycle de HIP avec encapsulation de verre	
<b>Figure III.51</b>	149
Echantillons après HIP avec encapsulation Pyrex, échantillons fracturés	
<b>Figure III.52</b>	151
Spectres EDX des échantillons PZT	
a : fritté ; b : fritté + HIP ; c : fritté + HIP + recuit (O <sub>2</sub> )	

<b>Figure III.53</b>	152
Cycle de post-HIP	
<b>Figure III.54</b>	153
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Préfrittée (O <sub>2</sub> ), post-HIP 1150°C/200 MPa/1 heure	
<b>Figure III.55</b>	153
Microstructure 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Préfrittée sous O <sub>2</sub> (1250°C/4 heures) Post-HIP 1150°C/200 MPa/1 heure sous Ar - Recuit à 900°C/2 heures sous O <sub>2</sub> - après polissage et attaque chimique	
<b>Figure III.56</b>	154
Microstructure 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Préfrittée sous vide (1250°C/4 heures) Post-HIP 1150°C/200 MPa/1 heure sous Ar - Recuit à 900°C/2 heures sous O <sub>2</sub> - après polissage et attaque chimique	
<b>Figure III.57</b>	155
Circuit équivalent et représentation vectorielle	
<b>Figure III.58</b>	156
Circuit équivalent pour un corps piézoélectrique près de la résonance principale	
<b>Figure III.59</b>	157
Courbe représentation de la variation de la phase en fonction de la fréquence	
<b>Figure III.60</b>	159
Cycles d'hystérésis des échantillons frittés sous vide à 1250°C/12 heures	
<b>Figure III.61</b>	160
Céramiques frittées sous vide : 1250°C/12 heures, polies au micron a : 11, épaisseur = 0,44 mm ; b : 12, épaisseur = 0,36 mm ; c : PLZT 9/65/35 réagie à 950°C/10 h, broyée 4 heures au planétaire, CIP 400 MPa, épaisseur = 0,32 mm ; d : 2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 h, broyée 30 mn par attrition dans H <sub>2</sub> O, CIP 200 MPa, épaisseur = 0,53 mm	
<b>Figure III.62</b>	161
Courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde : échantillon 2 PLZT 11 broyée par attrition 30 mn dans l'eau, CIP 200 MPa, frittée sous vide 1250°C/12 heures, épaisseur = 0,53 mm	
<b>Figure III.63</b>	161
Comparaison du frittage sous vide de poudre obtenue par mélange d'oxyde avec les autres techniques présentées dans la littérature pour la composition PLZT 9/65/35	
<b>Figure III.64</b>	162
Courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon 11 fritté à 1250°C/6 heures sous vide et d'épaisseur 0,66 mm	
<b>Figure III.65</b>	162
Transmission en fonction de l'épaisseur de l'échantillon 11 fritté sous vide à 1250°C/12 heures	

#### 4<sup>ème</sup> PARTIE

<b>Figure IV.1</b>	166
Schéma de principe d'une enceinte de pulvérisation	
<b>Figure IV.2</b>	168
Mécanisme de pulvérisation	

<b>Figure IV.3</b> Structures cristallines des films déposés à diverses températures et vitesses de dépôt	171
<b>Figure IV.4</b> Relation entre le rapport en Pb dans la cible et dans le film	175
<b>Figure IV.5</b> Dépendance de la durée de pulvérisation sur les intensités de pic de l'émission plasma	175
<b>Figure IV.6</b> Cible 2 avant et après pulvérisation - Résultats XPS	177
<b>Figure IV.7</b> Dépôt n°1 - Images X - Grandissement x 800	178
<b>Figure IV.8</b> Résultats XPS - Profil dépôt 1/Si	180
<b>Figure IV.9</b> Résultats XPS - Profil dépôt 2/Si	180
<b>Figure IV.10</b> Résultats XPS - Profil dépôt 3/Si	181
<b>Figure IV.11</b> Dépôt n°1 - Microstructure	182

# LISTE DES TABLEAUX

Page

## 1<sup>ère</sup> PARTIE

<b>Tableau I.1</b> Coefficients électro-optiques linéaires et indices de réfraction de divers cristaux ferroélectriques [5]	16
<b>Tableau I.2</b> Dépendance des constantes diélectriques et piézoélectriques en fonction de la densité (PLZT 8/65/35) [23]	27
<b>Tableau I.3</b> Propriétés des céramiques PLZT [5]	35

## 2<sup>ème</sup> PARTIE

<b>Tableau II.1</b> Analyse de phase par diffraction RX [55]	47
<b>Tableau II.2</b> Effets de la matière première PbO sur les produits de la réaction [57]	48
<b>Tableau II.3</b> Comparaison des plans d'espacement du PbO quadratique et PbO pseudo-quadratique ( $PbO_{98}$ ) d'après Chen et al [59]	48
<b>Tableau II.4</b> Caractéristiques des oxydes PbO et $ZrO_2$ sélectionnés	53
<b>Tableau II.5</b> Caractéristiques des oxydes $TiO_2$ et $La_2O_3$ sélectionnés	53
<b>Tableau II.6</b> PLZT 9/65/35 compositions	56
<b>Tableau II.7</b> Analyses par ICP-OES (% et rapports massiques)	57
<b>Tableau II.8</b> Caractéristiques des poudres après réaction	58
<b>Tableau II.9</b> Résultats XPS ; Analyses après mélange 4 heures au planétaire, avant réaction (mélanges PbO/ $ZrO_2$ )	59
<b>Tableau II.10</b> Résultats XPS ; Analyses après mélange 4 heures au planétaire, avant réaction (mélanges PbO/ $TiO_2$ )	59
<b>Tableau II.11</b> Résultats XPS ; Analyses après mélange 4 heures au planétaire, avant réaction (mélanges quaternaires)	60
<b>Tableau II.12</b> Résultats RX hautes températures (Guinnier-Lénné) - Mélanges binaires PbO/ $ZrO_2$	61
<b>Tableau II.13</b> Résultats RX hautes températures (Guinnier-Lénné) - Mélanges binaires PbO/ $TiO_2$	61
<b>Tableau II.14</b> Résultats RX hautes températures (Guinnier-Lénné) - Mélanges quaternaires	61

<b>Tableau II.15</b>	64
Analyses ICP-OES des poudres 2 PLZT avec PbO lit C broyé ou pas par attrition après réaction à 950°C, 6 heures	
<b>Tableau II.16</b>	67
Résultats analyses fluorescence X	
<b>Tableau II.17</b>	70
Etude de la dispersion du mélange de la composition 9/65/35	
<b>Tableau II.18</b>	78
Résultats XPS : Analyses 2 PLZT après mélange 4 heures et 24 heures au planétaire	
<b>Tableau II.19</b>	78
Analyse des phases par diffraction RX	
<b>Tableau II.20</b>	82
Analyse ICP - Creuset scellé ou non scellé	
<b>Tableau II.21</b>	81
Modification de la composition 2 PLZT	
<b>Tableau II.22</b>	83
Analyses ICP-OES, pertes en masse et densités des compositions 2 PLZT modifiées	
<b>Tableau II.23</b>	84
Analyse ICP-OES de la poudre 2 PLZT 10 et 2 PLZT 10 broyée	
<b>Tableau II.24</b>	85
Granulométrie de la poudre 2 PLZT 10	
<b>Tableau II.25</b>	86
Répartition granulométrique après broyage par attrition pendant 30 mn de la 2 PLZT 11 dans différents milieux	
<b>Tableau II.26</b>	88
Poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau - Densité	
<b>Tableau II.27</b>	89
Caractéristiques des poudres 2 PLZT 11 broyées au planétaire pendant 4 heures dans différents milieux	
<b>Tableau II.28</b>	89
Densités des poudres 2 PLZT 11 broyées au planétaire pendant 4 heures dans différents milieux et densités des crus correspondants	
<b>Tableau II.29</b>	91
Caractéristiques des poudres 2 PLZT 11 broyées au planétaire dans l'éthanol dénaturé	

### **3<sup>ème</sup> PARTIE**

<b>Tableau III.1</b>	97
Frittage naturel sans charge de céramiques PLZT	
<b>Tableau III.2</b>	100
Pressage uniaxial à chaud des PLZT	
<b>Tableau III.3</b>	102
Pressage à chaud : conditions et microstructures	

<b>Tableau III.4</b> Compression isostatique à chaud des PZT et PLZT	103
<b>Tableau III.5</b> Densités relatives - Echantillons 2 PLZT 11 crus	109
<b>Tableau III.6</b> PLZT 9/65/35 frittées à 1250°C/33 h sous air	110
<b>Tableau III.7</b> Valeurs de n pour diverses températures	115
<b>Tableau III.8</b> Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittés 1 heure sous air	117
<b>Tableau III.9</b> Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittés 2 heures sous air	118
<b>Tableau III.10</b> Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittés 4 heures sous air	118
<b>Tableau III.11</b> Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittés 8 heures sous air	118
<b>Tableau III.12</b> Analyses IPC-OES des échantillons de poudre 2 PLZT 11, CIP 200 MPa, frittés à 1250°C/4 heures	120
<b>Tableau III.13</b> 2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittées sous vide (1 mmHg) dans le four Adamel	123
<b>Tableau III.14</b> 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittées sous vide 12 heures Diamètre moyen des grains en fonction de la température de frittage	132
<b>Tableau III.15</b> Caractéristiques des échantillons 2 PLZT 11 ± PbO - CIP 200 MPa - frittés sous vide 1250°C/12 heures	133
<b>Tableau III.16</b> Caractéristiques des échantillons de poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition - CIP 400 MPa - après frittage sous vide 1250°C/12 heures	136
<b>Tableau III.17</b> Caractéristiques de poudres 2 PLZT 11 pressées isostatiquement à froid et frittées sous vide à 1250°C/12 heures	140
<b>Tableau III.18</b> Caractéristiques des poudres 2 PLZT 11 donnant les meilleures densités après frittage sous vide 1250°C/12 heures	141
<b>Tableau III.19</b> Compositions étudiées et quantités d'oxydes relatives à chaque composition	143
<b>Tableau III.20</b> Densités après frittage sous air	143
<b>Tableau III.21</b> Comparaison des densités après frittage sous air et sous vide	143

<b>Tableau III.22</b>	144
Comparaison des diamètres moyens des grains après frittage sous air et sous vide	
<b>Tableau III.23</b>	146
Densités des échantillons 2 PLZT 11 préfrittés sous O <sub>2</sub> et pressés uniaxialement à chaud sous air	
<b>Tableau III.24</b>	150
Comparaison des teneurs en oxygène	
<b>Tableau III.25</b>	152
Densités après post-HIP (Ar)	
<b>Tableau III.26</b>	158
Caractéristiques générales des céramiques frittées sous air à 1250°C/4 heures	
<b>Tableau III.27</b>	159
Caractéristiques générales des céramiques frittées sous air à 1250°C/12 heures	
<b>Tableau III.28</b>	159
Comparaison du coefficient de couplage électromécanique des échantillons frittés sous air et sous vide	

#### **4<sup>ème</sup> PARTIE**

<b>Tableau IV.1</b>	165
Comparaison des différentes méthodes de préparation des films minces ferroélectriques [91]	
<b>Tableau IV.2</b>	170
Caractéristiques structurales de la PLZT et des substrats potentiels	
<b>Tableau IV.3</b>	172-174
Dépôt de PLZT par pulvérisation cathodique RF	
<b>Tableau IV.4</b>	176
Conditions d'obtention des dépôts de PLZT/Si	
<b>Tableau IV.5</b>	177
Caractérisation chimique des cibles	
<b>Tableau IV.6</b>	179
Caractérisation chimique des dépôts	

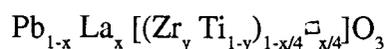
# GLOSSAIRE

ADP	Dihydrogénophosphate d'ammonium
AFE	Antiferroélectrique
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
B	Imperméabilité diélectrique de fréquence optique relative
c	Célérité de la lumière
C	Capacité
CIP	Pressage isostatique à froid (Cold Isostatic Pressing)
CP	Coprécipitation
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
$D_{ij}$	Constante diélectrique (pC/N)
D	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )
$D_{\min}$	Diamètre minimal ( $\mu\text{m}$ )
$D_{50}$	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )
$D_{\max}$	Diamètre maximal ( $\mu\text{m}$ )
$E_c$	Champ coercitif (kV/cm)
EDX	Spectrométrie en dispersion d'énergie
$f_a$	Fréquence d'antirésonance (kHz)
$f_r$	Fréquence de résonance (kHz)
FE	Ferroélectrique
HIP	Pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic pressing)
HP	Pressage uniaxial à chaud (Hot pressing)
ICP-OES	Spectrométrie à émission optique par plasma à couplage inductif
ITO	Indium - oxyde d'étain
$k_{ij}$	Coefficient de couplage électromécanique
$K, \epsilon_r, \epsilon_0$	Constante diélectrique
KDP	Dihydrogénophosphate de potassium
MEK	Méthyléthylcétone
MO	Mélange d'oxyde
MOCVD	Dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métallique
MIBEPS	Dépôt par pulvérisation réactif multi-ions
n	Indice de réfraction
$P_r$	Polarisation rémanente ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
$P_s$	Polarisation spontanée
$P_{\text{sat}}$	Polarisation à saturation
PE	Paraélectrique
PEG	Polyéthylène glycol
PUF	Pressage uniaxial à froid
PLZT	Titanozirconate de plomb dopée au lanthane
PVA	Alcool polyvinylique
PVC	Polychlorure de vinyle
PZT	Titanozirconate de plomb
Q, T, Tét	Quadratique (tétraogonal)
$Q_c$	Densité de stockage de charge ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

$Q_m$	Facteur de qualité mécanique
$r_{ij}$	Coefficient électro-optique linéaire (pm/V)
R	Coefficient de régression linéaire
R, Rh	Rhomboédrique
$R_i$	Rayon ionique
$R_{ij}$	Coefficient électro-optique quadratique ( $m^2/V^2$ )
RF	Radio-fréquence
RX	Diffraction des rayons X
T, $\theta$	Température (°C)
T	Transmission (%)
$T_c$	Température de Curie
$T_g$ $\delta$	Tangente de perte
UV	Ultra-violet
$V_o$	Tension à mi-longueur d'onde
WDS	Spectrométrie en dispersion de longueur d'onde
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ou ESCA
$\Delta\bar{n}$	Biréfringence
$\sigma$	Coefficient de Poisson
$\gamma$	Coefficient pyroélectrique ( $C/cm^2.C$ )

# NOMENCLATURE

PLZT préparées suivant la formule :



→ PLZT X/Y/Z où X = 100 x,  
Y = 100(1 - y),  
Z = 100y.

• COMPOSITION 9/65/35 : oxydes utilisés

Echantillons	PbO	ZrO2	TiO2	La2O3
PLZT	BL 105 Métaleurop	UPH 18 Criceram	UPH Criceram	art. 12220 Merck
1 PLZT	PbO BDH	Dynazircon F Hülls	HPT 3 Tioxide	Ampère RP
2 PLZT	Lit C 120/188 Métaleurop	Dynazircon F Hülls	HPT 3 Tioxide	Ampère RP
3 PLZT	BL 105 Métaleurop	Dynazircon F Hülls	HPT 3 Tioxide	Ampère RP
4 PLZT	BL 105 Métaleurop	Dynazircon F Hülls	Large Particle Tioxide	Ampère RP

• COMPOSITIONS 2 PLZT MODIFIEES :

Compositions	PbO (g)	ZrO2 (g)	TiO2 (g)	La2O3 (g)
2 PLZT	203,112	78,291	27,34	14,66
2 PLZT 7	203,112	81,94	27,34	17,11
2 PLZT 8	203,112	80,81	27,38	16,79
2 PLZT 9	203,112	83,51	27,34	17,35
2 PLZT 10	203,112	86,40	27,34	17,11
2 PLZT 11	203,112	84,70	27,34	17,11

• AUTRES COMPOSITIONS A PARTIR DES OXYDES UTILISES DANS LA PLZT :

Composition	x La %	y Zr %	z Ti %
1	1	57,04	42,96
2	2	54,89	45,11
3	2	51,89	48,11
4	2	57,89	42,11
5	6	60,42	39,58
6	6	57,42	42,58
7	6	63,42	36,58
8	7	62,32	37,68
9	7	59,32	40,68
10	7	65,32	34,68
11	8	65,11	34,89
12	8	62,11	37,89
13	8	68,11	31,89
14	9	67,87	32,13
15	9	64,87	35,13
16	9	70,87	29,13

# INTRODUCTION

Les céramiques ferroélectriques de type PLZT comportant les éléments Pb, La, Zr et Ti dans une matrice oxyde présentent, selon leurs compositions de nombreuses propriétés intéressantes ; elles peuvent notamment être piézoélectriques, transparentes et électro-optiques [1] [2] [3].

L'exploitation de ces deux dernières propriétés est restée longtemps réservée aux monocristaux ; en effet, la porosité du matériau, les joints de grains et les réfractions internes aux limites de microdomaines rendent les céramiques opaques ou partiellement opaques mais de toute manière inefficaces pour transmettre correctement et moduler la lumière. Dans un matériau polycristallin, la transparence optique ne peut être obtenue qu'après disparition complète de la porosité au cours du frittage. Les poudres obtenues par voie de synthèse conventionnelle (diffusion à l'état solide à partir de mélange d'oxydes) peuvent répondre aux critères énoncés précédemment pour autant que l'ensemble des cycles des opérations soit optimisé. Cependant, il est toujours d'actualité de chercher à améliorer ou à créer des modes de synthèse originaux pour les composés céramiques à plusieurs constituants dans un souci d'obtenir un matériau performant et de diminuer le coût du produit fini.

En plus de l'intérêt que présentent les céramiques PLZT massives, il est important de développer une technologie de dépôt en couche mince des matériaux PLZT, sur des substrats adaptés, étant donné les potentialités offertes par ces matériaux notamment au niveau de la micro-opto-électronique et de l'optique intégrée [4]. Pour ces applications, une opération d'amincissement très délicate était nécessaire pour diminuer au maximum les tensions de commande. Actuellement des recherches portent sur des méthodes de dépôt mais des écarts importants entre les propriétés des matériaux massifs et celles des couches minces subsistent [5] [6] [7].

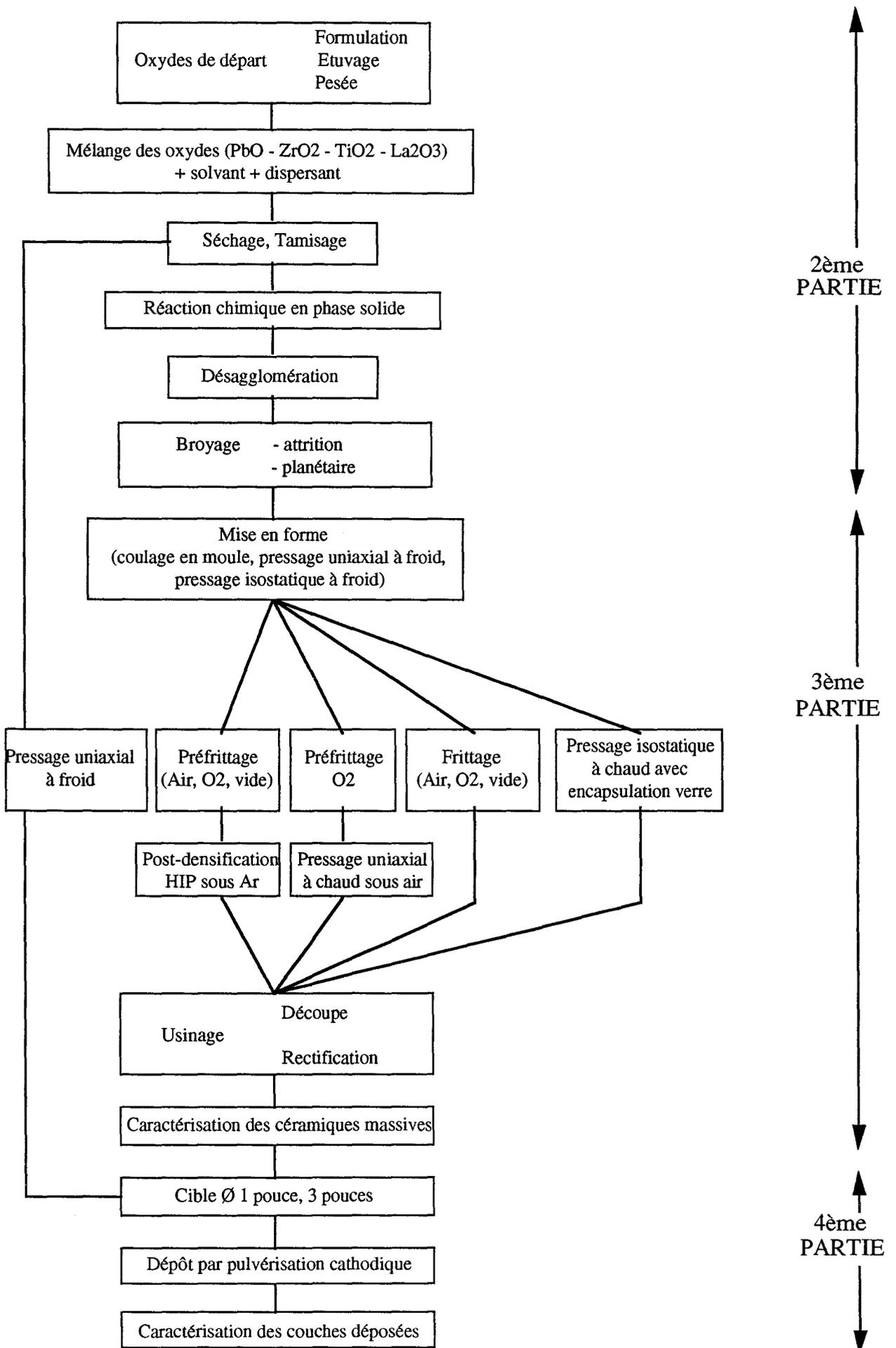
L'objectif de ce travail est de développer un nouveau matériau de type PLZT présentant simultanément des propriétés opto-électroniques et piézoélectriques, de maîtriser la mise en œuvre de céramiques massives et de dépôt en couches minces sur substrat semi-conducteur par pulvérisation cathodique RF magnétron.

Pour ce faire, nous partons d'une composition connue pour ses excellentes propriétés optiques (transparence et coefficient électro-optique élevé) mais qui ne présente pas initialement d'effet piézoélectrique. La maîtrise de la composition au cours des différentes étapes de fabrication est primordiale en vue de l'obtention de couches minces à propriétés électriques et optiques désirées, notamment la composition de la poudre, de la cible et du dépôt.

Les différents objectifs de l'étude sont donc :

- la synthèse contrôlée et la caractérisation de poudre PLZT par voie sèche,
- la mise en forme,
- la densification : rôle de la structure et l'obtention souhaitée de matériaux PLZT transparents,
- le dépôt de céramiques en couche mince sur substrat semi-conducteur adapté,
- la caractérisation physico-chimique des céramiques et des couches déposées ainsi que l'évaluation des propriétés électriques et optiques des produits réalisés.

Ce mémoire débute par une analyse bibliographique qui permet de situer le sujet. Les différentes étapes d'élaboration des matériaux PLZT sont reprises dans le synoptique de la page 2. L'étude de la synthèse fera l'objet de la deuxième partie de ce mémoire. La troisième partie sera consacrée aux techniques de mise en forme et de densification. Les dépôts de films minces par pulvérisation cathodique seront abordés en quatrième partie.



# **PREMIERE PARTIE**

## **BIBLIOGRAPHIE**

# I- LES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES

## I-1 INTRODUCTION

La piézoélectricité a été découverte en 1880 par Pierre et Jacques Curie durant leur étude systématique de l'effet de la pression sur la génération de charges électriques par des cristaux tels que le quartz, la blende, la tourmaline et le sel de Rochelle; cependant le terme piézoélectricité a d'abord été suggéré par W.Hankel en 1881 [8].

Deux effets sont caractéristiques en piézoélectricité : l'effet direct et l'effet inverse [9].

- l'effet direct : une charge électrique est générée par une contrainte mécanique exercée selon une direction dans un cristal.
- l'effet inverse : un déplacement mécanique est généré par l'application d'un champ électrique dans ce même cristal.

Ces deux effets sont à l'origine de nombreuses applications électroniques. Le matériau piézoélectrique le plus connu est le quartz monocristallin qui est largement utilisé dans les dispositifs de chronométrage (montre) et dans un passé assez récent dans les "pickups" de phonographe. Cependant, l'effet piézoélectrique présenté par le quartz est de faible amplitude comparé aux énormes effets piézoélectriques qui peuvent être induits dans les matériaux ferroélectriques.

En général, les céramiques, polycristallines par nature, ont un coût de production moindre que les monocristaux ; dès lors, l'utilisation de céramiques dans des dispositifs transducteurs piézoélectriques a été longuement développée.

La mise au point de céramiques piézoélectriques dans le système de composition titanozirconate de plomb (PZT) au début des années 1960 a conduit à un nombre toujours croissant d'utilisations commerciales. Le champ d'application continue de croître de même que la capacité de développement de ces céramiques s'améliore. Les dispositifs céramiques piézoélectriques sont utilisés dans les appareils ménagers, l'automobile, l'équipement industriel, l'instrumentation médicale et une variété de dispositifs à usage militaire.

## I-2 PRINCIPES

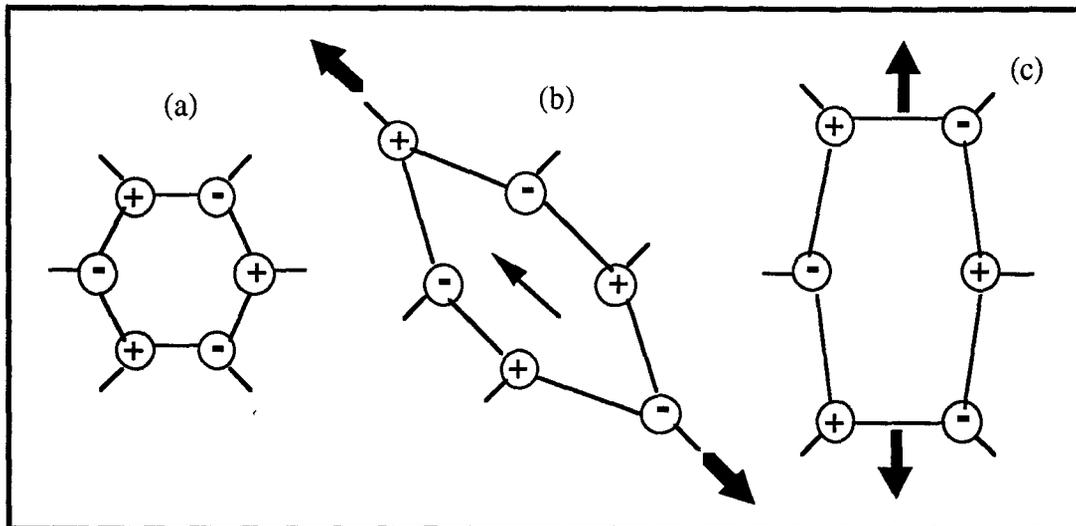
### I-2-1 L'effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique se rencontre dans un nombre limité de matériaux (certains monocristaux et les céramiques ferroélectriques). Les transducteurs piézoélectriques transforment l'énergie mécanique en énergie électrique et vice-versa. Les équations d'état qui relient les phénomènes thermo-mécano-électriques sont rappelées en Annexe I.

#### *Effet de la symétrie cristalline*

L'application d'une contrainte sur un cristal résulte en sa déformation. Dans les cristaux piézoélectriques, cette déformation provoque un déplacement des centres de charges positives et négatives (ions) à l'intérieur du cristal. La symétrie d'une structure cristalline donnée détermine l'existence de la piézoélectricité et aussi le fait que la constante piézoélectrique ( $d_{ij}$ ) puisse avoir une valeur non nulle.

L'effet piézoélectrique est absent des cristaux à structure cristalline centrosymétrique. Dans les cristaux centrés, le centre des charges positives et négatives reste fixe quand une contrainte est appliquée, alors que dans les cristaux non centrés, les centres des charges positives et négatives sont déplacés par une contrainte appliquée ; le cristal développe alors une polarisation. Cette polarisation dépend de l'orientation de la contrainte appliquée. La nature piézoélectrique peut être mise en évidence en considérant l'effet d'une contrainte de traction sur une maille hexagonale en deux dimensions (figure I-1).



**Figure I.1**

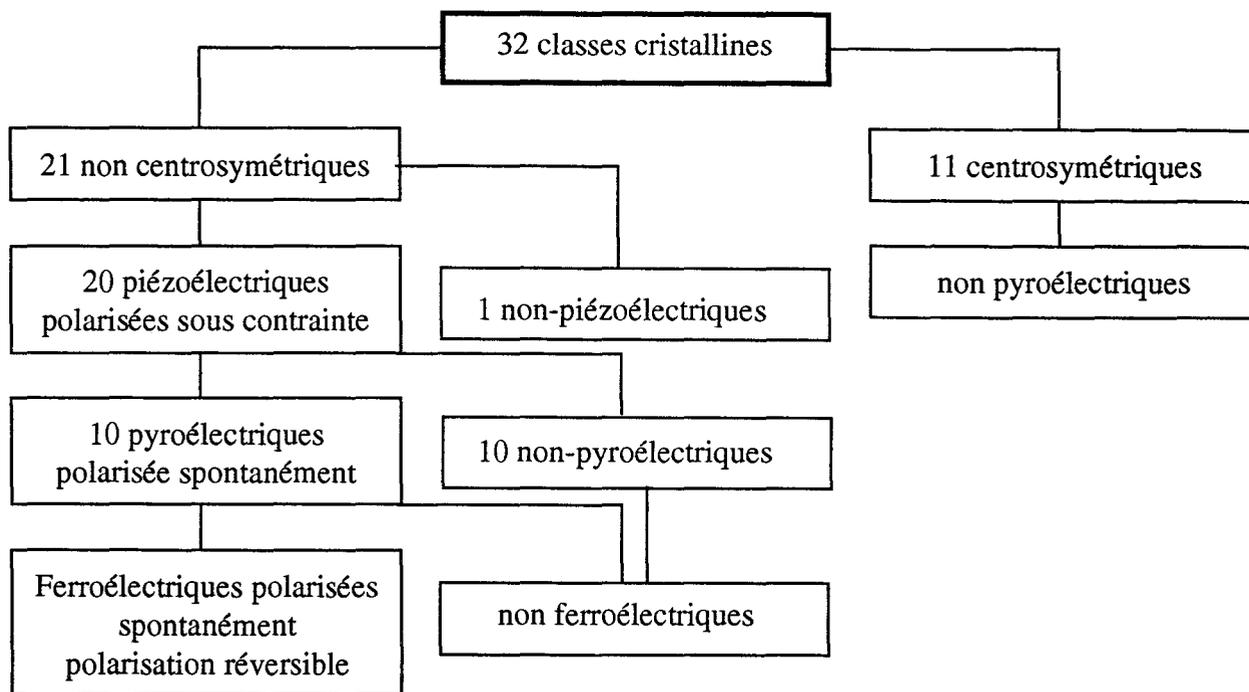
Représentation schématique d'une maille hexagonale en 2 dimensions, montrant la nature directionnelle de la piézoélectricité

- (a) maille non contrainte
- (b) une contrainte de traction appliquée dans une direction provoque une nette polarisation de la maille, la piézoélectricité est observée
- (c) une contrainte de traction appliquée dans cette direction ne provoque pas de polarisation, la piézoélectricité n'est pas observée

### *La ferroélectricité*

Les structures cristallines possèdent un certain nombre d'éléments de symétrie (centre de symétrie, miroirs plans, axes de rotation, et axes de rotation-inversion). Il existe 32 classes cristallines (ou groupes de points), basées sur la combinaison d'éléments de symétrie que chaque structure peut posséder. La figure I-2 donne une représentation schématique des différentes classes cristallines existant à l'état naturel.

Parmi ces 32 groupes, 11 sont centrosymétriques (et donc non piézoélectriques). Dans 10 classes piézoélectriques, une polarisation spontanée de la structure cristalline est présente en l'absence de contrainte appliquée ou d'un champ électrique. Ce sont les classes cristallines pyroélectriques. Dans les cristaux pyroélectriques, un net changement de polarisation est induit par un changement de température. Dans certains cristaux pyroélectriques, la direction de cette polarisation peut être modifiée par l'application d'un champ électrique ; ce sont les cristaux ferroélectriques [10].



**Figure I.2**

Représentation schématique des différentes classes cristallines existant à l'état naturel

## I-2-2 La piézoélectricité dans les céramiques ferroélectriques

### *Hystérésis ferroélectrique*

Les substances ferroélectriques, qui appartiennent à la famille des pyroélectriques, possèdent en propre le fait que leur polarisation spontanée peut être renversée par l'application d'un champ électrique.

- Elles possèdent une polarisation spontanée dont le module est constant (c'est-à-dire indépendant du champ électrique appliqué) et dont l'orientation peut occuper 2 et même 3 états privilégiés (deux directions antiparallèles suivant un ou plusieurs axes, cristallographiquement équivalents dans la phase non polaires).
- Un basculement de l'un à l'autre de ces états est possible, domaine par domaine, sous l'action d'un champ électrique convenablement orienté.
- Ces propriétés sont étroitement liées à la température et, passé un certain seuil  $T_c$  qui définit la Température de Curie, elles disparaissent même complètement.

Comme tous les pyroélectriques, les ferroélectriques possèdent une structure cristalline dépourvue de centre de symétrie.

A l'échelle macroscopique, la polarisation spontanée globale peut occuper au contraire un grand nombre d'états qui résultent de l'arrangement plus ou moins ordonné des différents domaines à l'intérieur de l'échantillon. En fonction du champ électrique continuellement variable, la polarisation est alors représentée par le cycle d'hystérésis (figure I.3).

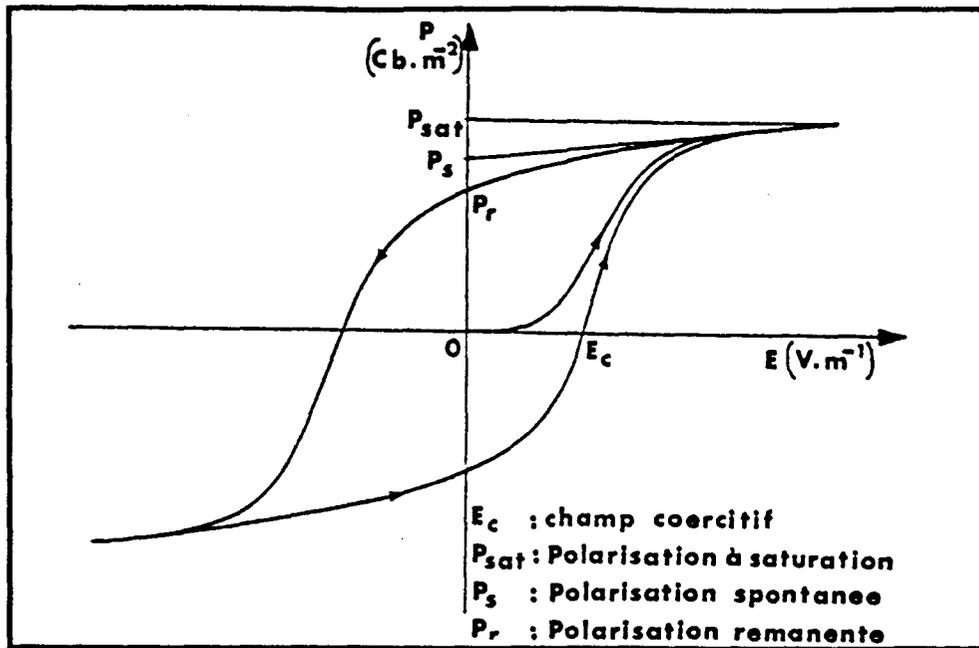


Figure I.3  
Cycle d'hystérésis

### *Polarisation des céramiques piézoélectriques*

Une céramique ferroélectrique polycristalline est composée de plusieurs domaines, où la polarisation spontanée de chaque maille à l'intérieur de chaque domaine a la même orientation.

Après frittage, ou après refroidissement de la céramique ferroélectrique depuis une température supérieure à sa température de Curie, les domaines se forment avec une orientation aléatoire, donc ni une nette polarisation, ni la piézoélectricité ne sont observées.

La piézoélectricité peut être induite dans une céramique ferroélectrique par le processus de polarisation, par lequel les domaines sont alignés préférentiellement par l'application d'un champ électrique.

Un champ électrique (supérieur au champ coercitif) est appliqué à la céramique ferroélectrique à température élevée (mais inférieure à la température de Curie, où la ferroélectricité disparaît) [9]. Durant la polarisation, la direction de la polarisation spontanée dans chaque domaine de la céramique ferroélectrique est modifiée dans la direction du champ appliqué. Ceci résulte en une nette polarisation de la céramique, et donc en la piézoélectricité.

Un rendement de polarisation complet (c'est-à-dire 100 % d'alignement de polarisation dans chaque grain) dans une céramique ferroélectrique est impossible à obtenir, car les orientations possibles de la polarisation dans chaque grain sont réduites par raison de symétrie.

### I-3 PROPRIETES DES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES

L'aptitude d'un matériau céramique piézoélectrique particulier pour une application donnée est basée sur ses diverses caractéristiques physiques et électriques. Les différentes constantes piézoélectriques sont reprises en annexe I dans l'étude relative aux équations d'état des phénomènes thermo-mécano-électriques.

Certaines de ces propriétés sont décrites ci-dessous.

### *Constantes piézoélectriques*

Comme la piézoélectricité est une propriété tensorielle, plusieurs constantes piézoélectriques différentes traduisent le changement de polarisation (ou déformation) développé dans une direction de la céramique par une contrainte (ou champ électrique) appliquée dans une direction différente. Par convention, la direction polaire est définie comme la direction  $x_3$ , tandis que  $x_1$  et  $x_2$  représentent deux directions perpendiculaires et/ou équivalentes.

Une céramique ferroélectrique polarisée a trois coefficients piézoélectriques non nuls ( $d_{33}$ ,  $d_{31}$  et  $d_{15}$ ). La constante piézoélectrique longitudinale ( $d_{33}$ ) explicite la polarisation développée selon  $x_3$  (c'est-à-dire dans la direction de polarisation) pour une contrainte appliquée dans la même direction. La constante piézoélectrique transverse ( $d_{31}$ ) explicite la polarisation développée selon  $x_3$  pour une contrainte appliquée dans une direction perpendiculaire ( $x_1$  ou  $x_2$ ). La constante piézoélectrique ( $d_{15}$ ) explicite une polarisation dans la direction  $x_1$  pour une contrainte de cisaillement autour de la direction  $x_2$ . Diverses applications emploient différentes configurations des matériaux céramiques piézoélectriques avec certaines conditions pour les grandeurs des constantes piézoélectriques.

### *Coefficient de couplage électromécanique*

La capacité de conversion d'énergie dans un transducteur piézoélectrique est un paramètre important. Le facteur de couplage électromécanique  $k$  est une mesure de cette efficacité, et est défini comme suit [9] :

$$k^2 = \frac{\text{Energie mécanique convertie en énergie électrique}}{\text{Energie mécanique totale reçue}}$$

$$= \frac{\text{Energie électrique convertie en énergie mécanique}}{\text{Energie électrique totale reçue}}$$

Les coefficients de couplage sont aussi des quantités tensorielles ; un coefficient de couplage spécifique ( $k_{ij}$ ) est associé à chaque coefficient piézoélectrique ( $d_{ij}$ ). Les valeurs du coefficient de couplage en fonction de la forme de l'éprouvette, du sens de polarisation et de la direction de vibration sont données en annexe II.

Le coefficient de couplage piézoélectrique est relativement faible ( $k < 0,1$ ) dans les cristaux piézoélectriques non ferroélectriques, alors qu'il atteint dans certaines céramiques ferroélectriques des valeurs plus élevées ( $0,4 \leq k \leq 0,7$ ) et même supérieures dans certains cristaux ferroélectriques ( $k \leq 0,9$ ).

### *Vieillessement*

Durant le processus de polarisation, la polarisation électrique dans chaque domaine d'une céramique piézoélectrique est modifiée dans la direction du champ électrique appliqué. Les modifications de ces domaines (qui peuvent constituer un grain entier ou une partie du grain de la céramique) sont supprimées par les grains avoisinants. Les mêmes forces mécaniques favorisent la relaxation des domaines (retour à leur configuration d'origine) après que le processus de polarisation soit complet. Ceci résulte en une réduction de la permittivité diélectrique et des constantes piézoélectriques avec le temps. Le vieillissement intervient sur une base de temps logarithmique de

telle sorte que les propriétés des céramiques piézoélectriques polarisées deviennent relativement stables après une certaine période (de l'ordre de 24 heures). Le vieillissement est une conséquence inévitable du processus de polarisation mais peut être minimisé par une étude particulière des matériaux céramiques piézoélectriques (c'est-à-dire composition, microstructure, etc ...) [3].

## II- LES CERAMIQUES ELECTRO-OPTIQUES

### II-1 INTRODUCTION

L'effet électro-optique se rencontre dans certains matériaux transparents et est relatif aux interactions avec un champ électrique qui modifie les propriétés optiques. Les matériaux électro-optiques sont utilisés dans une large variété d'applications, et deviennent d'une importance croissante avec la technologie laser et les communications optiques. Les matériaux ferroélectriques monocristallins, les plus remarquables étant le dihydrogénophosphate de potassium et le niobate de lithium, ont souvent été étudiés pour les applications électro-optiques ; cependant les difficultés pour obtenir des monocristaux de grandes tailles et sans défaut ont limité leur développement commercial.

Par contre, la découverte d'effets électro-optiques importants dans les céramiques à base de titano-zirconate de plomb dopées au lanthane (PLZT) a révélé de larges possibilités d'applications, et par conséquent les céramiques électro-optiques ont été le sujet de recherches considérables. Nous examinerons brièvement les principales propriétés des cristaux optiques et décrirons l'effet électro-optique.

### II-2 LES CRISTAUX OPTIQUES

Quand la lumière se propage au travers d'un matériau transparent, les vecteurs champ électrique, associés aux ondes électromagnétiques, vibrent dans les plans orthogonaux à sa direction de propagation. La vitesse ( $v$ ) d'un faisceau de lumière monochromatique se propageant à travers un cristal, est relative à l'indice de réfraction ( $n$ ) dans la direction parallèle au vecteur champ électrique.

$$v = \frac{c}{n}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

L'indice de réfraction varie avec la direction dans le cristal, dépendant de la symétrie. Les trois indices de réfraction principaux ( $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ ) sont définis suivant les trois directions principales ( $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ ), excepté dans les cristaux avec une symétrie moindre (monoclinique et triclinique). L'indice de réfraction effectif et les directions de polarisation principales pour une direction arbitraire de propagation d'onde dans un cristal peuvent être trouvés par la construction d'un diagramme optique, donné par :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad \text{ou} \quad B_1 x_1^2 + B_2 x_2^2 + B_3 x_3^2 = 1$$

où les quantités ( $B_1 = 1/n_1^2$  ;  $B_2 = 1/n_2^2$  et  $B_3 = 1/n_3^2$ ) sont les imperméabilités diélectriques de fréquence optique relative. Dans les matériaux isotropes (cristaux cubiques), les trois indices de

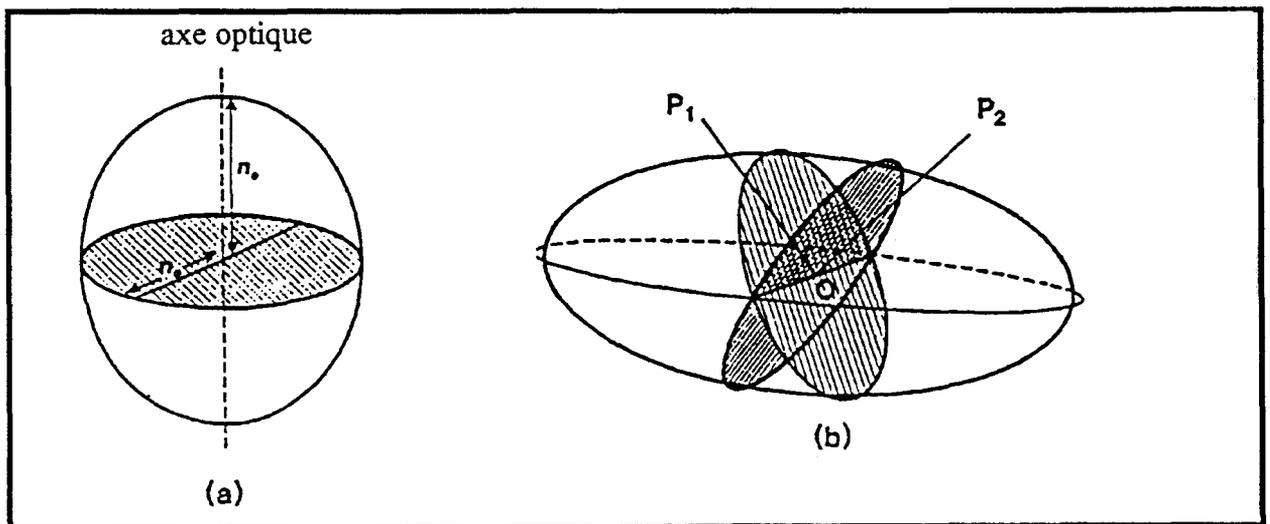
réfraction principaux sont identiques ( $n_1 = n_2 = n_3$ ) ; le diagramme correspond à une sphère, et la vitesse de propagation de la lumière est indépendante de la direction dans le cristal.

Les cristaux non cubiques présentent le phénomène de double réfraction ou biréfringence, car les indices de réfraction dépendent de la direction cristalline. Dans les cristaux biréfringents, la vitesse de la lumière dépend de la polarisation de la lumière et de la direction de propagation. Quand la lumière non polarisée, ou la lumière de polarisation arbitraire, se propage au travers d'un cristal biréfringent, la lumière est divisée en deux ondes planes orthogonales polarisées, traversant avec deux vitesses différentes. Ce sont les rayons ordinaires (o) et extraordinaires (e). Le diagramme pour les cristaux hexagonal, quadratique et rhomboédrique est donné par l'équation :

$$\frac{x_1^2}{n_o^2} + \frac{x_2^2}{n_o^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1$$

Le diagramme est une ellipsoïde de révolution autour de l'axe de symétrie principal (défini comme  $x_3$ ), et les indices de réfraction,  $n_o$  et  $n_e$ , donnent les vitesses d'onde des rayons ordinaires et extraordinaires, respectivement (figure I.4a). Ces cristaux sont dits optiquement uniaxes, et la direction  $x_3$  est l'axe optique. Une section du diagramme perpendiculairement à l'axe optique est un disque. Pour la propagation de la lumière suivant l'axe optique, les vitesses des deux ondes perpendiculaires sont les mêmes, c'est-à-dire que la double réfraction n'est pas observée.

Dans les cristaux orthorhombiques, monocliniques et tricliniques, le diagramme est une ellipsoïde triaxiale. Ces cristaux sont optiquement biaxes, car ils ont deux axes optiques ( $OP_1$  et  $OP_2$  dans la figure I.4b), c'est-à-dire, les directions où la double réfraction est observée. Le diagramme pour un cristal biaxial a des sections circulaires perpendiculaires aux deux axes optiques.



**Figure I-4**

Diagramme optique pour les :

- (a) cristaux uniaxes (hexagonal, quadratique, rhomboédrique),
- (b) cristaux biaxes (orthorhombique, monoclinique, triclinique)

### II-3 L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE

Dans les cristaux électro-optiques, la biréfringence dans une direction cristalline donnée peut être modifiée par un champ électrique appliqué.

L'effet électro-optique linéaire (ou Pockels) est une propriété tensorielle de rang 3 et prend la forme de l'équation :

$$\Delta B_{ij} = r_{ijk} E_k$$

où  $r_{ijk}$  est le coefficient électro-optique linéaire,  $E_k$  est le champ électrique appliqué, et  $\Delta B_{ij}$  est le changement dans le tenseur d'imperméabilité diélectrique relative,  $\Delta B_{ij}$  qui définit le diagramme optique :

$$B_{ij} x_i x_j = 1 \quad i, j = 1, 2, 3$$

L'ellipsoïde perturbée peut ne pas avoir ses axes principaux dans les mêmes directions qu'en l'absence de champ, donc cette équation représente une ellipsoïde d'orientation générale respectivement aux axes d'origine. Il contient des termes croisés tels que  $B_{12} x_1 x_2$  et  $B_{21} x_2 x_1$ . Cependant, comme  $B_{ij} = B_{ji}$ , le tenseur  $B_{ij}$  est réduit à six coefficients indépendants :

$$\begin{array}{ccc} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} B_1 & B_6 & B_5 \\ B_6 & B_2 & B_4 \\ B_5 & B_4 & B_3 \end{array}$$

Donc en notation abrégée, l'effet électro-optique linéaire devient :

$$\Delta B_i = r_{ij} E_j \quad i = 1, 2, \dots, 6 ; j = 1, 2, 3$$

L'effet électro-optique linéaire, comme propriété tensorielle de rang trois, est semblable à la piézoélectricité en ceci qu'il ne se produit pas dans les cristaux centrosymétriques.

L'indice de réfraction peut aussi être modifié de par l'effet électro-optique quadratique (ou Kerr) donné par :

$$\Delta B_{ij} = R_{ijkl} E_k E_l$$

où  $R_{ijkl}$  est le coefficient électrooptique quadratique.

L'effet électro-optique quadratique est une quantité tensorielle de rang 4 (c'est-à-dire semblable à l'électrostriction) et est présent dans tous les matériaux. Pour une orientation cristalline donnée, les coefficients linéaires ( $r$ ) et quadratique ( $R$ ) peuvent être déterminés à partir de la dépendance de la biréfringence ( $\Delta n$ ) avec le champ électrique appliqué ( $E$ ) au travers de la relation suivante :

$$r = - \frac{2\Delta n}{n^3 E} \quad R = - \frac{2\Delta n}{n^3 E^2}$$

En pratique, les effets électro-optiques linéaires et quadratiques peuvent être différenciés de la façon suivante : l'effet linéaire modifie la biréfringence déjà existante dans un cristal, tandis que l'effet électro-optique quadratique peut induire la biréfringence dans un cristal d'origine non-biréfringent.

## II-4 LES MONOCRISTAUX ELECTRO-OPTIQUES

Des effets électro-optiques importants sont observés dans les matériaux ferroélectriques. Les cristaux ferroélectriques ayant des effets électro-optiques linéaires (Pockels) importants comprennent : le dihydrogénophosphate de potassium (KDP), le dihydrogénophosphate d'ammonium (ADP), le niobate de lithium, le tantalate de lithium, le titanate de barium et le niobate double de barium et strontium, dont les coefficients électro-optiques ( $r_{ij}$ ) et les indices de réfraction sont donnés dans le tableau I.1.

Matériau	$r_{ij}$ (pm/V)	Indices de réfraction
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (KDP)	$r_{41} = 8,6$ $r_{63} = 11$	$n_o = 1,51$ $n_e = 1,47$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)	$r_{41} = 28$ $r_{63} = 8,5$	$n_o = 1,52$ $n_e = 1,48$
$\text{LiNbO}_3$	$r_{33} = 31$ $r_{13} = 8,6$ $r_{22} = 3,4$	$n_o = 2,29$ $n_e = 2,20$
$\text{LiTaO}_3$	$r_{33} = 30$ $r_{13} = 5,7$	$n_o = 2,175$ $n_e = 2,180$
$\text{BaTiO}_3$	$r_{33} = 23,0$ $r_{13} = 8,0$ $r_{42} = 820$	$n_o = 2,437$ $n_e = 2,365$
$(\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25})\text{Nb}_2\text{O}_6$	$r_{33} = 1300$ $r_{51} = 42$	$n_o = 2,312$ $n_e = 2,299$

**Tableau I.1**  
Coefficients électro-optiques linéaires et indices de réfraction  
de divers cristaux ferroélectriques [5]

Les cristaux ferroélectriques ayant des effets électro-optiques quadratiques (Kerr) importants comprennent le titanate de strontium, le tantalate de potassium et le tantalo-niobate de potassium.

## II-5 LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE

Les effets Pockels et Kerr peuvent être utilisés pour la modulation électro-optique de la lumière. Un exemple de dispositif de modulation est schématisé sur la figure I.5(a). Un cristal électro-optique (KDP) est placé entre deux polariseurs croisés. La lumière non polarisée est dirigée sur le premier polariseur où elle est polarisée dans la direction verticale. Cette lumière polarisée doit traverser le cristal électro-optique, le vecteur champ électrique du faisceau peut être décomposé en 2, suivant les axes  $x_1$  et  $x_2$  du cristal. Comme la propagation se fait suivant l'axe optique, les deux composantes traversent à la même vitesse. La lumière reste donc de polarisation plane tandis qu'elle se propage au travers du cristal électro-optique. Quand le faisceau lumineux émerge du cristal, il traverse un polariseur horizontal, il y a alors extinction complète.

Quand la tension est appliquée dans la direction  $x_3$ , une birefringence est créée, et une partie de la lumière est transmise au travers du second polariseur (figure I.5(b)) [5].

Quant une tension correspondant à la tension à mi-longueur d'onde ( $V_o$ ) est appliquée, le changement de phase atteint  $\pi$  radian, et la transmission atteint 100 %. A la tension à mi-longueur d'onde, le plan de polarisation de la lumière incidente est basculé de  $90^\circ$  par le cristal électro-optique et donc toute la lumière est transmise au travers du second polariseur.

La modulation électro-optique peut être obtenue de la même façon dans le mode transverse, où la direction de propagation est perpendiculaire à la tension appliquée.

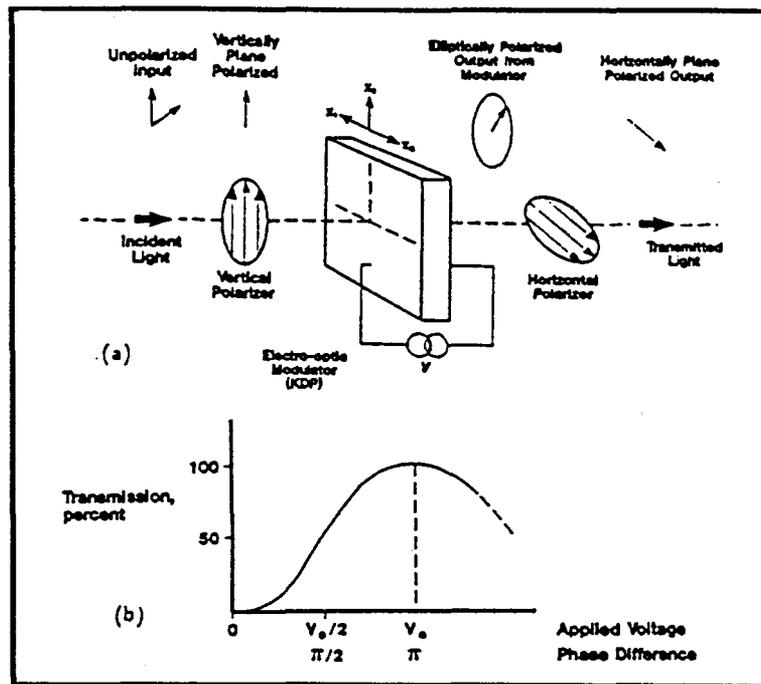


Figure I.5

- (a) Schéma d'un modulateur électro-optique, basé sur l'effet Pockels, avec l'état de polarisation du faisceau de lumière montré pour différentes positions dans le système ;  
 (b) tracé du % de transmission en fonction de la tension appliquée (et différence de phase) pour le système modulateur électro-optique montré en (a)

### III- LES CERAMIQUES PLZT

#### III-1 INTRODUCTION

Les céramiques ferroélectriques ont un grand nombre de propriétés qui les rendent attractives pour de nombreuses applications. Ces propriétés comprennent une constante diélectrique et des coefficients piézoélectriques élevés, des pertes diélectriques relativement faibles, une forte résistivité électrique, une insensibilité à l'humidité, un bon coefficient de couplage, une dureté moyenne et des coefficients pyroélectriques assez intéressants. Pour certaines compositions, une transparence optique et des coefficients électro-optiques élevés peuvent être obtenus. Bien que ces propriétés ne se combinent pas toujours pour produire un effet optimal dans chaque application, on peut rencontrer des systèmes qui combinent plusieurs des propriétés précédemment décrites, ce qui offre la possibilité de mettre au point de nouvelles applications. C'est particulièrement vrai quand on considère la combinaison des propriétés relatives au comportement électromécanique (piézoélectrique) et celles relatives aux propriétés électriques et optiques.

Le système titano-zirconate de plomb (PZT) modifié au lanthane (PLZT) permet d'obtenir des matériaux développant les propriétés piézoélectriques ou électro-optiques. Avant de présenter les propriétés des PLZT, nous rappelons tout d'abord celles des PZT et en particulier l'effet piézoélectrique afin de mieux faire apparaître les effets associés à l'ajout de lanthane.

### III-2 PRESENTATION

#### Les PZT

Le système PZT a d'abord été étudié au Japon par Shirane et al [12], et les premières compositions de ce système ont été développées aux USA par Jaffe [13].

La céramique PZT résulte de la solution solide continue qui existe entre  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ , comme nous pouvons le voir sur le diagramme de phase de la figure I.6.

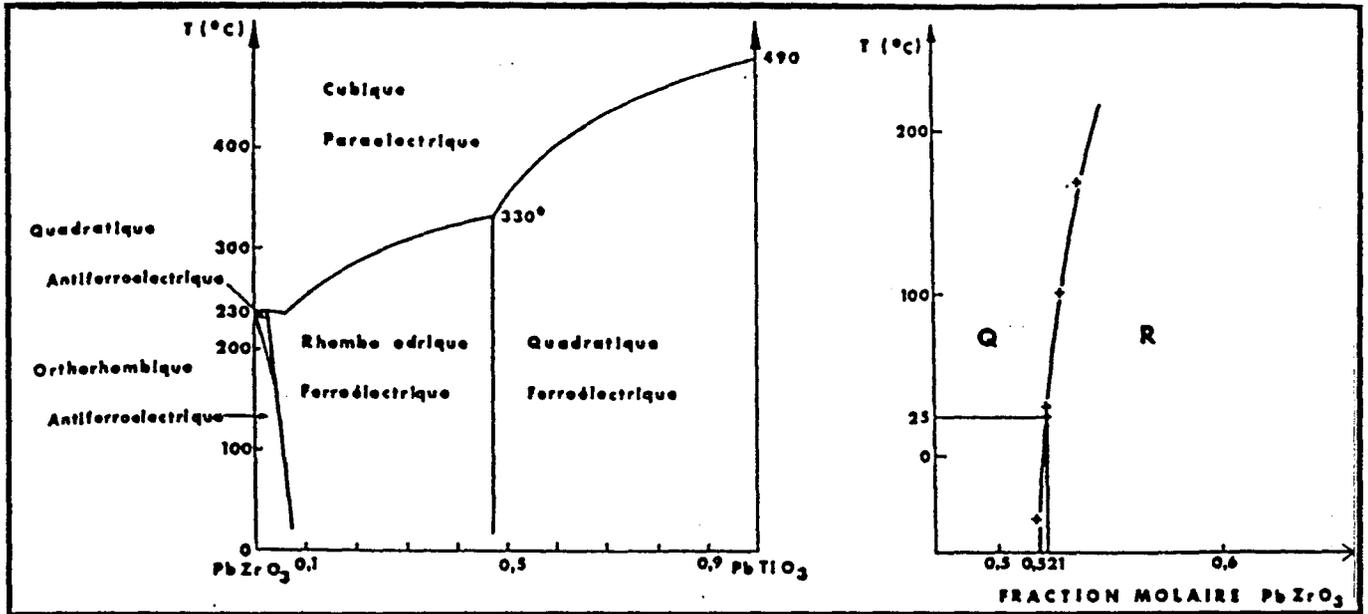


Figure I.6

Diagramme d'équilibre  $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  et détail du diagramme près de la région morphotropique [12]

Le titanate et le zirconate de plomb dérivent de la même structure pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$  et de maille cubique existante au-dessus de la température de Curie (figure I.7).

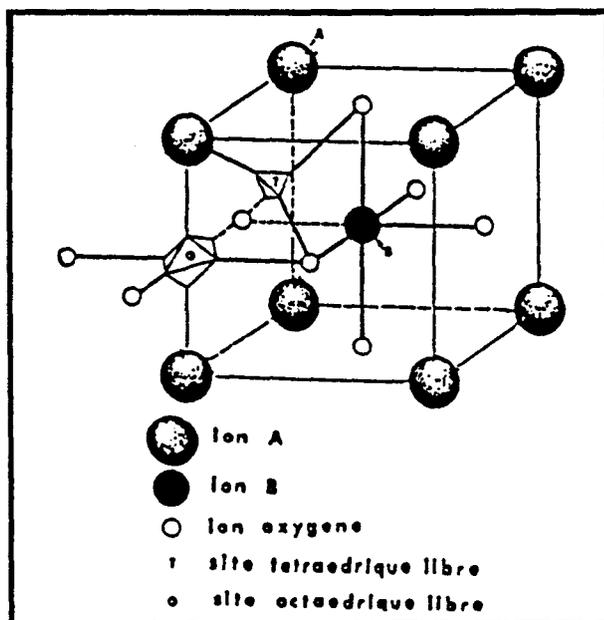


Figure I.7

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$   
Pour  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  : A ( $\text{Pb}^{2+}$ ) - B ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ )

Le titanate de plomb fait partie des matériaux ferroélectriques. Au point de Curie, qui correspond à la température de transition (490°C), il devient cubique et correspond à l'état paraélectrique, non polaire ; en-dessous de cette température, la phase prend une structure moins symétrique (structure quadratique) et de caractère ferroélectrique.

Le zirconate de plomb qui a une structure orthorhombique en-dessous de 230°C (température de Curie) est de caractère antiferroélectrique. Dans les matériaux antiferroélectriques, deux mailles adjacentes ont leur polarisation alignée dans des directions opposées, donc la polarisation totale d'un matériau antiferroélectrique est nulle.

La substitution de  $Zr^{4+}$  à  $Ti^{4+}$  dans  $PbTiO_3$  réduit la distorsion du réseau quadratique et provoque l'apparition d'une autre phase ferroélectrique à structure rhomboédrique (figure I.8). La limite entre la phase quadratique et rhomboédrique est pratiquement indépendante de la température et cette région (à environ 52,1 % de  $PbZrO_3$ ) est appelée morphotropique. En fait, les deux phases coexistent dans cette région et ceci explique les propriétés électriques exceptionnelles des céramiques PZT dans cette zone.

Des travaux ont été publiés pour tenter d'expliquer le maximum d'activité piézoélectrique dans la région morphotropique [14] et [15]. Une explication consiste à considérer que c'est la conséquence du maximum de la valeur de la constante diélectrique associée à la valeur élevée de la polarisation rémanente [15].

Dans la phase quadratique, la distorsion ferroélectrique est orientée suivant les six directions [100] de la maille perovskite ; et dans la phase rhomboédrique, la distorsion est orientée suivant les huit directions [111]. La polarisation dans la zone morphotropique est donc facilitée car la polarisation spontanée dans chaque domaine peut être commutée en l'une des 14 orientations possibles.

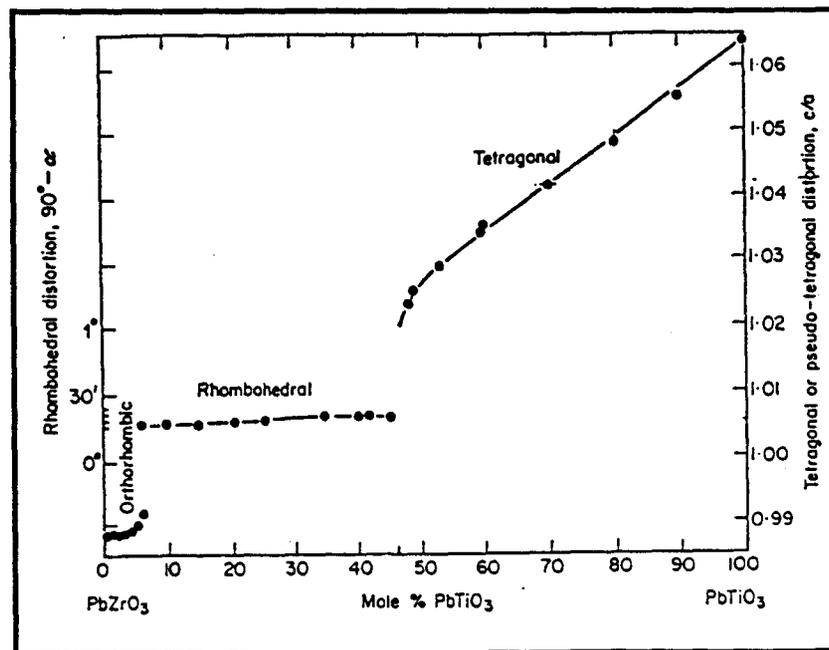


Figure I.8

Variation de la distorsion de la maille en fonction de la composition, à la température ambiante [9]

Depuis la découverte par Jaffe [13] [16] des remarquables propriétés diélectriques des céramiques polarisées de  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  avec  $x$  voisin de 0,5, un nombre considérable de travaux ont été entrepris pour étudier en détail les variations des constantes diélectriques, élastiques et piézoélectriques avec la température, la composition et le champ électrique de polarisation. On s'aperçut rapidement que ces propriétés pouvaient être considérablement modifiées par la substitution des ions Pb ou (Zr, Ti) par d'autres ions ; les recherches s'orientèrent alors intensivement vers les modifications à apporter à la formule de base  $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  pour améliorer telle ou telle qualité du matériau suivant l'application désirée ; la seule caractéristique commune à tous les composés expérimentés est l'existence d'un maximum du coefficient de couplage électromécanique à la limite de phase "rhomboédrique - quadratique" (figure I.9).

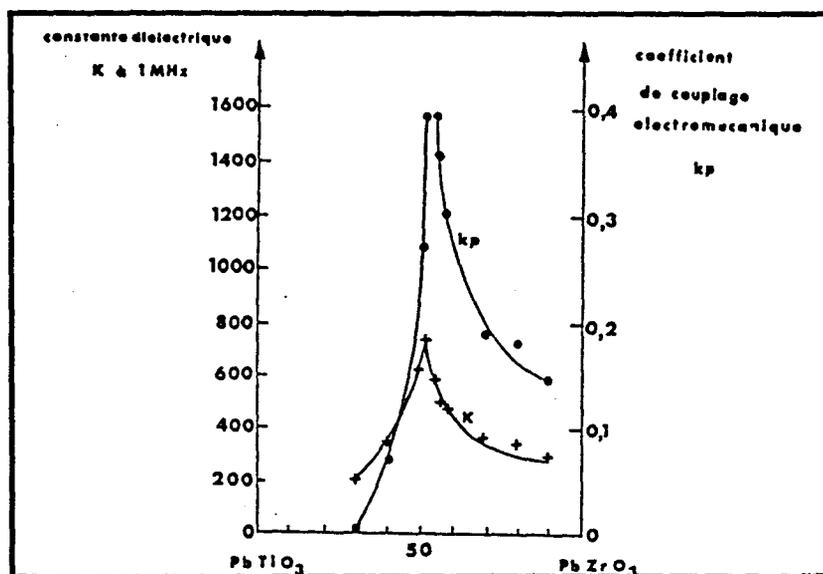


Figure I.9

Variations de la constante diélectrique (K) et du coefficient de couplage électromécanique ( $k_p$ ) à 25°C en fonction de la composition [16]

#### *Les dopants (éléments en substitution)*

On peut classer les dopants en diverses catégories selon les effets sur les propriétés et principalement la conductivité. On distingue : les donneurs d'électrons, les accepteurs d'électrons, les additions isovalentes et les additions qui existent sous plusieurs valences dans le réseau. Les donneurs d'électrons sont considérés comme des ions de valence plus élevée que l'ion dont ils prennent la place :  $M^{m+} \rightarrow M^{n+}$  avec  $m > n$ . Les accepteurs d'électrons ont par contre une valence plus faible et contribuent à créer des trous :  $M^{m+} \rightarrow M^{n+}$  avec  $m < n$ .

Les céramiques élaborées par frittage à l'air ont naturellement une conductivité de type p (ceci résulte de l'accroissement de lacunes dans les sites A (Pb), ces lacunes agissent comme des accepteurs). La substitution d'éléments donneurs ou accepteurs d'électrons dans les sites A et B diminue ou accroît la conductivité par effet de compensation selon lequel la concentration d'électrons et de trous reste constante [8].

Parmi les additifs aux céramiques PZT, on trouve :

1- Des additifs donneurs tels que  $Nb^{5+}$  remplaçant  $Zr^{4+}$  ou  $La^{3+}$  remplaçant  $Pb^{2+}$  afin de neutraliser la conductivité de type p naturelle des PZT et de cette façon augmenter la résistivité électrique. Ils sont habituellement compensés par des lacunes de site A. Ces additifs accroissent la réorientation des domaines, et les matériaux produits sont caractérisés par un cycle d'hystérésis carré, un champ coercitif diminué, une polarisation rémanente élevée, une constante diélectrique élevée, un facteur de couplage électromécanique maximal, une perte diélectrique élevée, une compliance élevée et un vieillissement réduit. Les applications typiques sont les hydrophones, les pickups de phonographe, les sondes et les hauts parleurs ; c'est-à-dire les applications qui nécessitent une sensibilité élevée.

2- Des additifs accepteurs tels que  $Fe^{3+}$  remplaçant  $Zr^{4+}$  sont compensés par des lacunes d'oxygène et ont habituellement une solubilité limitée dans la maille. La réorientation des domaines est limitée, et de là, les céramiques avec des additifs donneurs sont caractérisées par un cycle d'hystérésis très peu développé, une constante diélectrique faible, une perte diélectrique faible, une compliance faible et une vitesse de vieillissement élevées. Les applications typiques sont des dispositifs de puissance élevée tels que les sonars et les transducteurs ultrasoniques.

3- Les additifs isovalents tels que  $Ba^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$  remplaçant  $Pb^{2+}$  ou  $Sn^{4+}$  remplaçant  $Zr^{4+}$ , dans lesquels l'ion de substitution est de même valence et a approximativement la même taille que l'ion remplacé. Leur solubilité est très grande et peut résulter en un point de Curie plus bas et en constantes supérieures. Le cycle d'hystérésis peut être peu développé sans autres additifs. Les autres propriétés comprennent de faibles pertes diélectriques, une compliance basse et une vitesse de vieillissement supérieure.

#### *L'oxyde de lanthane*

L'oxyde de terre rare  $La_2O_3$  est un dopant de type donneur. D'après la règle de Goldschmidt, la position probable du dopant dans les sites A ou B peut être déterminée si les rayons de l'ion et de l'ion substitué ne diffèrent pas de plus de 15 % ( $La^{3+}$  :  $R_i = 0,122$  nm ;  $Pb^{2+}$  :  $R_i = 0,132$  nm ;  $Zr^{4+}$  :  $R_i = 0,088$  nm ;  $Ti^{4+}$  :  $R_i = 0,064$  nm), aussi le  $La^{3+}$  peut-il être substitué au  $Pb^{2+}$ , l'excès de charge des ions trivalents doit être compensé par les lacunes dans le réseau perovskite ( $ABO_3$ ). Si la compensation de charge est pourvue exclusivement par les lacunes de site A, la composition sera décrite par la formule générale :



Tandis que pour la compensation pourvue par les lacunes de site B, la composition sera décrite par :



Il est vraisemblable que le véritable défaut de structure des PLZT soit une combinaison des lacunes de site A et B [17].

Nous retiendrons, cependant la formule (2) qui conduit à un matériau plus riche en plomb, ce qui favorise la densification de la céramique [1].

Les compositions PLZT sont habituellement désignée par PLZT X/Y/Z où X = 100 x, Y = 100 (1-y) et Z = 100 y.

Les premières études détaillées des céramiques du système PLZT ont été reportées dans deux publications en 1971 [1] [2]. Au cours de cette étude, Haertling et Land ont développé le diagramme de phase à température ambiante pour le système PLZT (figure I.10).

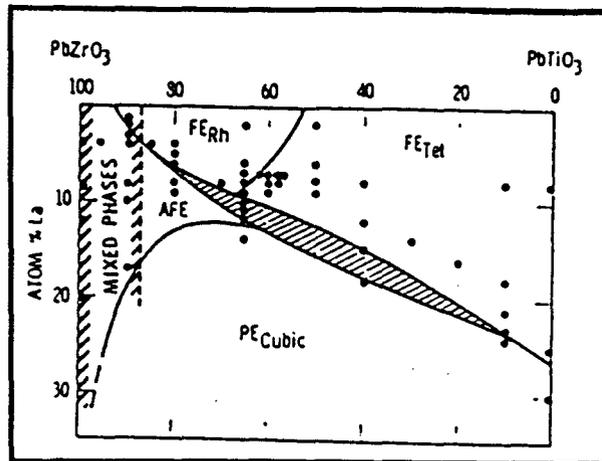


Figure I.10

Diagramme de phase à température ambiante du système PLZT [1]  
 FE : ferroélectrique ; PE : paraélectrique ; AFE : antiferroélectrique  
 Rh : rhomboédrique ; Tet : quadratique

Le diagramme est présenté pour des teneurs de lanthane jusque 30 at % car des teneurs supérieures produisent une phase cubique non ferroélectrique à température ambiante quel que soit le rapport de  $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ .

On peut noter que :

- 1- Des faibles variations en La produisent des changements importants dans l'étendue des phases.
- 2- L'augmentation de la teneur en lanthane accroît l'étendue de la phase antiferroélectrique (AFE) par rapport à la phase ferroélectrique (FE).
- 3- L'augmentation de la teneur en lanthane favorise la phase ferroélectrique quadratique par rapport à la phase rhomboédrique.

L'ajout de lanthane à  $\text{PbTiO}_3$  réduit le point de Curie par formation de la solution solide ; environ 26 % (at) de lanthane est nécessaire pour abaisser le point de Curie jusqu'à la température ambiante.

La zone hachurée correspond à une transition diffuse où plusieurs phases sont en présence. La solubilité limite du La dans la structure PZT varie avec le rapport Zr/Ti, elle est de 4 % (at) pour  $\text{PbZrO}_3$  et atteint 32 % (at) pour  $\text{PbTiO}_3$ . On retrouve la zone morphotropique entre les deux phases ferroélectriques quadratiques et rhomboédriques comme nous l'avons vu dans le diagramme PZT. La composition dans le système PLZT pour les applications piézoélectriques ont des teneurs en lanthane généralement inférieures à 6 % (at) et sont localisées autour de la zone morphotropique. Alors que les compositions des céramiques électro-optiques possèdent des teneurs en lanthane de 6 % (at) et plus.

### III-3 LA MICROSTRUCTURE

Une céramique est considérée comme un agrégat compact de grains orientés de manière aléatoire les uns par rapport aux autres. Chaque grain est un monocristal de forme polyédrique limité dans l'espace par des zones, appelées joints de grains. Les céramiques s'élaborant le plus souvent

par réaction à l'état solide, on peut y retrouver des produits n'ayant pas participé entièrement aux réactions, qui sont placés préférentiellement aux joints de grains, ou des phases en équilibre thermodynamique avec la phase recherchée. Lors de l'opération de frittage, les phénomènes de croissance granulaire peuvent conduire à l'emprisonnement de pores à l'intérieur des grains, un phénomène plus général étant la réduction incomplète des pores existant dans la région commune à plusieurs grains. Ainsi une céramique se présente-t-elle comme un ensemble de grains de nature anisotrope, séparés par des joints dans lesquels peuvent se trouver des pores et des impuretés. La porosité agit sur la polarisation électrique des céramiques. Les céramiques ayant une trop faible densité ne sont pas polarisables et il y a généralement destruction du matériau appelée claquage quand on applique un champ électrique élevé. En pratique on recherche le maximum de densité pour entre autre éviter ce phénomène.

Les céramiques PZT sont composées de grains dont la taille dépend de nombreux facteurs : les principaux étant la composition chimique et le mode de fabrication. La taille moyenne varie entre 2 et 10 microns. Les céramiques piézoélectriques possèdent une taille de grain dans la gamme de 2 à 6  $\mu\text{m}$ , tandis que les céramiques électro-optiques couvrent une gamme plus large de 2 à 10  $\mu\text{m}$ , dépendant de l'effet électro-optique spécifique optimisé. Nous développerons l'influence de la microstructure sur les propriétés piézoélectriques et électro-optiques dans la suite de ce chapitre (III-4 et III-5). Chaque grain de la céramique PLZT est divisé en domaines ou régions dans lesquelles l'axe polaire (ou polarisation) conserve la même orientation. La taille de ces domaines est de l'ordre de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ .

### III-4 PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES DES PLZT

Les propriétés électriques (et piézoélectriques) peuvent être modifiées par de nombreux facteurs notamment ceux liés à la composition et à la structure.

#### *Influence de la composition*

Les compositions pour les applications piézoélectriques sont localisées dans la zone morphotropique où les propriétés sont optimales. La constante diélectrique, la polarisation rémanente, les coefficients piézoélectriques et le facteur de couplage électromécanique sont tous augmentés à leur valeur maximale. Parmi ces compositions, celles situées du côté de la phase quadratique sont habituellement des matériaux "durs" (champ coercitif élevé) tandis que celles situées du côté rhomboédrique sont des matériaux "doux" (champ coercitif faible).

On trouve des applications spécifiques aux matériaux "durs" ou "doux". Les applications pour les compositions se trouvant le long de la limite de phase rhomboédrique ferroélectrique - orthorhombique antiferroélectrique sont peu nombreuses et limitées aux dispositifs utilisant la transformation de phase ferroélectrique - antiferroélectrique. Les applications pyroélectriques existent pour certaines compositions dont le point de Curie est réduit, incluant celles qui utilisent les effets pyroélectriques réversibles entre les phases rhomboédrique haute température et basse température. Les compositions riches en titanate de plomb sont spécialement utilisées pour les dispositifs d'ondes acoustiques de surface. Par ailleurs, les compositions dans la région antiferroélectrique peuvent être utilisées pour des capacités très stables sous champs électriques élevés.

Les propriétés mécaniques des matériaux PLZT sont telles que ces céramiques peuvent tolérer des déformations inhabituellement élevées (0,3 %), avant qu'une fracture ne se produise. Ceci est dû

aux propriétés ferroélastiques qui adaptent la déformation et dissipent la contrainte par la réorientation des domaines. Un tel comportement peut aussi résulter en un changement de l'état de polarisation d'un ferroélectrique polarisé ; cela a été montré pour la PLZT 7/65/35 par Maldonado et Meitzler [18].

### Le module de Young

Tawfik et Abd El Salam [19] ont reporté que l'addition de lanthane jusque 0,3 % at de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à la PZT, décroît le module de Young. Ils ont par ailleurs [20] montré la variation du module de Young avec le rapport Zr/Ti pour une PZT pure et une PZT dopée avec 0,1 % en poids de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (figure I.11).

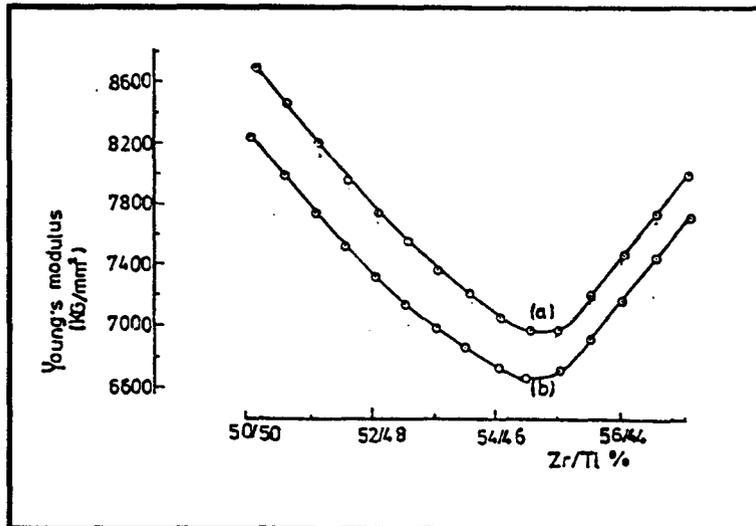


Figure I.11

Variation du module de Young en fonction de la composition pour :  
 (a)  $\text{Pb}(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3$  pure ; (b)  $\text{Pb}(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3 + 0,1 \text{ pds } \% \text{La}_2\text{O}_3$  [20]

D'après ceux-ci, l'addition de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à la composition décroît le module de Young (courbe b) car  $\text{La}^{3+}$  a une taille ionique (0,122 nm) inférieure à celle de  $\text{Pb}^{2+}$  (0,132 nm) et la substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{La}^{3+}$  entraîne le relâchement des ions et les restreint à vibrer à plus basse fréquence que pour la composition  $\text{Pb}(\text{Zr}/\text{Ti})\text{O}_3$  pure correspondante. Aussi, la valeur minimale du module de Young est obtenue au voisinage de la transition de phase. Ceci peut être expliqué par la décroissance graduelle de la tétragonalité au voisinage de  $(\text{Zr}/\text{Ti}) \approx 55/45$ . De plus, ce minimum est causé par la polarisation supérieure à cette composition.

Les propriétés des céramiques ferroélectriques, qu'elles soient diélectriques, mécaniques ou optiques sont relatives à la réponse au stimulus électrique, c'est pourquoi le comportement électrique de ces matériaux est important pour les applications dans les dispositifs piézoélectriques et électro-optiques.

Haertling et Land [1] ont déterminé les valeurs des constantes diélectriques en fonction de la température pour différentes compositions avec des rapports Zr/Ti de 65/35 et 40/60. Les pics observés (figure I.12) dans la constante diélectrique sont réduits en hauteur et en température quand la teneur en La augmente. Le point de Curie diminue jusque 8 % (at) de La, puis le pic diminue en hauteur et devient plus diffus, sans véritable changement en température pour les teneurs en La supérieure. Ce changement de comportement pour 8 et 9 % (at) La peut indiquer que les phases ferroélectrique/cubique mélangées sont présentes à une échelle macroscopique ou microscopique.

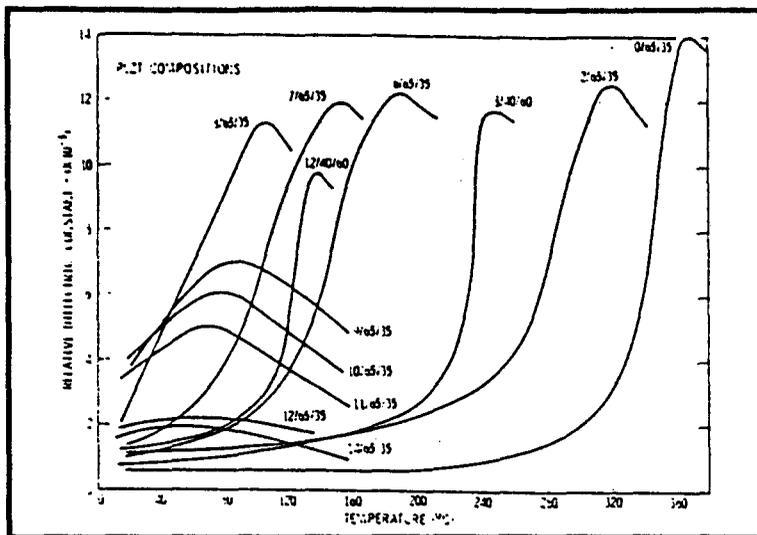


Figure I.12  
Constantes diélectriques en fonction  
de la température [1]

Certaines propriétés typiques pour un certain nombre de compositions du système PLZT sont reportées sur la figure I.13. Sur la figure I.13A sont reportées les constantes diélectriques à température ambiante. Pour le rapport Zr/Ti de 65/35, elles augmentent avec l'ajout de lanthane. En règle générale, les compositions riches en  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  sont caractérisées par des constantes diélectriques basses ( $K = 150-300$ ) et des tangentes de perte de l'ordre de 1 % ou moins. Le maximum des constantes diélectriques apparaît le long des limites de phase ferroélectrique-cubique et ferroélectrique quadratique-ferroélectrique rhomboédrique. Les tangentes de perte dans ces régions atteignent aussi des valeurs maximales de 6 % et 4 % respectivement.

La figure I.13B illustre les variations de la polarisation rémanente à saturation ( $P_R$ ) ; les valeurs sont à peu près constantes dans le système, même pour des rapports Zr/Ti aussi bas que 10/90. Des réductions significatives apparaissent bien sûr, aux limites des phases ferroélectrique-antiferroélectrique et ferroélectrique-cubique.

Les valeurs du champ coercitif ( $E_c$ ) (fig. I.13C), contrairement à la polarisation rémanente, changent plus graduellement et sur une large gamme dans un domaine donné. Par exemple,  $E_c$  pour les compositions avec un rapport Zr/Ti constant de 65/35, varie régulièrement de 13,7 à 6,8 kV/cm à la transition de phase quadratique-rhomboédrique ; ces valeurs vont de 2,8 à 35,5 kV/cm dans la région de phase ferroélectrique. Les valeurs du coefficient de couplage électromécanique ( $k_p$ ) en fonction du diagramme de phase sont données sur la figure I.13D. Le coefficient de couplage électromécanique augmente avec la concentration en La. Il atteint sa valeur maximale pour  $x = 7$  at % (60 % de  $\text{PbZrO}_3$ ), c'est-à-dire au voisinage de la zone morphotropique et on a  $k_p = 0,72$ . Il décroît de façon abrupte vers 8 à 9 % de La et devient nul pour la composition 9/65/35, dans ce cas  $E_c$  et  $P_R$  sont nuls en l'absence de champ appliqué (absence d'une anisotropie de structure). Cette composition ne présente pas d'effet piézoélectrique par contre elle possède des propriétés électro-optiques très intéressantes.

La figure I.14 reprend les différents types de cycles d'hystérésis dans le système PLZT. Ceux-ci comprennent :

- 1- un cycle antiferroélectrique (phase orthorhombique antiferroélectrique) sous la forme d'un cycle à double boucle avec une portion linéaire.
- 2- un cycle carré (phase rhomboédrique ferroélectrique) avec un champ coercitif faible.
- 3- un cycle carré (phase quadratique ferroélectrique) avec un champ coercitif très important.
- 4- un cycle très mince (slim-loop) montrant un comportement ferroélectrique sous champ induit.
- 5- un cycle linéaire caractéristique des diélectriques non ferroélectriques.

Les propriétés ferroélectriques associées à chacune de ces compositions sont reliées à leurs propriétés électro-optiques.

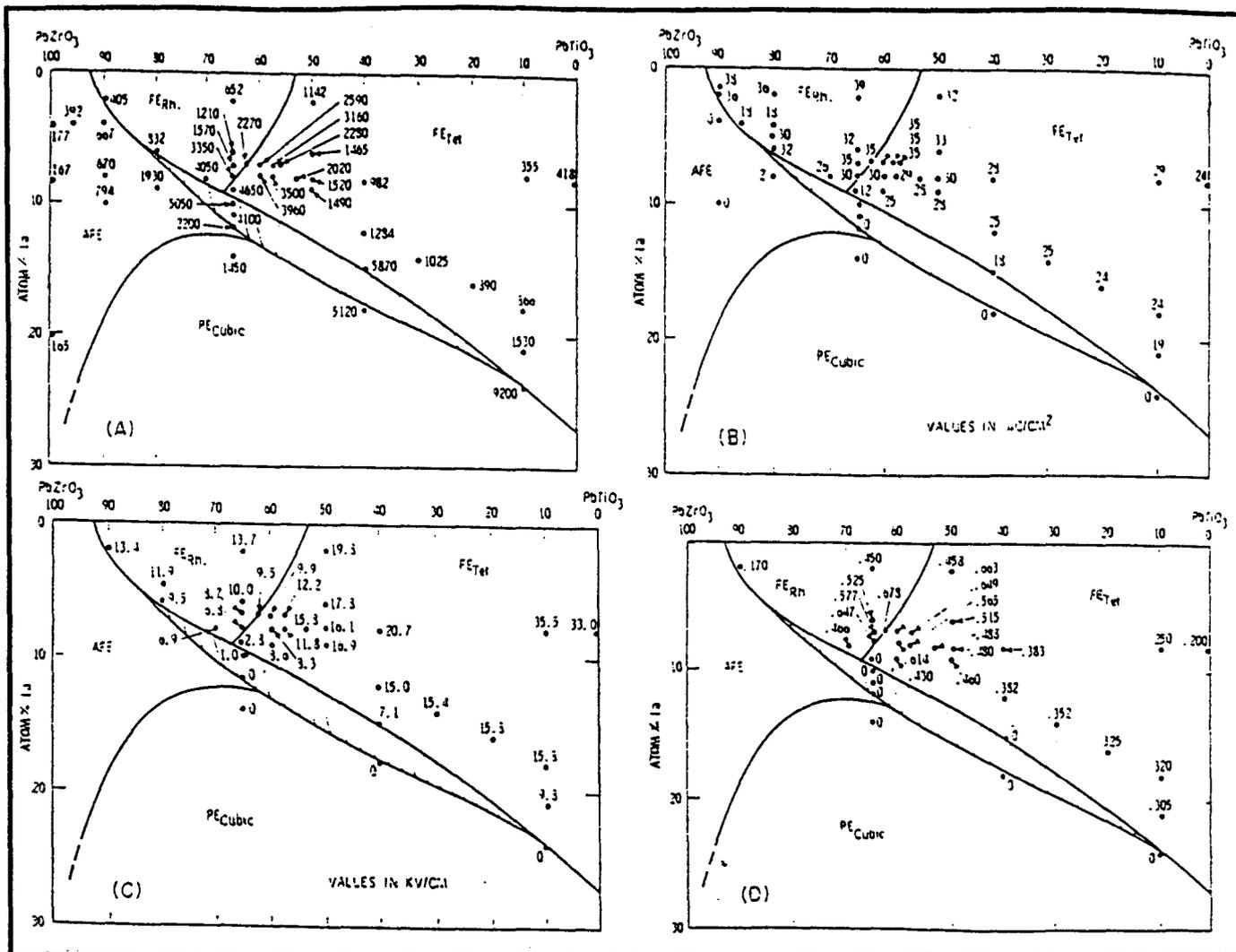


Figure I.13

(A) Constante diélectrique, (B) polarisation rémanente, (C) champ coercitif et (D) coefficient du couplage électromécanique dans le système PLZT [1]

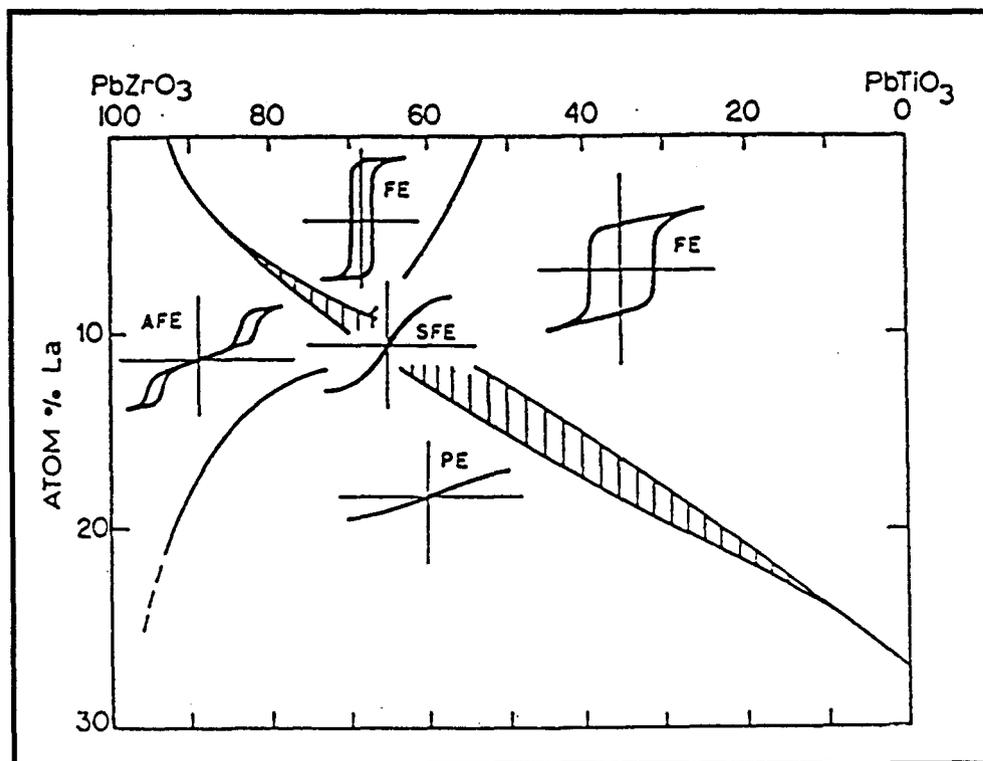


Figure I.14

Différents types de cycles d'hystérésis en fonction des compositions dans le système PLZT [8]

### Propriétés pyroélectriques

Dans un matériau pyroélectrique, la polarisation varie en réponse à un changement de température. Cet effet est quantifié par un coefficient pyroélectrique  $\gamma$  ( $C/cm^2 \text{ } ^\circ C$ ). Ce type de matériau est utilisé pour les applications de dispositifs sensibles en température. Le coefficient pyroélectrique dans les céramiques PLZT est grand et augmente rapidement avec la teneur en lanthane ; ceci est dû à la décroissance de la température de Curie correspondante [ 21].

Pour un rapport Zr/Ti de 65/35, le coefficient pyroélectrique est de  $3,5 \times 10^{-8} C/cm^2 \text{ } ^\circ C$  sans La et atteint  $17 \times 10^{-8} C/cm^2 \text{ } ^\circ C$  pour 8 % (at) La. Cette dernière valeur est supérieure à celle obtenue pour tout autre matériau, excepté pour certaines compositions de  $(Sr, Ba)Nb_2O_6$  monocristallins.

### Influence de la microstructure

Les propriétés électriques des céramiques PLZT dépendent principalement de leurs compositions, mais elles dépendent aussi de leurs microstructures et notamment de la densité et de la taille de grain.

Pour une composition 8/65/35, la température de Curie décroît linéairement avec l'augmentation de la taille de grain [22]. L'augmentation de la polarisation rémanente et de la permittivité au point de Curie et la diminution du champ coercitif avec l'augmentation de la taille de grain ont été présentées par Okazaki [22]. Par ailleurs, l'impédance de résonance ( $Z_r$ ) et les constantes piézoélectriques  $k_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$  et le module  $Y_0$  sont davantage marqués par la taille de grain que par la porosité. Le  $k_p$  décroît avec l'augmentation de la porosité et avec la diminution de la taille de grain.

La dépendance de la taille de grain sur le point de Curie, la polarisation rémanente et les constantes piézoélectriques peuvent être expliquées par la présence aux joints de grains et aux parois des domaines, d'une couche dans laquelle des sites associés à une charge d'espace (lacunes, impuretés) se déplacent avec un temps de relaxation faible sous l'action d'un champ externe ou d'un champ dépolarisant [3] [22].

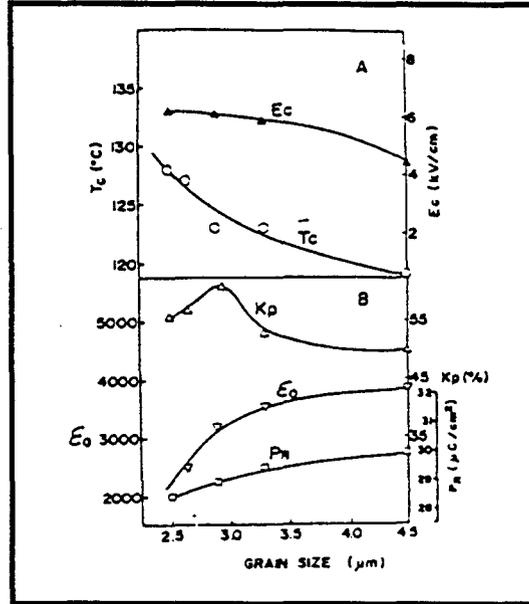
P. Duran et C. Moure [23] ont montré aussi la dépendance des constantes diélectriques et piézoélectriques, pour la composition 8/65/35, en fonction de la densité et de la taille de grain. Dans le tableau I.2, on peut constater l'augmentation de la constante diélectrique et de la polarisation rémanente avec l'augmentation de la densité, tandis que la température de Curie décroît.

Propriétés	Poudres utilisées			Réf. [1]
	A	B	C	
Densité relative (%)	98,9	99,5	97	99,9
Constante diélectrique	2905	3211	1765	3350
Tg $\delta$	0,039	0,031	0,035	
Température de Curie ( $^\circ C$ )	121	123,5	138	105
$K_p$	0,48	0,61	0,44	0,64
Polarisation rémanente ( $\mu C/cm^2$ )	25	29	26,6	30

**Tableau I.2**

Dépendance des constantes diélectriques et piézoélectriques en fonction de la densité (PLZT 8/65/35) [23]

Sur la figure I.15, on note que le coefficient de couplage électromécanique atteint une valeur maximale pour une taille de grain de 2,9  $\mu\text{m}$ , et décroît pour des tailles de grain supérieures. Ce comportement peut être relié à un processus complexe de polarisation. On observe aussi que le champ coercitif et le point de Curie diminuent avec l'augmentation de la taille de grain, tandis que la constante diélectrique et la polarisation augmentent.



**Figure I.15**

Constantes diélectriques et piézoélectriques pour des échantillons PLZT 8/65/35 en fonction de la taille de grain [22]

L'influence de la taille de grain a été traitée par certains auteurs en terme de contraintes internes quand les domaines et les grains sont de tailles comparables. Une hypothèse proposée suppose que la paroi doit pouvoir se déplacer librement sous l'action d'un champ électrique quand la taille de grain est grande par rapport à celle du domaine ferroélectrique [24]. Si la taille du grain décroît, le mouvement des parois est gêné par l'action des joints de grains qui interviennent comme point d'ancrage. La mobilité des parois est alors réduite et leur contribution aux propriétés ferroélectriques diminue.

### *Influence du temps*

Les propriétés diélectriques et piézoélectriques d'un matériau varient dans le temps. Ce phénomène appelé vieillissement, est dû essentiellement à une instabilité des parois de domaines qui peuvent se déplacer sous l'influence de défauts (lacunes mobiles, charges électriques locales) ou aux anisotropies de contraintes produites par l'orientation des domaines au cours de la polarisation. Les vitesses de vieillissement sont plus faibles : de l'ordre de 5 à 10 fois quand des dopants de types donneurs sont substitués au matériau de base : PZT 54/46. On observe sur la figure I.16 l'influence de l'addition de lanthane sur la variation de la constante diélectrique relative K en fonction du temps.

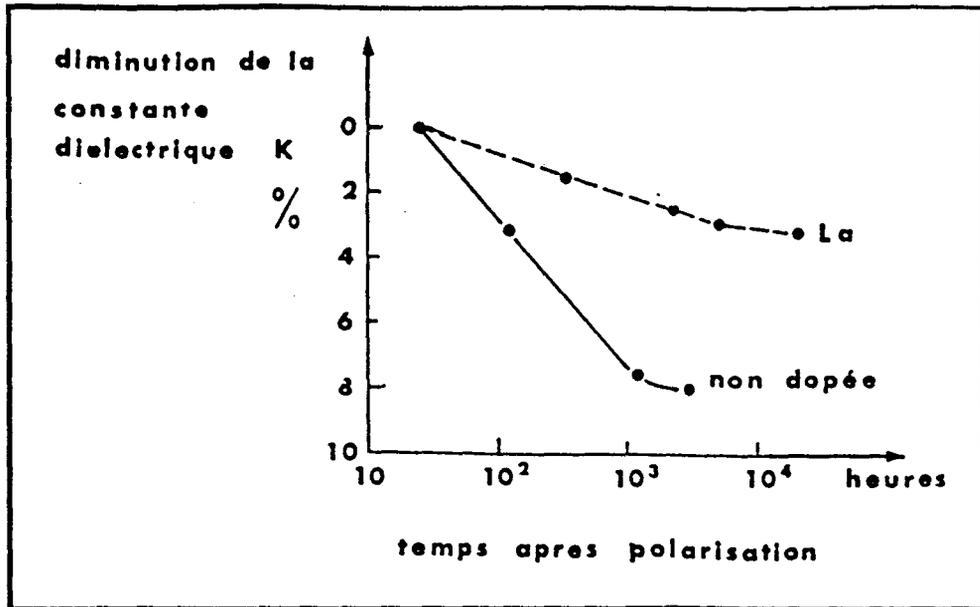


Figure I.16

Influence des additions de lanthane sur la variation de la constante diélectrique relative K en fonction du temps, des céramiques polarisées [25]

La figure I.17 représente l'évolution de la fréquence de résonance en fonction du temps d'une PLZT 2/52/48, et ceci pour différentes températures. Sur une période dont la durée décroît quand la température s'élève (30 minutes à 20°C, moins d'une minute à 60°C), la fréquence de résonance décroît légèrement.

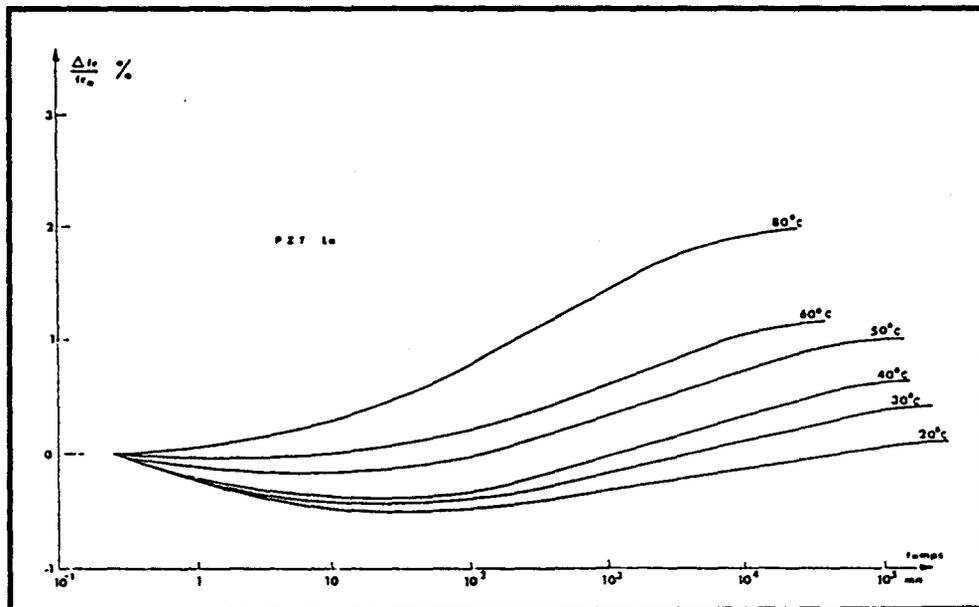


Figure I.17

Variation de la fréquence de résonance à différentes températures [3]

Le lanthane accélère dans les premiers laps de temps, le vieillissement qui se stabilise ensuite et présente une vitesse plus faible que pour une PZT non dopée [3].

Wang et al [26] ont montré la décroissance de la constante diélectrique et du facteur de perte diélectrique ainsi que l'augmentation de qualité mécanique en fonction du temps pour les compositions 8/63/37 et 6/62/38 à différents niveaux de polarisation rémanente. Ils ont aussi montré que la stabilité des propriétés avec le temps peut être améliorée par réduction du rapport Zr/Ti près de la limite de phase.

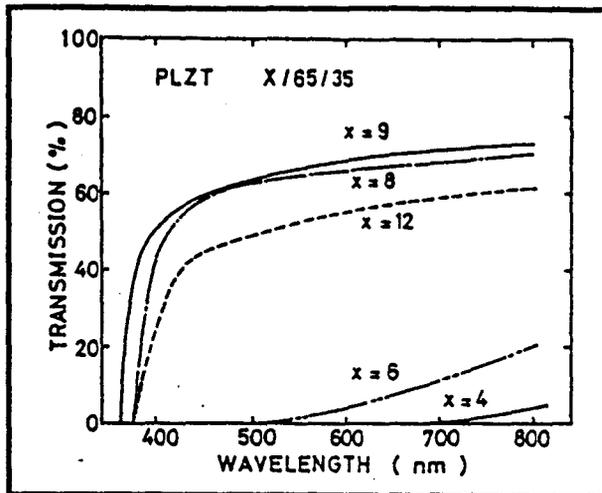
Pour les deux compositions étudiées, la vitesse de vieillissement ne dépend pas fortement du niveau de polarisation rémanente.

### III-5 PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES PLZT

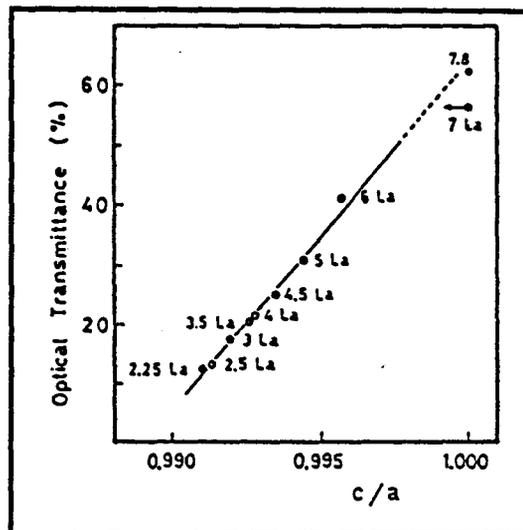
Les matériaux céramiques polycristallins sont habituellement opaques à cause de la porosité, des phases aux joints de grain et de l'anisotropie cristalline. Cependant certains matériaux céramiques (avec une structure cristalline moins anisotrope) peuvent être produits avec un degré de transparence élevé quand la porosité est éliminée. Ceci montre l'importance qui doit être donnée au processus d'élaboration d'une céramique transparente. Nous développerons dans la suite de ce travail l'influence des processus technologiques utilisés dans l'élaboration de la céramique sur ses propriétés optiques et nous présentons ci-dessous l'influence de la composition, de la longueur d'onde et de la polarisation.

Des céramiques sont considérées comme transparentes quand pour un échantillon de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (poli sur les deux faces), le facteur de transmission est supérieur à 50 % pour des longueurs d'ondes supérieures à 0,6  $\mu\text{m}$ . C'est le cas pour certaines compositions des céramiques PLZT. Pour ces matériaux, la transparence dépend fortement de la concentration en lanthane [1]. Des concentrations faibles ou trop grandes ne permettent pas une bonne transparence optique. Aux faibles teneurs en lanthane, la biréfringence importante et l'existence des parois de domaines ferroélectriques se combinent pour produire une diffusion significative de la lumière, tandis que pour des teneurs élevées en lanthane, les phases secondaires qui précipitent dans les joints de grain conduisent à une opacité. Les concentrations spécifiques de La qui conduisent à une transparence optique dépendent du rapport Zr/Ti des compositions. Pour un matériau de rapport 65/35, la gamme de transparence importante s'étend d'environ 8 % (at) La à approximativement 16 % (at) La. Quand des revêtements antiréfléchissants sont appliqués, la transmission peut atteindre 98 % [27]. Des plaques minces (0,25 à 0,38 mm) de PLZT (9/65/35 La/Zr/Ti) polies transmettent d'une manière caractéristique environ 67 % de la lumière et réfléchissent 33 %. Plus précisément, la transparence de la céramique est d'autant meilleure que la concentration en lanthane augmente pour un rapport Zr/Ti donné. C'est ce que l'on observe en particulier sur la figure I.18 pour un rapport Zr/Ti de 65/35.

Par ailleurs, la transmission diminue quand la distorsion de la maille augmente (figure I.19).



**Figure I.18**  
Transmission en fonction de la longueur d'onde  
avec des teneurs en La différentes  
pour un rapport Zr/Ti de 65/35  
pour des échantillons de 0,4 mm d'épaisseur [28]



**Figure I.19**  
Transmission optique en fonction de la distorsion de la maille [29].  
Les nombres représentent les teneurs en % at La pour les compositions (X/Y/Z) :

2,25/91,3/8,7	4,5/86/14
2,5/90,8/9,2	5/84/16
3/89,6/10,4	6/80,5/19,5
3,5/88,2/11,8	7/75/25
4/87/13	7,8/70/30

L'absorption optique dans les matériaux PLZT dépend de la longueur d'onde ; elle devient extrêmement élevée aux courtes longueurs d'onde près de  $0,37 \mu\text{m}$ . Dans la portion infrarouge du spectre, la transmittance reste élevée jusqu'à approximativement  $6,5 \mu\text{m}$  et décroît de manière régulière jusque  $12 \mu\text{m}$ , où le matériau est complètement absorbant [1].

La transmission optique dépend aussi de la taille de grain pour les compositions dans l'état ferroélectrique (composition 7,6/70/30 à la limite ferroélectrique-antiferroélectrique) (figure I.20). Des effets électro-optiques importants sont observés dans les céramiques ferroélectriques PLZT. Les compositions présentant ces effets sont reprises sur le diagramme de phase et sont généralement divisées en trois aires d'applications différentes : quadratique, linéaire et mémoire (figure I.21).

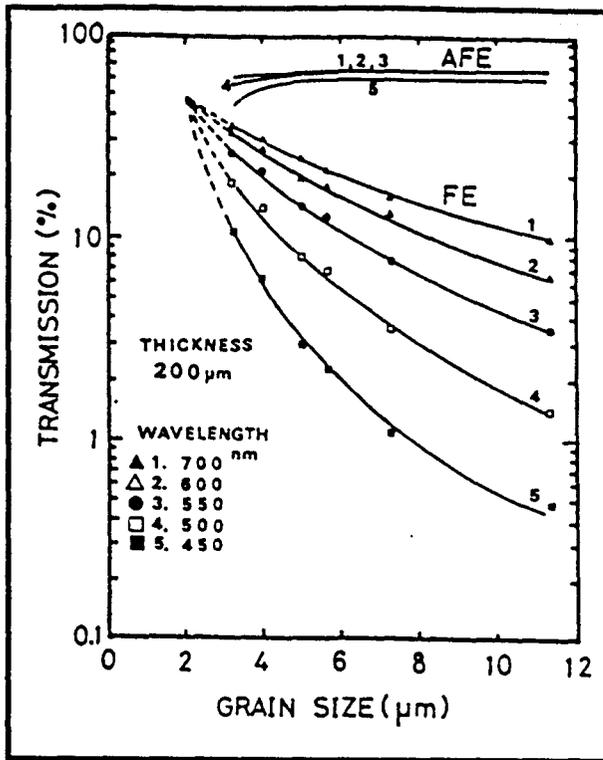


Figure I.20  
Transmission optique en fonction de la taille de grain pour la PLZT 7,6/70/30 en fonction de la longueur d'onde (Angle de détection 30') [30]

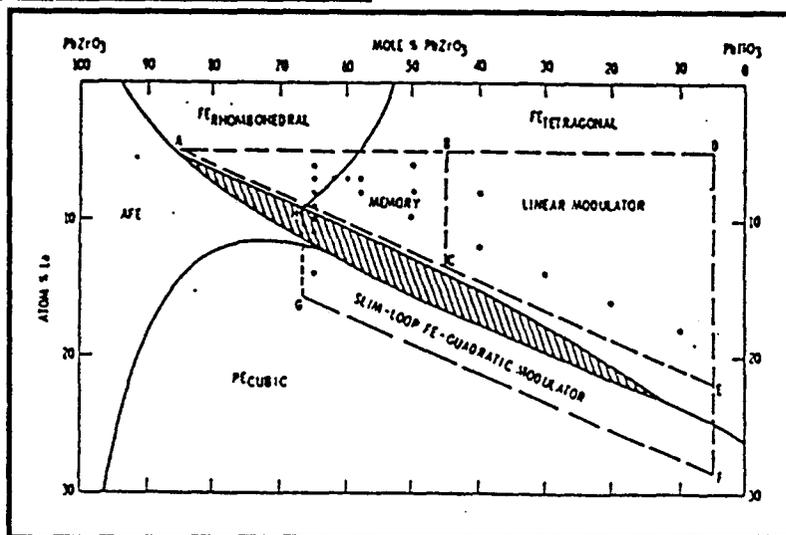


Figure I.21  
Diagramme de phase des PLZT et propriétés électro-optiques associées [1]

La figure I.22 comprend le montage typique nécessaire pour la génération de chaque effet, associé au comportement observé, présenté sous forme de l'intensité de lumière de sortie en fonction du champ électrique.

La première et la plus largement appliquée de toutes les réponses électro-optiques est l'effet quadratique (Kerr). Il est généralement présenté par les matériaux qui ont essentiellement une phase cubique mais sont localisés près de la phase ferroélectrique, rhomboédrique ou quadratique (par ex: PLZT 9/65/35). Ces compositions présentent un comportement ferroélectrique relâché et sont caractérisées par des cycles d'hystérésis fins (figure I.14) et des effets électro-optiques quadratiques grands. Les céramiques PLZT quadratiques sont non-biréfringentes en l'absence de champ appliqué (polarisation rémanente nulle) et présentent une large biréfringence quand un champ est appliqué.

La variation de biréfringence  $\Delta\bar{n}$  dépend quadratiquement du champ électrique appliqué (figure I.23H). Cette biréfringence apparaît comme le résultat de l'accroissement de la distorsion ferroélectrique, avec l'augmentation du champ électrique, dans les directions proches de celles du champ.  $\Delta\bar{n}$  est proportionnel à  $E^2$  car  $\Delta\bar{n}$  d'un domaine est proportionnelle à  $P^2$ . La structure dans la zone paraélectrique est centrosymétrique - et  $P$  est proportionnelle à  $E$  pour des champs relativement faibles [31]. Lorsque les champs sont plus élevés, les courbes  $\Delta\bar{n}$  fonction de  $E$  tendent à se saturer, bien que les courbes  $\Delta\bar{n}$  fonction de  $P$  demeurent quadratiques.

Le second type de comportement existant dans les PLZT est l'effet linéaire (Pockels), qui est généralement trouvé dans les matériaux quadratiques à champ coercitif élevé tels que la composition 12/40/60 (figure I.23D). Cet effet est essentiellement sans hystérésis pour les portions linéaires des caractéristiques  $\Delta\bar{n}$  ( $E$ ).

Le dispositif expérimental pour l'observation de cet effet, montré en figure I.23B, est identique à celui de la réponse quadratique, excepté que la céramique PLZT est prépolarisée à saturation rémanente avant utilisation.

Un troisième type de comportement électro-optique est la diffusion de la lumière électriquement contrôlée dans le matériau mémoire. L'arrangement expérimental impliqué dans l'observation de cet effet est aussi montré sur la figure I.23C. Les polariseurs ne sont pas employés puisque le phénomène est dû principalement à la diffusion de la lumière par les parois de domaine dans le matériau. L'orientation de ces domaines est électriquement variable, et comme la lumière est diffusée préférentiellement suivant la direction polaire des domaines, la lumière transmise par la céramique PLZT est aussi électriquement contrôlable. De plus, des aires localisées peuvent être polarisées à différents niveaux, conduisant à une capacité de mémorisation d'images avec une gamme de gris et une résolution d'au moins 30 paires de lignes par millimètre. Une surface donnée, commutée dans un état de polarisation spécifique, est bloquée de façon permanente jusqu'à ce qu'elle soit commutée dans un nouvel état ou que le matériau soit chauffé au-dessus de son point de Curie (dépolarisé thermiquement), ce qui efface tous les états de polarisation.

Une couche photoconductrice comprise entre une électrode transparente ITO (Indium - oxyde d'étain) et la PLZT permet de commuter indépendamment les unes des autres des surfaces localisées. Quand la couche photoconductrice est soumise à la lumière, sa résistivité est diminuée de plusieurs ordres de grandeur, les électrons de la source de tension sont transférés par l'électrode ITO à la PLZT, et la polarisation locale est commutée dans un nouvel état. L'effacement total de l'image est effectué en soumettant la céramique à la lumière tandis que la tension est appliquée dans la direction de saturation positive.

La figure I.23B présente la variation de  $\Delta\bar{n}$  en fonction de la polarisation rémanente  $P_R$ . Celle-ci varie de manière discrète de  $P_R$  positive (c) jusqu'à  $P_R$  négative (f) en passant par zéro (d), puis par l'emprunt du chemin inverse (f - d - c). Les mesures de biréfringence sont faites à  $E = 0$ .

D'autres effets électro-optiques dans le système PLZT comprennent une biréfringence de mémoire, une dépoliarisation diffusante, une diffraction de surface et des changements photo-induits dans l'indice réfractif.

Les céramiques transparentes dans la région antiferroélectrique du diagramme de phase PLZT sont utilisées pour certaines applications à mémoire [32]. Une transformation sous champ électrique induit à partir d'une phase antiferroélectrique non-biréfringente (et donc non diffusante) à une phase

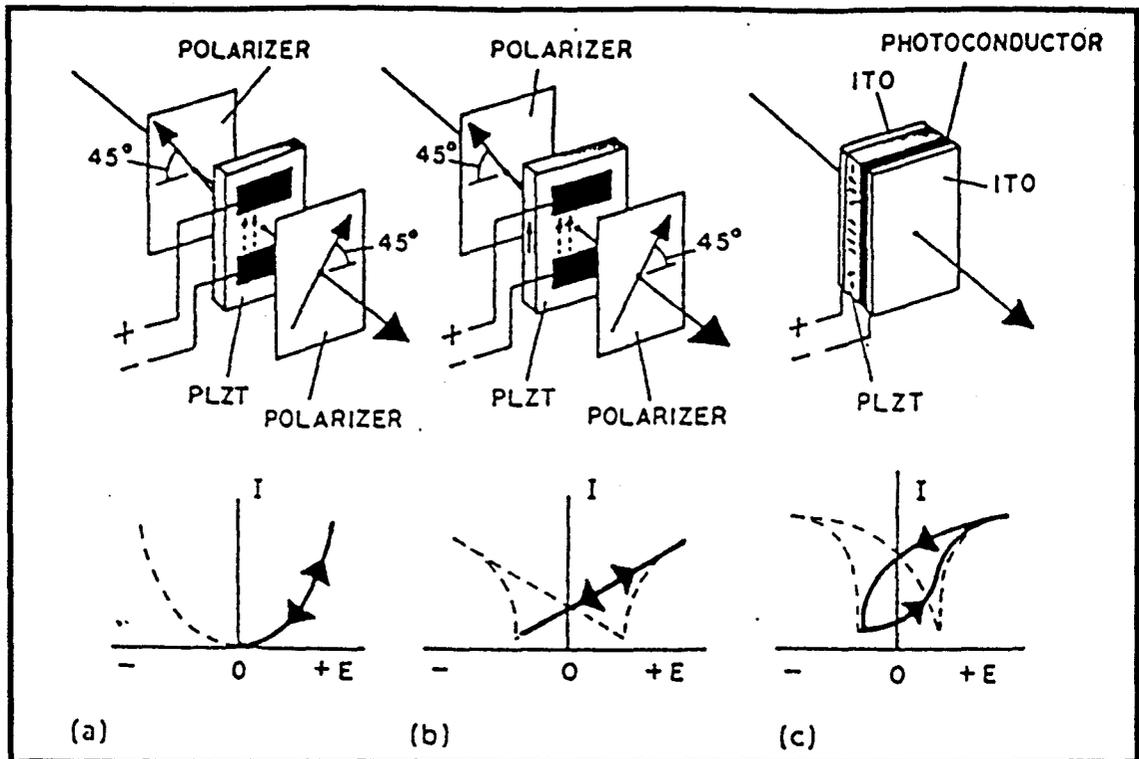


Figure I.22

Configurations opérationnelles et réponses typiques de lumière de sortie des matériaux PLZT  
 (a) quadratique ; (b) linéaire ; (c) mémoire [8]

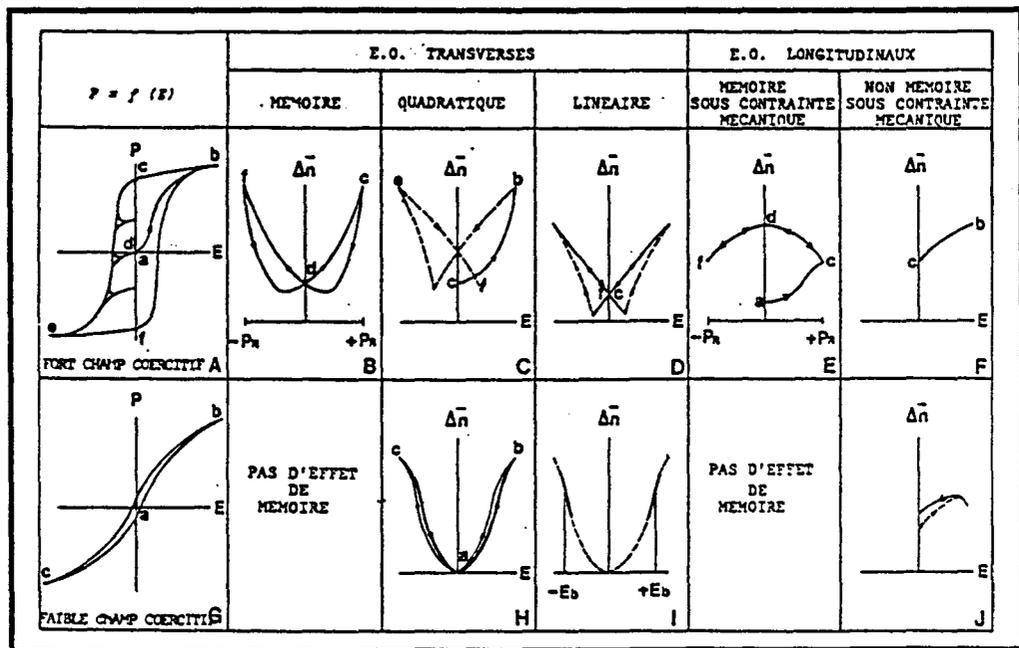


Figure I.23

Représentation schématique des différents effets électro-optiques mettant en oeuvre la variation de la biréfringence dans les céramiques ferroélectriques à cycle d'hystérésis à fort champ coercitif et à faible champ coercitif. Les effets électro-optiques référencés de B à F se rapportent à des matériaux caractérisés par le cycle d'hystérésis A ; les effets électro-optiques H, I et J sont associés aux matériaux de cycle d'hystérésis G, d'après [31]

ferroélectrique biréfringente (et donc diffusante) a été démontrée dans les céramiques X/70/30 (X = 7,6 ou 7,9) et des applications de dispositifs d'affichage et de stockage d'image sont suggérées. Plus récemment, un effet photo ferroélectrique était découvert dans la PLZT X/70/30 (X = 7,6 ou 7,7), dans lequel une transformation antiferroélectrique à ferroélectrique est induite par exposition à une lumière proche des UV [33]. Il a aussi été démontré que la photosensibilité des céramiques PLZT antiferroélectriques est augmentée par implantation ionique, par un phénomène semblable à celui observé dans les céramiques PLZT de type mémoire. Deux applications de céramiques PLZT 7,6/70/30 implantées d'ions concernant la correction d'aberration holographique et le stockage de données optiques de haute densité ont été démontrées [34].

### Coefficients électro-optiques

Une comparaison commode et physiquement significative des effets électro-optiques dans les céramiques PLZT peut être effectuée en examinant leurs coefficients électro-optiques quadratique et linéaire, R et r. (tableau I.3)

PLZT Composition	T <sub>c</sub> °C	P <sub>r</sub> μC/cm <sup>2</sup>	E <sub>c</sub> kV/cm	κ 1 kHz	tanδ	r pm/V	R m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup>
<b>Linear PLZT Ceramics</b>							
7/62/38						440	
8/40/60	240	28.0	17.7	980	0.012	100	
12/40/60	140	25.0	12.5	1300	0.013	120	
15/40/60	40	18.0	7.5	5270	0.010		
14/30/70						110	
<b>Quadratic PLZT Ceramics</b>							
9/65/35	5	0	0	5700	0.060		3.8×10 <sup>-18</sup>
9.5/65/35	-10	0	0	5500	0.055		1.5×10 <sup>-16</sup>
10/65/35	-25	0	0	5100	0.054		8.0×10 <sup>-17</sup>
11/65/35							3.2×10 <sup>-17</sup>
12/65/35		0	0	2200	0.046		1.6×10 <sup>-17</sup>
<b>Memory PLZT Ceramics</b>							
6/65/35	240	34.8	8.7	1210	0.016		
7/65/35	150	34.0	5.3	1850	0.018		
8/65/35	65	30.0	3.6	3400	0.030	610	

**Tableau I.3**  
Propriétés des céramiques PLZT [5]

Le meilleur coefficient électro-optique quadratique est obtenu pour la PLZT 9/65/35. Par contre, Ohkubo et al [34] ont déterminé pour leurs matériaux un coefficient électro-optique quadratique maximal pour la composition 8/70/30. Ces coefficients varient avec la température et la taille de grain.

Puisque R peut varier d'un facteur 3,5 de -40°C à +80°C, on peut s'attendre à ce que la tension de commande varie d'un facteur  $\sqrt{3,5}$ . Pour certaines applications spécifiques un changement aussi grand nécessite une compensation en température ; cependant, pour des dispositifs beaucoup moins critiques, une compensation ne sera pas nécessaire si une tension de commande intermédiaire est sélectionnée.

Le coefficient électro-optique quadratique R, qui est calculé à partir du tracé de la biréfringence ( $\Delta n$ ) en fonction du carré du champ électrique ( $E^2$ ) en prenant 2,5 comme indice de réfraction, augmente de 4,86 à 7.00 ( $\times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ) alors que la taille de grain augmente de 1,70 à 3,18 μm.

Cet effet semble en accord avec la dépendance de  $\Delta\bar{n}$  à la polarisation rémanente normale  $P = 1$  dans la PLZT 8/65/35 reporté par Haertling et Land. (Fig I.24 et I.25). Ce type de dépendance de l'effet électro-optique avec la taille de grain peut-être expliqué par la diminution de l'alignement des domaines dans les matériaux de plus petite taille de grain sous application d'une tension élevée.

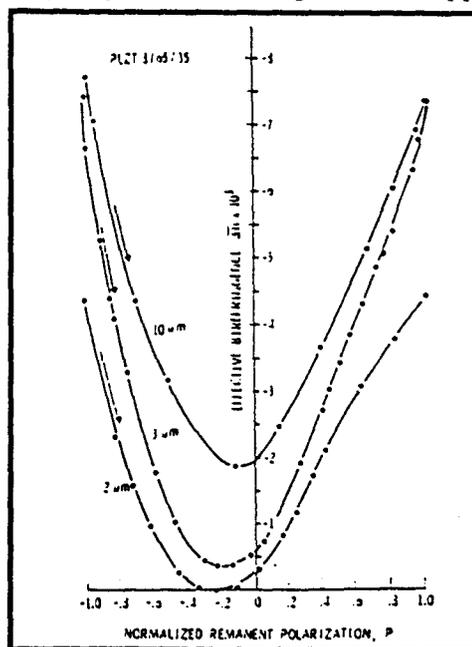


Figure I.24

Biréfringence effective  $\Delta\bar{n}$  ( $P_r, E=0$ ) en fonction de la polarisation rémanente normalisée  $P$  pour la PLZT 8/65/35 avec une taille de grain de 2,3 et 10  $\mu\text{m}$  [1]

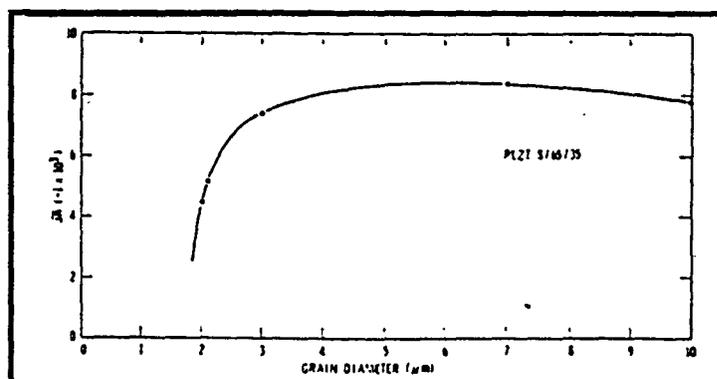


Figure I.25

Birefringence effective  $\Delta n$  ( $P_r, E = 0$ ) mesurée à la polarisation rémanente à saturation en fonction de la taille de grain (PLZT 8/65/35)

### *Les applications des céramiques PLZT électro-optiques*

- Modulateurs et obturateurs

Les lunettes protectrices de flash et les fenêtres de bombardier B1, pour protéger des radiations intenses libérées durant l'explosion de bombes nucléaires, représentent la première application à grande échelle des céramiques PLZT électro-optiques transparentes [8].

Ces dispositifs modulateurs opèrent dans le mode transverse et exploitent l'effet électro-optique dans les PLZT électro-optiques quadratiques (PLZT 9/65/35).

Une variété d'applications non militaires des modulateurs PLZT électro-optiques quadratiques a été développée. Ces applications incluent des modulateurs pour les communications optiques, projections stéréoscopiques, enregistreurs holographiques, modulation spatiale de lumière, affichage.

Les céramiques PLZT sont aussi utilisées dans les obturateurs électro-optiques. Sans tension appliquée, la PLZT est non biréfringente et aucune lumière n'est transmise au travers du polariseur croisé.

Dans l'état de transmission, une tension correspondant à la tension à mi-longueur d'onde est appliquée par les électrodes de telle sorte que la lumière soit transmise au travers du polariseur croisé. Des détecteurs optiques sont présents dans le dispositif de commutation de telle façon que lorsqu'une lumière est détectée, la tension est supprimée et la transmission arrêtée.

- PLZT à mémoire

Des dispositifs ont été développés pour la création et le stockage d'images ; l'un d'eux est appelé le dispositif FERPIC. Ce système utilise le principe de diffusion électriquement contrôlée de la lumière.

Il existe aussi deux autres dispositifs de stockage d'image : le Cerampic et le Ferricon. Le premier est basé sur un mode de diffusion, l'effet électro-optique longitudinal dans la PLZT ; le deuxième est basé sur un mode de réflexion, déformation de surface électriquement induite de la céramique PLZT.

- Céramiques PLZT à phase antiferroélectrique

La transition antiferroélectrique à ferroélectrique est accompagnée d'effets électro-optiques et photoferroélectriques importants et potentiellement pratiques. Ces effets sont utilisés dans des dispositifs d'affichage et de stockage d'image [37].

## IV- LES FILMS MINCES FERROELECTRIQUES

### IV-1 INTRODUCTION

Les films minces ferroélectriques ont été étudiés depuis plusieurs dizaines d'années, notamment les composés perovskites tels que  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Les matériaux sous forme de films minces ferroélectriques non-perovskites incluent  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  et  $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Ces films minces ferroélectriques présentent de nombreuses applications dans les systèmes électroniques et électro-optiques ; ils exploitent les propriétés diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques et électro-optiques uniques des matériaux ferroélectriques et la flexibilité d'obtenir des géométries variées.

Cependant, les difficultés liées aux procédés de dépôt de films ferroélectriques de hautes qualités ont entravé l'utilisation de certains de ces matériaux. Mais les récents travaux dans les technologies de dépôt de films minces liés au nombre croissant de publications permettent d'entrevoir des progrès significatifs.

Un effort de recherche considérable est orientée vers les  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  pour les applications de films minces mémoires, mais aussi vers les  $\text{PbTiO}_3$  et les  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  dopés au lanthane (PLZT) pour les applications électro-optiques qui ont d'excellentes propriétés sous forme massive.

On notera l'intérêt pour des croissances épitaxiales de films de ces cristaux sur des substrats disponibles ou pour des croissances de films ayant l'axe polaire perpendiculaire au substrat.

Les tensions de commande des matériaux massifs sont beaucoup trop élevées et vont à contre sens des efforts qui sont faits actuellement pour diminuer au maximum les puissances électriques de commande. Pour remédier, en partie, à cet inconvénient majeur qui limite aujourd'hui l'emploi de ces matériaux dans de nombreuses applications, les céramiques peuvent être amincies par polissage mécano-chimique jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de  $50\ \mu\text{m}$ . Cependant, même pour ces épaisseurs, les tensions de commande restent élevées, et le composant est très fragile à manipuler. Dans ce contexte, il apparaît indispensable de développer une technologie de dépôt en couche mince de céramiques PLZT sur des substrats adaptés. Les couches déposées doivent évidemment posséder les propriétés des matériaux massifs. Les autres avantages sont la croissance de matériaux sur de grandes surfaces, la miniaturisation des composants, la réalisation de structures multicouches et la possibilité d'intégration monolithique.

## IV-2 PROCEDES D'OBTENTION DES FILMS

Parmi les méthodes de fabrication des films minces, les dépôts physiques en phase vapeur permettent l'obtention de films de haute qualité ; les méthodes chimiques en phase vapeur incluent une vitesse de dépôt élevée et une méthode à moindre coût, le procédé sol-gel.

Nous développerons dans la quatrième partie de ce travail, la pulvérisation magnétron RF et les résultats connus de dépôt de matériaux PLZT par cette technique.

### *Dépôt physique en phase vapeur*

Dans le dépôt physique en phase vapeur, les précurseurs pour le matériau film désiré sont vaporisés et déposés sur un substrat par des techniques de pulvérisation incluant le magnétron, le faisceau d'ions, l'ablation laser et l'évaporation par faisceau d'électrons.

La pulvérisation a été l'une des méthodes de dépôt les plus courantes et a l'avantage de produire des films de haute qualité. La pulvérisation est un procédé où un matériau cible est bombardé par des ions de forte énergie qui libèrent les espèces atomiques de la cible pour les déposer sur un substrat. Quand cette méthode est appliquée à des compositions typiques complexes de matériaux ferroélectriques, il faut s'assurer de la qualité du film (composition, cristallinité, microstructure, ...). Les nombreux procédés de pulvérisation sont différenciés par des facteurs comme la nature et l'origine du flux d'ions qui entrent en collision avec la cible, la configuration d'électrode, la nature de la source de puissance, les constituants de l'environnement du dépôt, et les réactions qui résultent dans la formation du matériau film mince déposé. Les procédés de pulvérisation pour les systèmes de films minces ferroélectriques ont rencontré des difficultés techniques associées à l'obtention de film de grande qualité (microstructurale) sur des substrats de grande surface. Des méthodes de pulvérisation plus avancées, telles que la pulvérisation RF magnétron [38] [39] [40], la pulvérisation réactive avec des cibles multiéléments [41], et la pulvérisation par faisceau d'ions [42] ont été développées.

Les films minces ferroélectriques déposés par pulvérisation cathodique se sont progressivement améliorés en qualité au point tel que plusieurs dispositifs de démonstration ont été produits.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation classique, elle permet d'accroître la vitesse de dépôt [4].

Par ailleurs, lorsque l'on veut pulvériser des matériaux diélectriques ceux-ci ne peuvent écouler les charges électriques apportées sur la cible par les ions et l'utilisation de tensions alternatives RF est nécessaire.

A l'université du Texas (Austin) [43], des chercheurs ont fabriqué des films minces  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (200 à 400nm) par pulvérisation magnétron dc à partir de métaux purs Pb, Zr et Ti dans un plasma d'oxygène pur à 37,5 mTorr. Les températures de dépôt se trouvent dans la gamme 32°C à 500°C. Des capacités planes métal-isolant-métal (MIM) avec une densité de stockage de charge élevée ( $Q_c = 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et une densité de courant de fuite faible ( $10^{-8}$  à  $10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ ) sont fabriqués avec des électrodes de Pt. En ajustant la température de dépôt, la teneur en Pb des films et les conditions de recuit (625°C à 700°C), des films PZT de phase perovskite sont fabriqués avec succès. Matsushita Electric Industrial Company (Japon) [44] utilise la pulvérisation magnétron RF pour la préparation de films minces submicroniques (500 à 900nm) de composition  $\text{Pb Zr}_x \text{Ti}_{1-x} \text{O}_3$  avec  $x = 0,2$  à  $0,9$ . Une température de substrat supérieure à 650°C est nécessaire pour fabriquer un film PZT avec une structure perovskite. Les propriétés des films  $\text{Pb Zr}_{0,9} \text{Ti}_{0,1} \text{O}_3$  avec une structure rhomboédrique indiquent qu'ils peuvent être utilisés pour une intégration à très grande échelle des mémoires, spécialement grâce à leur bonne résistance à la fatigue (pas de fatigue après  $>10^{11}$  cycles sous contrainte bipolaire accélérée).

Sreenivas et al [41] ont développé une méthode de dépôt par pulvérisateur réactif multi-ions (MIBERS) qui utilise trois cibles métalliques individuelles et trois sources d'ions. Avec ce système des films minces PZT de composition Zr/Ti 50/50 (zone morphotropique) ont été obtenus avec une épaisseur comprise entre 0,2 et 0,8  $\mu\text{m}$  et une composition uniforme sur une grande surface (7,5 cm de diamètre). Un four conventionnel et un recuit thermique rapide (20 s) à 650°C sont nécessaires pour obtenir la phase perovskite. Une assistance par faisceau d'ion oxygène de basse énergie permet une amélioration de la cristallinité et de la morphologie du film, ainsi qu'une orientation préférentielle.

Des films PZT stoechiométriques ont été synthétisées avec succès en utilisant un système de dépôt par pulvérisation par faisceau d'ion automatisé [46]. Ce système consiste en un résonateur de quartz cristallin qui mesure continuellement l'épaisseur de chaque espèce déposée et permet le changement de cible quand l'épaisseur souhaitée est obtenue. Des films de 0,3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont déposés à une vitesse de dépôt moyenne de 3 nm/mn, avec des couches individuelles d'épaisseur inférieure à 2,5 nm.

#### *Dépôt chimique en phase vapeur*

Une autre méthode utilisée pour le dépôt de films minces ferroélectriques, est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans le procédé CVD, un flux gazeux de précurseurs contenant les constituants réactifs pour le matériau film mince désiré est dirigé sur un substrat chauffé. Une réaction thermiquement induite a lieu sur le substrat où les espèces gazeuses réagissent pour former un film mince solide. Les précurseurs pour les réactions CVD peuvent inclure des halogénures métalliques volatils, un réducteur tel que l'hydrogène, et une source anionique telle que l'eau vapeur

(pour les oxydes), l'ammoniaque (pour les nitrures) ou un hydrocarbure (pour les carbures). L'utilisation de ces précurseurs nécessitent habituellement des températures de réaction élevées.

Cependant, quand des précurseurs organo-métalliques (par exemple : alkyles, alcoxydes et aryls de métaux) sont utilisés dans le procédé CVD, les températures de réaction sont réduites de façon significative. Ainsi, le dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métalliques (MOCVD) est étudié pour une large variété d'applications de films minces. En ce qui concerne le dépôt par MOCVD de films PLZT, celui-ci souffre des difficultés rencontrées dans la synthèse des précurseurs organo-métalliques [46] notamment pour la source de zirconium qui nécessite un chauffage important. Pour surmonter ce problème, Swartz et al [48] ont étudié la possibilité de réduire les températures de dépôt en dessous de 500°C en appliquant l'assistance plasma pour le MOCVD de films PZT contenant les trois métaux et utilisant des substrats de Si et de Si recouvert de Pt. La présence de plasma dans la réaction en volume facilite le dépôt de par la génération par impact d'électrons de radicaux libres dans le procédé gaz-90 % du matériau cristallin est de phase perovskite dans les films déposés à 480°C.

### *Procédé sol-gel*

Le procédé sol-gel est un autre procédé utilisé pour le dépôt de films minces ferroélectriques. Cette méthode implique l'hydrolyse et la polycondensation de précurseurs organométalliques où le sol résultant est déposé sur les substrats par les méthodes de la tournette, du trempage ou par pulvérisation. Le film amorphe résultant est ensuite recuit à relativement basse température (500°C à 800°C) pour obtenir la cristallisation et la densification [49].

Ce procédé sol-gel offre l'avantage d'obtenir des revêtements reproductibles en épaisseur et composition. Cependant il est nécessaire de déterminer les facteurs qui affectent l'évolution de la microstructure durant l'hydrolyse et la polycondensation, le contrôle de la stoechiométrie, et la croissance de films cristallins. Un film mince sol-gel monocouche peut-être déposé avec une épaisseur de 0,1 µm après recuit ; les films épais sont produits par des cycles multiples dépôt/recuit. Les autres avantages du procédé sol-gel incluent le dépôt de film sur des substrats de grande surface, et un équipement simple et peu coûteux. Beaucoup de recherches dans les procédés sol-gel des films minces ferroélectriques ont été dirigées vers les perovskites ferroélectriques, tels que PbTiO<sub>3</sub>, (Pb, La) TiO<sub>3</sub>, PZT et PLZT.

Un procédé sol-gel, pour les films PZT basés sur une molarité élevée (1M et 1,15M) des solutions de précurseurs polymériques à base d'alcoxyde, a été développé à l'Université de l'Arizona [50]. L'avantage majeur de cette approche est qu'elle nécessite moins d'étapes de dépôt pour obtenir l'épaisseur désirée en comparaison avec le procédé sol-gel conventionnel, tout en maintenant des microstructures denses et des propriétés électriques acceptables.

Des films Pb (Zr<sub>0,52</sub> Ti<sub>0,48</sub>) O<sub>3</sub> de 0,45 µm d'épaisseur ont été obtenus par coulage sur tournette (3000 tours/mn) de 2 couches de solution précurseur 1,15 M. Les films ont des microstructures denses avec des tailles de grain de 0,4 à 0,8 µm et ont été déposés sur des substrats de Si passivés au Pt.

### *Les autres méthodes de dépôts*

D'autres méthodes ont été utilisées pour le dépôt de films minces ferroélectriques telles que l'épitaxie en phase liquide, la croissance épitaxiale par fusion, les méthodes d'évaporation, l'épitaxie par jet moléculaire et l'ablation laser. La méthode d'ablation laser est semblable à la pulvérisation. Un faisceau laser est dirigé sur une cible avec la même composition que le film désiré, et les atomes de la cible sont libérés et déposés sur le substrat chauffé [49].

### IV-3 PROPRIETES DES FILMS

Nous avons vu que les propriétés électriques des matériaux ferroélectriques sont très sensibles à leur composition, à la structure cristalline, et à la microstructure. Cette situation est aggravée dans les films minces ferroélectriques, où les effets d'interface dominent souvent les propriétés mesurées. Les matériaux utilisés pour les électrodes et les méthodes de mesure spécifiques sont aussi très importantes pour les propriétés atteintes dans les films minces.

#### *Propriétés diélectriques*

Les propriétés diélectriques sont différentes dans les films minces et dans les céramiques ferroélectriques massives. La constante diélectrique d'un film mince PLZT 9/65/35 déposé par pulvérisation sur Pt avec une épaisseur de 8  $\mu\text{m}$  est de 500 [50] tandis que pour le matériau massif elle est de 5700. Les permittivités sont typiquement plus basses dans les films minces ferroélectriques pour plusieurs raisons liées à des effets d'interface, à une stoechiométrie non optimisée, à la taille de grain ultrafine, à la densité réduite, et à des effets de contrainte (à cause de la différence d'expansion thermique entre le substrat et le film mince déposé).

Une dépendance en épaisseur pour la permittivité a été reportée dans les films minces PZT pulvérisés ; une épaisseur de film d'au moins 3  $\mu\text{m}$  est nécessaire pour atteindre une permittivité élevée. Ce comportement peut être relatif à la méthode de pulvérisation par laquelle le film mince est déposé. Des pertes diélectriques relativement grandes ont été observées dans les films minces ferroélectriques à base de PbO et sont attribuées à la présence de PbO libre dans le film.

#### *Propriétés de polarisation*

Une large gamme des caractéristiques de commutation ferroélectrique (hystérésis) a été reportée pour les films minces PZT dépendant de la composition PZT et de la méthode de dépôt. La démonstration de l'hystérésis ferroélectrique dans les films minces de composition PZT est une mesure clé de la qualité du film. Les valeurs du champ coercitif ( $E_c$ ) et de la polarisation rémanente ( $P_r$ ) atteintes dans les films PZT sol-gel sont valables pour les applications de mémoire non volatile.

L'effet pyroélectrique dans les films minces représente un domaine d'application avec un potentiel significatif. Des effets pyroélectriques importants ont été atteints dans les films minces  $\text{PbTiO}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{La}) \text{TiO}_3$  et PZT produits par pulvérisation RF magnétron [51].

#### *Propriétés électro-optiques*

Des coefficients électro-optiques quadratiques approchant  $1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  ont été atteints dans le film mince PLZT 9/65/35 obtenu par pulvérisation RF magnétron [7] ; pour le matériau massif il est de  $38.10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  [8].

Les effets électro-optiques linéaires et quadratiques ont été mesurés sur des films minces PZT produits par le procédé sol-gel. Pour une PZT 60/40 on obtient un coefficient électro-optique quadratique de  $1.10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$ .

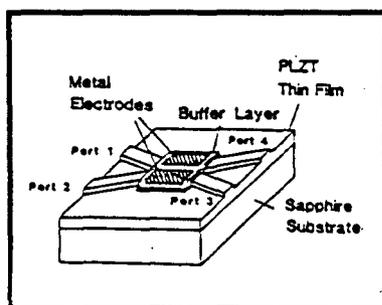
#### IV-4 APPLICATIONS

Les récents développements dans les technologies de fabrication des films minces ferroélectriques en général et des films minces PZT et PLZT en particulier ont suggéré plusieurs dispositifs, dont les détecteurs pyroélectriques, et les applications électro-optiques telles que le guide d'onde, les mémoires optiques et l'affichage.

Dans un matériau pyroélectrique, la polarisation (et par conséquent le coefficient pyroélectrique ( $\gamma$ ) exprimé en  $\text{C}/\text{cm}^2 \text{K}$ ) varie en fonction de la température. Si les films minces ferroélectriques sont produits avec une orientation cristallographique significative, par exemple par pulvérisation RF - magnetron, alors la pyroélectricité peut-être observée sans polarisation : un coefficient pyroélectrique  $\gamma$  de  $2,5. 10^{-8} \text{ C}/\text{cm}^2\text{K}$  a été obtenu sans polarisation dans un film mince  $\text{PbTiO}_3$  orienté d'axe c [55]. De la même façon des coefficients  $\gamma$  de  $3,3.10^{-8} \text{ C}/\text{cm}^2\text{K}$  et de  $4,2.10^{-8} \text{ C}/\text{cm}^2\text{K}$  sont obtenus sans polarisation dans les films minces épitaxiaux de PZT 70/30 et PZT 45/55 respectivement [53].

Comme la technologie de fabrication de films minces ferroélectriques progresse, il deviendra possible de produire des films minces optiquement transparents pour les dispositifs électro-optiques. Ces dispositifs de films minces électro-optiques peuvent être groupés en deux catégories : celles où la propagation de la lumière est nécessaire le long du plan du film (cad. guide d'onde optique) et celles où la lumière se propage au travers du film (c'est-à-dire les mémoires optiques, les dispositifs de stockage d'image et les affichages, etc...). Ces deux types d'applications peuvent être mises à profit dans de nombreux composants. Les dispositifs de guide d'onde optique nécessitent une transparence optique extrême pour que la propagation de la lumière plane puisse avoir lieu ; des conditions de dépôt ultra-propres sont donc nécessaires. Les caractéristiques microstructurales désirées sont une petite taille de grain, une densité élevée et une très grande pureté.

De plus l'orientation cristallographique pourra minimiser la diffusion aux joints de grain. La famille de films minces ferroélectriques PZT/PLZT peut-être très prometteuse pour les applications de guide d'onde optique car des coefficients électro-optiques importants peuvent être atteints dans ces matériaux. Une commutation optique basée sur une réflexion interne totale (TIR) est montrée sur la figure I.26. Le guide d'onde optique est confiné dans un canal qui a été dessiné par attaque ionique dans le film PLZT. La lumière du laser entre à la porte 1, poursuit par la porte 3 quand il n'y a pas de tension appliquée à la surface des électrodes mais est commutée à la porte 4, quand 10 V sont appliqués. La vitesse d'opération (commutation) est de 2 GHz avec des pertes optiques de 6 dB/cm à une longueur d'onde de 1,06 mm.



**Figure I.26**  
Construction d'un modulateur optique TIR utilisant des guides d'ondes PLZT en film mince [7]

Les films minces ferroélectriques peuvent éventuellement remplacer l'utilisation de céramiques PLZT pour les dispositifs de stockage d'image, d'affichage et les dispositifs de mémoire optique peuvent devenir possibles. La géométrie en film mince est idéale pour les applications d'affichage car le dessin du dispositif sera simplifié et les tensions d'opération seront réduites, comparés aux dispositifs basés sur les céramiques PLZT.

C.E. Land et al [54] ont développé un comparateur d'image optique. Il utilise un film mince de PLZT pour à la fois mémoriser l'image et représenter le produit point. Un tel dispositif, peut de plus générer rapidement un produit point bidimensionnel entre une image mémorisée et une image projetée sur sa surface. Comparés aux comparateurs précédents qui doivent utiliser un modulateur de lumière en combinaison avec un photodétecteur, le dispositif film mince exécute deux opérations dans une structure simple. Les autres avantages de ce dispositif sont une résolution élevée (1 pixel / $\mu\text{m}^2$ ) et un temps de réponse rapide. Les films PLZT ont aussi montré un potentiel pour les applications telles que les moyens de mémorisation d'information optique comme le disque optique "efface/réécrit". De tels films ont à la fois les avantages de coefficients électro-optiques longitudinaux élevés, avec une photosensibilité comparativement élevée.

De plus, des tailles de bit mémoire de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  sont possibles à cause de l'extrêmement petite taille de grain des films. De là Sandia a développé plusieurs configurations pour un tel dispositif, dans lequel l'information optique mémorisée est atteinte en appliquant un champ pour induire une phase ferroélectrique (FE) métastable dans un matériau antiferroélectrique (AFE) tel que PLZT. Le film est ensuite exposé au faisceau d'écriture pour mémoriser le digital 1 dans le domaine désiré. Le domaine illuminé subit une transition depuis la phase FE à la phase AFE, tandis que le domaine non illuminé reste dans la phase FE même après modification du champ, une information binaire est de plus mémorisée entre les phases métastables FE et AFE, et cette information mémorisée est non volatile. En d'autres mots, l'information optique est mémorisée comme une séquence de bits, dont la phase est soit AFE (digital 1) ou FE (digital 0). Pour effacer selectivement l'information optique, la polarité de la tension est inversée et les bits AFE, pour être effacés, sont exposés à l'écriture de la lumière laser. De nouvelles données peuvent être mémorisées dans le même domaine.

Ces mêmes auteurs [54] ont montré que des modulations électro-optiques très grandes peuvent être obtenues en réflexion avec des films minces PZT qui se basent sur des rapports de contrastes élevés, comme les modulateurs spatiaux de lumière. Puisque la réponse électro-optique est fonction de l'épaisseur du film, de l'angle d'incidence de la longueur d'onde, et des propriétés d'électrode, la flexibilité de dessin est possible en optimisant ces propriétés. Sandia a développé une procédure pour prédire ces conditions optimales, et continue ses recherches afin d'améliorer le rapport signal sur bruit pour la lecture électro-optique, dont la valeur, inférieure à celle prédite, a été attribuée à la porosité piégée.

## **DEUXIEME PARTIE**

### **SYNTHESE CONTROLÉE ET CARACTERISATION DE POUDRES PLZT PAR VOIE SECHE**

## I- PRESENTATION

Pour élaborer des céramiques PLZT transparentes, il faut satisfaire impérativement à certains critères liés notamment à l'opération de frittage et à la préparation des poudres (obtenues par réaction en phase solide). Ces critères sont les suivants :

- Taille des particules micronique voire submicronique favorisant la réduction des interfaces solide-gaz,
- Distribution granulométrique étroite favorisant l'empilement régulier des particules,
- Morphologie des particules à symétrie sphérique,
- Absence d'agglomération des particules,
- Bonne homogénéité chimique.

La conjonction de ces facteurs physiques et chimiques favorise la répartition des flux de matière au cours du frittage. Dans ces conditions les pores s'amenuisent d'une manière uniforme jusqu'à disparition complète.

Les poudres obtenues par voie de synthèse conventionnelle (diffusion à l'état solide à partir des mélanges d'oxydes) peuvent répondre aux critères énoncés précédemment pour autant que l'ensemble des cycles d'opérations soit optimisé. Les propriétés des matériaux PLZT sont directement liées à leur composition, c'est pourquoi la maîtrise de la stoechiométrie est primordiale à tous les stades de la fabrication que ce soit pour l'élaboration de matériaux massifs ou de couches minces. Pour les matériaux massifs, la composition devra être contrôlée au moment de la synthèse de la poudre, et il en sera de même pour la préparation de cibles de poudre réagie non frittée en vue du dépôt par pulvérisation cathodique.

La première partie de cette étude consiste donc en la synthèse de poudres PLZT par voie de synthèse conventionnelle (diffusion à l'état solide à partir de mélange d'oxydes), avec pour objectif de respecter les critères définis ci-dessus, notamment la maîtrise de la stoechiométrie. Pour ce faire, nous partons d'une composition en La/Zr/Ti connue pour ses excellentes propriétés optiques (transparence et coefficient électro-optique élevé) mais qui ne présente pas dans ce cas d'effet piézoélectrique. La formation de la phase PZT est complète aux environs de 800°C [16]. En ce qui concerne les PLZT, le lanthane étant un élément réfractaire, la température de la réaction totale atteint 950°C [53] (pour une céramique contenant 9 % at. de lanthane) : température supérieure à la température de début de sublimation du protoxyde de plomb (750°C). Il y a donc volatilisation du PbO qui n'a pas réagi, et il n'est pas certain que cette perte soit reproductible. De plus les pertes de PbO peuvent occasionner une ségrégation de  $ZrO_2$ , ce qui résulte en la présence d'une seconde phase gênante et aussi un changement du rapport Zr/Ti [54].

Tous les paramètres qui vont influencer la température de cette réaction seront donc pris en considération afin d'éviter la volatilisation de l'oxyde PbO, notamment la nature des poudres de base [55] à [59], les vitesses de montée en température, le conditionnement lors de la réaction et l'effet de la dispersion des réactants [60]. Ceci pour permettre une reproductibilité acceptable lors de la réaction afin d'obtenir la stoechiométrie désirée.

## II- ETAT DE L'ART : SYNTHÈSE DE POUDRES PLZT ET PZT

Les céramiques ferroélectriques sont traditionnellement fabriquées avec des poudres d'oxyde. Cependant, les matériaux électro-optiques plus récents utilisent des techniques chimiques : coprécipitation [61], sol-gel [62] et plus récemment encore le procédé hydrothermal [63]. Nous nous limiterons à l'examen des synthèses à partir de mélange de poudres.

### II-1 PROTOCOLE DE HAERTLING ET LAND [1] [2]

Haertling et Land [1] [2] préparent les poudres PLZT à partir d'oxydes de pureté élevée (> 99,5%) et de faible granulométrie (particules inférieures à 2 µm). Ces oxydes sont l'oxyde de plomb PbO, le dioxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>, le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> et l'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils sont pesés dans les proportions appropriées selon la formule :



Cette formule suppose que tous les sites A(Pb, La) de la structure pérovskite ABO<sub>3</sub> soient occupés et que la compensation de charge soit pourvue par les lacunes dans les sites B(Zr, Ti). Il existe une autre formulation pour décrire une composition PLZT :



que nous avons vu au chapitre trois de la première partie. De ces deux formulations, il apparaît que seule l'écriture (2) conduit à une céramique transparente puisqu'elle est plus riche en plomb (l'excès de plomb favorise la densification par frittage en phase liquide et par conséquent élimine les porosités).

Les diverses étapes successives sont alors les suivantes [1] [2] :

- mélange des poudres dans de l'eau distillée,
- séchage de la barbotine,
- broyage - mélange,
- calcination 800°C-1 h,
- broyage - tamisage,
- broyage dans de l'acétone,
- séchage de la barbotine,
- calcination finale.

Après le mélange, les matériaux sont calcinés :

- 1- Pour enlever l'eau d'hydratation et les impuretés volatiles.
- 2- Pour effectuer la réaction thermochimique entre les constituants oxydes.

La température idéale de calcination est choisie assez élevée pour rendre la réaction complète, mais assez basse pour permettre un broyage ultérieur facile. Quand des oxydes volatils constituent une part du matériau comme dans les PLZT (PbO), la température doit être la plus basse possible pour éviter la perte de l'oxyde volatil. La réaction doit être complète pour éviter la vaporisation du PbO non réagi, lors du frittage [9]. Un compromis de température est nécessaire pour répondre à ces exigences.

## II-2 SYNTHÈSE DE PZT

### II-2-1 Les oxydes

Les caractéristiques des oxydes de base influencent non seulement les séquences de la réaction mais aussi la présence de produits de réactions intermédiaires.

#### *Oxyde de zirconium*

Différents auteurs [55] [58] ont montré que la réactivité de  $ZrO_2$  est un facteur important dans la calcination des compositions PZT. Venkataramani et al [56] ont comparé l'influence de la réactivité de la poudre  $ZrO_2$  préparée chimiquement par l'hydrolyse de butoxide ( $154 \text{ m}^2/\text{g}$ ) avec celle d'une poudre commerciale ( $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Les surfaces spécifiques de  $PbO$  et  $TiO_2$  sont respectivement  $0,42$  et  $9,28 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Le tableau II.1 reporte les différentes phases analysées par diffraction RX. Ces résultats montrent que l'utilisation du  $ZrO_2$  préparé chimiquement a un comportement différent du  $ZrO_2$  commercial. Une phase  $PbTiO_3$  est formée quand on utilise une poudre commerciale alors que la poudre de haute pureté préparée chimiquement réagit pour former une phase  $PbZrO_3$ . Une phase PZT est formée à  $500^\circ\text{C}$  pour une poudre préparée chimiquement alors que pour la poudre commerciale la phase PZT n'apparaît qu'à  $900^\circ\text{C}$ .

Composition $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ avec	500°C			600°C			900°C		
	3 h	6 h	9 h	3 h	6 h	9 h	3 h	6 h	9 h
ZrO2 commercial (15 m2/g)	P, Z, T, PT	P, PT, T, Z	P, PT, T, Z	PT, P, T, Z	PT, P, T, Z	PT, P, T, Z	PZT, PT	PZT, PT	PZT, PT
ZrO2 préparé chimiquement (154 m2/g)	P, Z, T, PZ	PZ, P, T, Z, PZT	P, PZ, T, Z, PZT	P, PZ, T, PT, PZT	PZ, P, PT, T, PZT	PZ, PT, P, PZT	PZT, PT	PZT, PT	PZT

P :  $PbO$  ; Z :  $ZrO_2$  ; T :  $TiO_2$  ; PT :  $PbTiO_3$  ; PZ :  $PbZrO_3$  ; PZT : solution solide de titano-zirconate de plomb

**Tableau II.1**

Analyse de phase par diffraction RX [55]

#### *Oxyde de plomb et dioxyde de titane*

Hiremath et al [57] ont étudié l'influence des matières premières sur les séquences de la réaction. Plusieurs sources de  $PbO$  ont été utilisées lors de la formation de la PZT de rapport  $Zr/Ti$  : 40/60.

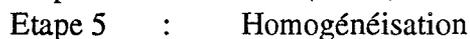
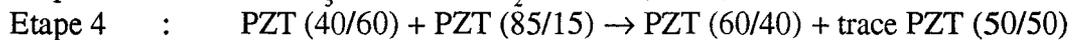
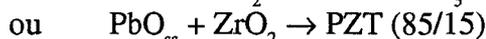
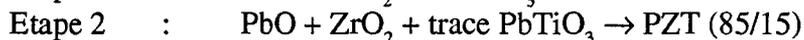
Le tableau II.2 montre l'effet de différentes sources de  $PbO$  sur la formation de la phase intermédiaire PZT riche en  $PbZrO_3$ . La composition moyenne (c'est-à-dire le rapport  $Zr/Ti$ ) de cet intermédiaire varie légèrement en fonction de la source de  $PbO$ . En général, les réactions sont conformes aux étapes 2 et 3 ci-dessus, bien que les vitesses de réaction diffèrent.

Calcination température/temps	Matière première PbO et taille des particules		
	A (3,6 µm)	B (4,5 µm)	C (1,6 µm)
700°C/180 mn	PZT (85/15) PbTiO <sub>3</sub> PbO ZrO <sub>2</sub>	PZT (80/20) PbTiO <sub>3</sub> PbO trace de ZrO <sub>2</sub>	PbTiO <sub>3</sub> PbO PZT (90/10) ZrO <sub>2</sub>
750°C/40 mn	PZT (40/60) PZT (85/15) PbO trace de ZrO <sub>2</sub>	PZT (80/20) PbTiO <sub>3</sub> PZT (40/60) PbO ZrO <sub>2</sub>	PZT (90/10) PbTiO <sub>3</sub> PZT ZrO <sub>2</sub>

**Tableau II.2**

Effets de la matière première PbO sur les produits de la réaction [57]

La séquence de réaction suivante a été proposée : où PbO<sub>ss</sub> est une solution solide



Ces mêmes auteurs [57] ont observé que la présence de la solution solide PbO<sub>ss</sub> n'affecte pas la séquence de réaction dans la formation de solution solide PZT finale, mais diminue les températures des étapes 2, 3 et 4 de 50°C contrairement à Chen et al [59]. Les paramètres de maille de PbO<sub>ss</sub> sont repris dans le tableau II.3, en comparaison avec le PbO litharge.

h k l	d (nm)	
	PbO quadratique (litharge)	PbO pseudo-quadratique
101	0,3115	0,3088
110	0,2809	0,2794
002	0,2510	0,2467
200	0,1988	0,1979

**Tableau II.3**

Comparaison des plans d'espacement du PbO quadratique et PbO pseudo-quadratique (PbO<sub>ss</sub>) d'après Chen et al [59]

Le PbO se présente sous 2 variétés allotropiques en fonction de la température. La variété litharge de structure quadratique est thermodynamiquement stable à température ambiante ; la variété massicot orthorombique est thermodynamiquement stable aux températures supérieures à 488,5°C. La transformation quadratique  $\leftrightarrow$  orthorombique est très lente et la variété massicot reste

à l'état métastable, même à température ambiante ce qui conduit généralement à un mélange des 2 variétés. Le PbO massicot peut être transformé en litharge par action mécanique.

San Yuan Chen et al [59] ont étudié l'influence de la transformation de phase polymorphique du monoxyde de plomb sur la formation de la PZT. Ils ont montré que la transformation par action mécanique du PbO massicot en litharge était retardée par l'ajout de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Néanmoins, la réaction est moins retardée avec ajout de  $\text{TiO}_2$  rutile plutôt qu'avec l'anatase. La présence du  $\text{PbO}_{ss}$  est plus évidente si du PbO massicot ou du  $\text{TiO}_2$  anatase est utilisé. La formation de  $\text{PbO}_{ss}$  dépend aussi de la réactivité de  $\text{ZrO}_2$  et sa présence peut affecter la formation et les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT. En effet quand du  $\text{TiO}_2$  rutile et du  $\text{ZrO}_2$  plus réactif sont utilisés, il n'y a pas de pics relatifs à  $\text{PbO}_{ss}$  et la phase PZT apparaît à  $682^\circ\text{C}$  ; et quand du  $\text{TiO}_2$  rutile et du  $\text{ZrO}_2$  moins réactif sont utilisés, les pics  $\text{PbO}_{ss}$  apparaissent vers  $745^\circ\text{C}$  et les pics PZT sont retardés de  $682$  à  $835^\circ\text{C}$ .

Les céramiques PZT fabriquées à partir de différentes phases de  $\text{TiO}_2$  présentent une valeur de  $k_p$  supérieure et une valeur de  $Q_m$  inférieure quand les céramiques PZT sont fabriquées avec du  $\text{TiO}_2$  rutile. Les effets de la température de calcination sur les propriétés piézoélectriques ne sont pas aussi manifestes que les phases des matières premières.

A notre connaissance, il n'y a pas d'étude faite sur l'influence des matières premières sur la réaction de synthèse de PLZT mais les investigations sur la PZT restent valables, à ceci près que le lanthane en tant que réfractaire augmente la température de la réaction.

Il est certain que la finesse des poudres de départ et l'abaissement des températures de réaction conduisent à une augmentation de la réactivité des poudres et par là, améliore les propriétés comme l'ont montré Hiremath et al [57], San Yuan Chen et al [59]. D'autre part, la pureté des oxydes de base est nécessaire à l'obtention de matériaux de bonne qualité.

## II-2-2 Le mélange

Les conditions de mélange

- les moyens : mélangeur simple ou mélangeur-broyeur, récipients, billes
- le milieu : sec ou humide (eau, éthanol, acétone, ...)
- le temps

influent sur l'homogénéité de la poudre.

Kington et al [60] ont étudié l'influence de la dispersion des oxydes sur les réactions dans la formation des solutions solides PZT, et ceci en modifiant les conditions de mélange. Ils ont choisi d'étudier la composition  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,525}\text{Ti}_{0,475})\text{O}_3$  avec un lot unique d'oxydes de base.

Les mélanges sont préparés par voie humide (suspension d'eau) ou par voie sèche. Ils observent les résultats suivants :

1- Les opérations de broyage causent la dispersion et la réduction de taille des composants, particulièrement du  $\text{ZrO}_2$  (dont la taille initiale était élevée).

2- Il y a des différences entre les procédés de broyage humide et sec. De gros agglomérats de PbO et  $\text{TiO}_2$  existent encore, même après 24 heures de broyage sec.

3- Avec l'exception des agglomérats mentionnés ci-dessus, le  $\text{TiO}_2$  est bien distribué. Des analyses ponctuelles révèlent que le  $\text{TiO}_2$  recouvre en une fine pellicule les autres particules.

Les échantillons sont chauffés pendant 1 heure à diverses températures (500 à 900°C) et analysés par diffraction RX.

Les auteurs [60] constatent que :

1- Le mécanisme de réaction passe par les intermédiaires  $\text{PbTiO}_3$  et la solution solide  $\text{PbO}$  pour toutes les méthodes de broyage et tous les temps.

2- Il n'y a pas de trace de  $\text{PbZrO}_3$ .

3- En dépit des différences observées dans les tailles de particules et la dispersion des réactifs, les différences dans les vitesses de réaction sont petites. La formation de  $\text{PbTiO}_3$  commence à environ 500°C, celle de la solution solide  $\text{PbO}$  à 600°C pour les compositions broyées 48 heures par voie humide et sèche. D'autres échantillons montrent la présence de  $\text{PbO}$ , solution solide à 700°C. La quantité présente augmente avec le temps de broyage (contrairement aux travaux de San Yuan Chen et al [59]).

4- La première observation de PZT se produit dans la gamme de température entre 700°C et 750°C. Elle est plus avancée pour les temps de broyage courts.

Kington et al [60] ont aussi montré l'effet de la dispersion des oxydes sur les propriétés des céramiques après frittage. Cet effet, introduit par les conditions de broyage, est plus marqué sur la densité des céramiques. La densité des frittés est affectée en dépit du fait que peu de différences sont notées dans les conditions de réaction. Le temps de mélange cause une réduction dans la taille de particule des composants. Cette différence en densité pourrait être expliquée par le  $\text{ZrO}_2$  non réagi, bien que celui-ci n'ait pas été détecté par diffraction des rayons X. Les différences dans l'homogénéité des intermédiaires PZT ne sont pas considérées comme significatives tandis que celles des autres propriétés mesurées semblent être étroitement en rapport avec les densités observées.

Les milieux utilisés lors du mélange sont l'eau désionisée, l'éthanol, l'acétone et l'alcool isopropyl, ...

Les durées sont variables d'un auteur à l'autre et vont de 2 heures [1] [56], 4 heures [58], 8 heures [57], 12 heures [55] et jusqu'à 20 heures [34] avec toujours, selon les auteurs, de bonnes propriétés. C'est pourquoi, nous avons étudié la dispersion du mélange en utilisant différents milieux et en faisant varier la durée.

### II-3 LE BROYAGE DE POUDRES PLZT

Le broyage permet de modifier les caractéristiques suivantes des poudres :

- finesse,
- distribution de particules,
- homogénéité,

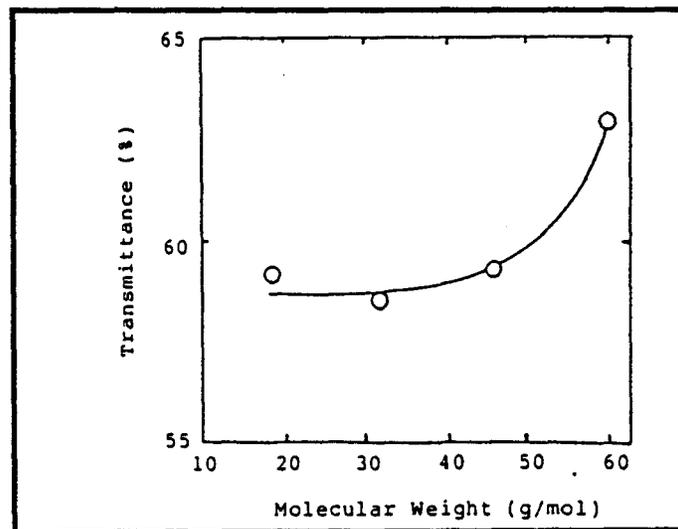
ceci dans le but d'améliorer la compaction et d'obtenir des produits denses, à grains fins et homogènes, dont les propriétés sont tributaires de la microstructure, et aussi d'homogénéiser les variations de composition qui peuvent encore exister ou se produire durant la calcination.

Généralement, le broyage jusqu'à l'obtention de particules de taille inférieure au  $\mu\text{m}$  est judicieux. Si le broyage est plus grossier, la céramique peut avoir de larges pores intergranulaires et abaisser la densité du fritté. Généralement, un broyage planétaire est utilisé. Celui-ci permet principalement de casser les agglomérats.

La littérature montre que les poudres PLZT sont très souvent broyées après la réaction mais les conditions de broyage ne sont pas toujours précisées. Haertling et Land [1] ainsi que G. Snow [64] effectuent le broyage dans de l'acétone ; il en est de même pour Nagata et al [65] qui précisent la durée d'une heure. James et al [66] effectuent le broyage dans l'eau distillée pendant 1 heure, font réagir à nouveau la poudre et broyent celle-ci une seconde fois ; cette procédure permet une réactivité élevée, une distribution homogène de la phase liquide créée par un excès de PbO, et une faible taille de particule. G. Thouy et al [32] indiquent un broyage de 16 heures.

Le milieu de broyage a fait l'objet de travaux spécifiques [67]. Les effets de modification de surface de poudre titano-zirconate de plomb au lanthane (PLZT) sur le frittage et la transparence ont été étudiés par le frittage de poudres hydrophobes modifiées avec divers alcools. En général, l'eau interparticulaire gêne le pressage de la poudre. Les agglomérats durs ne sont pas cassés durant la compaction, ceci conduisant à une densification incomplète. Pour éviter la formation d'agglomérats durs, la surface de la poudre a été modifiée en lavant avec divers alcools. Cette technique est connue pour réduire les forces d'agglomération entre les particules.

La figure II.1 montre la relation entre la transmittance à 600 nm et la longueur de chaîne de l'alcool utilisé pour le broyage humide, avec des billes de zirconium, de poudre PLZT 9/65/35 (HIZIRCOT d'Hayashi Chemical Industry Co).



**Figure II.1**

Relation entre la transmittance et le poids moléculaires de l'alcool utilisé durant le broyage [67]

La transmittance augmente avec la longueur de chaîne de l'alcool utilisé comme moyen de dispersion durant le broyage, allant de 59 % avec le méthanol jusque 62,9 % avec le 2-propanol. Les résultats expérimentaux montrent donc que la transmittance optique augmente, et la porosité dans le corps fritté décroît par frittage de poudres PLZT hydrophobes, qui sont modifiées avec des alcools de chaînes plus longues.

Des agglomérats durs sont obtenus quand de l'eau est utilisée comme agent dispersant pour le broyage et des agglomérats doux résultent quand divers alcools sont utilisés.

La capacité hydrophobe de la poudre modifiée avec divers alcools diffère de celle modifiée avec de l'eau, dans son expansion stérique et dans le nombre de groupes alcoxydes en surface.

Donc les pontages entre particules adjacentes par les liaisons hydrogène sont évités, car la surface est couverte par l'expansion stérique de ces groupes alcoxydes. Le degré hydrophobe de la poudre dépend de la forme des alcools modifiés en surface de la poudre. Les molécules d'eau parmi les particules modifiées avec l'alcool ne formeront pas de ponts par liaison hydrogène et les mécanismes d'agglomération ne pourront exister.

### III- SYNTHÈSE DE POUDRES PLZT : RESULTATS

#### III-1 ORGANIGRAMME DU MODE DE SYNTHÈSE ADOPTÉ

Une série d'expérimentations a été effectuée pour sélectionner les paramètres de l'opération de synthèse. Les principaux sont regroupés sur la figure II.2, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées à chacune des étapes (Annexe III).

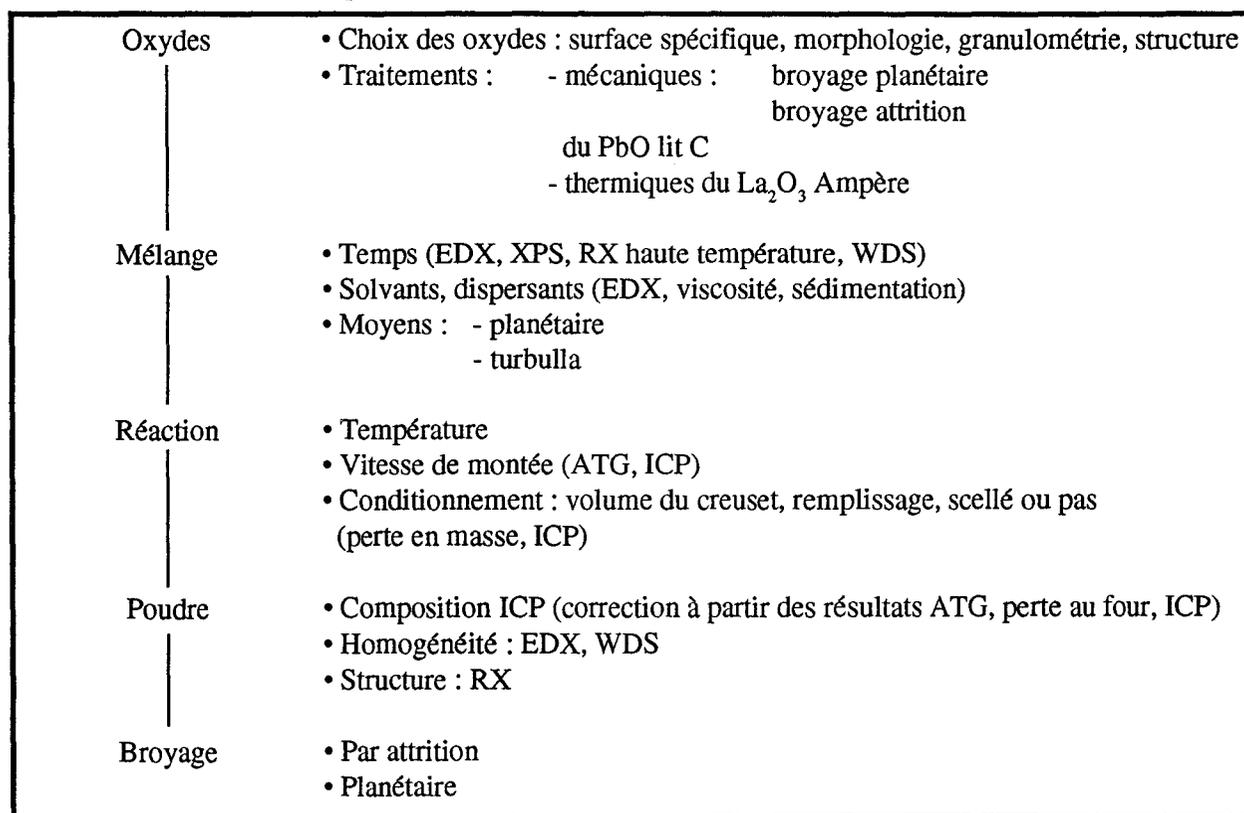


Figure II.2

Stratégie de synthèse et caractérisation des poudres PLZT

#### III-2 CHOIX ET CARACTÉRISATION DES OXYDES COMMERCIAUX

##### III-2-1 Les poudres commerciales

Les poudres PLZT sont préparées à partir d'oxydes commerciaux en poudre ( $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ; une enquête de base a permis d'évaluer les nuances d'oxydes de base les mieux adaptées. Nous avons choisi les poudres présentant le meilleur compromis propriétés/coût/disponibilité. La pureté des matériaux étant primordiale pour la maîtrise de la composition, nous avons employé des matières premières dont la pureté est supérieure à 99 %. Les caractéristiques des poudres commerciales sélectionnées, regroupées dans les tableaux II.4 et II.5, sont soit des valeurs fournisseurs, soit des valeurs déterminées expérimentalement.

Nous avons sélectionné les différents oxydes parmi ceux obtenus lors de l'enquête en fonction des critères retenus dans la littérature. La sélection a porté, dans tous les cas, sur la pureté. Le PbO massicot commercial - PbO lit C - a été broyé par attrition pour le transformer en litharge.

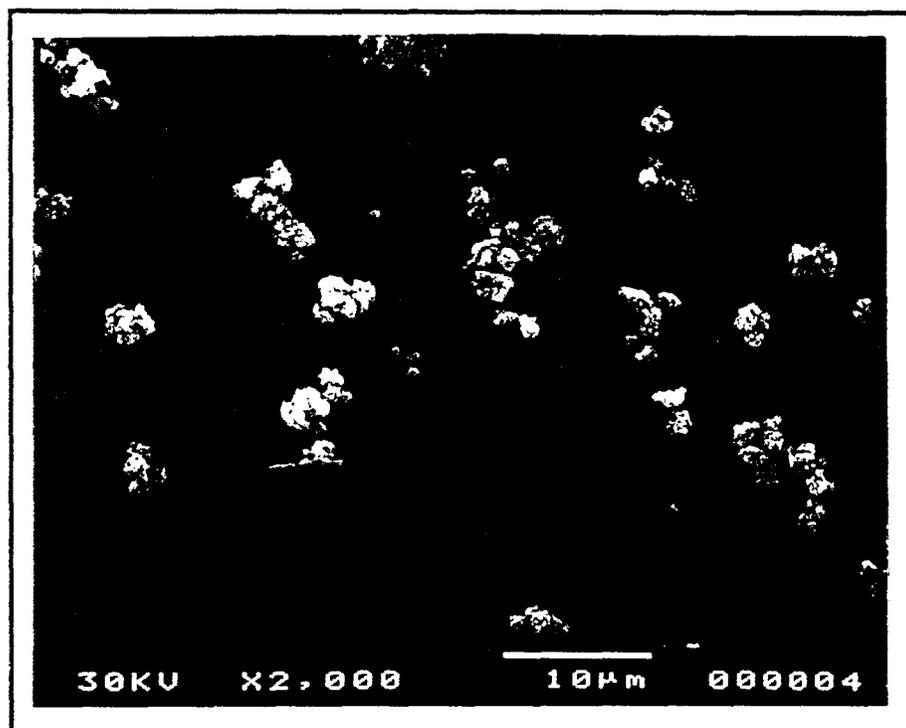
Caractéristiques	PbO			ZrO <sub>2</sub>		
	Fournisseur référence	Métaleurop BL105	Métaleurop LitC120/188	BDH 29040	Criceram UPH 18	Hüls dynazircon F
Masse molaire (g/mol)	223,199				123,218	
Phase cristallographique	Massicot	Massicot	Massicot	Monoclinique	Monoclinique	
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	9,25				5,77	5,75
Diamètre moyen des grains (µm)	0,88	4	2,42	0,63	1	
Distribution granulométrique (µm)	0 < Ø < 3,70	0 < Ø < 6	0 < Ø < 4	0 < Ø < 3,30	0 < Ø < 4	
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	2,16	0,42	0,38	20,31	67,32	
Pureté chimique	99,5 % PbO <sub>2</sub> : 0,2 % Cu 0,00 1% max Mn 0,000 1% max	99,5 %	> 98 % Cl : 0,02 % Cu : 0,005 % Fe : 0,01 %	> 99 % Cl : 590 ppm Ca : < 10 ppm Fe : 19 ppm Na < 30 ppm Si < 10 ppm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,05 SiO <sub>2</sub> < 0,05 TiO <sub>2</sub> < 0,005 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,02 MgO : 0,05 Na <sub>2</sub> O : 0,03 K <sub>2</sub> O : 0,01	
Teneur en matière volatile à 105°C	0,05 %			0,51 %		

**Tableau II.4**  
Caractéristiques des oxydes PbO et ZrO<sub>2</sub> sélectionnés

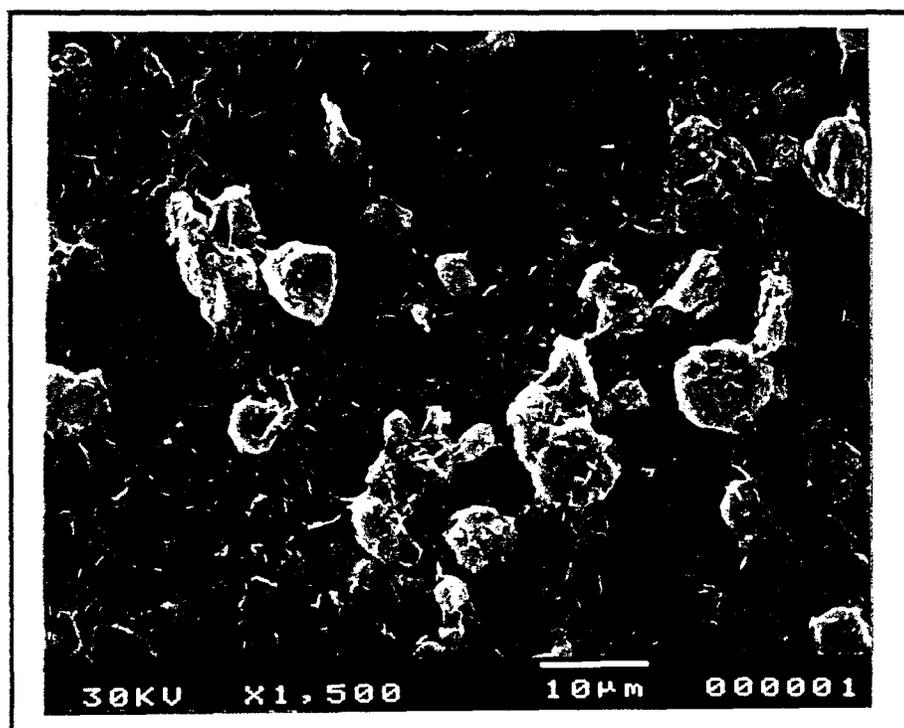
Caractéristiques	TiO <sub>2</sub>			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Fournisseur référence	Criceram UPH	Tioxyde TILCOM HPT3	Tioxyde large partide	MERCK art. 12220	Ampère	RP
Masse molaire (g/mol)	79,898				325,81		
Phase cristallographique	Anatase	Rutile	Rutile	Rutile	Cubique		
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,95	4,26	4,26	4,26	6,07		
Diamètre moyen des grains (µm)	1,23	1,93	30	1,17	1,18	1,3	
Distribution granulométrique (µm)	0 < Ø < 5	0 < Ø < 5	0 < Ø < 7,5	0 < Ø < 6			
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	4,90	4,89	2,87	1,62	5,65	3,3	
Pureté chimique	> 99,3 % Cl : 0,67 % Al < 70ppm/TiO <sub>2</sub> Ca < 10 ; Fe < 60 K < 20	> 99,95 %	> 99,9 %	> 99,9 %	99,9 %	99,995 %	99,99 %
Teneur en matière volatile à 105°C	0,465 %						

**Tableau II.5**  
Caractéristiques des oxydes TiO<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sélectionnés

Les poudres se présentent sous forme d'agglomérats de fines particules (figures II.3 à II.6).



**Figure II.3**  
TiO<sub>2</sub> HPT3 - Tioxide



**Figure II.4**  
PbO lit C - Métaleurop

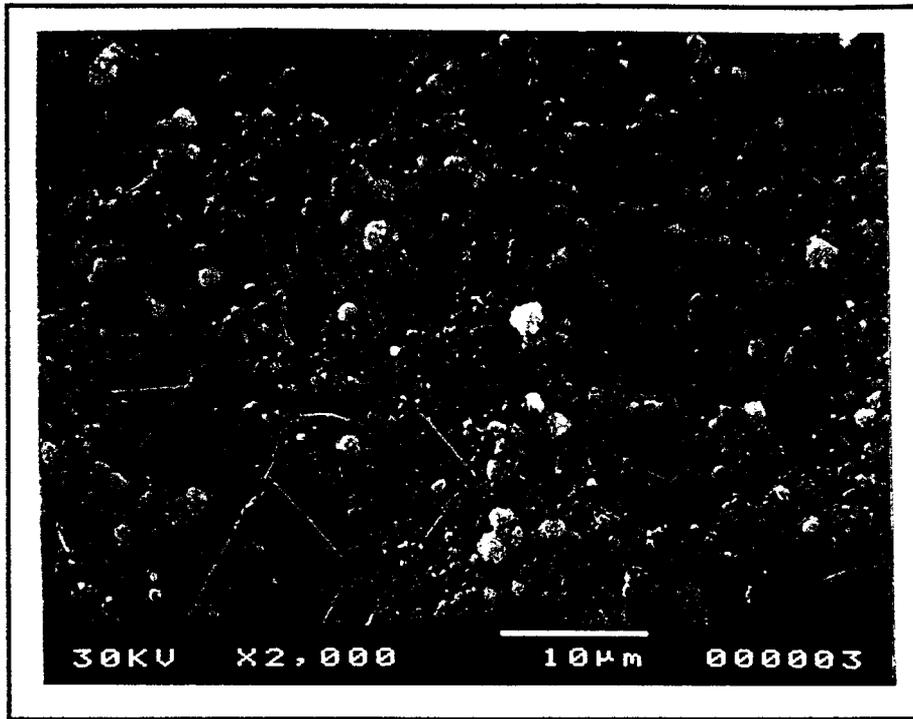


Figure II.5  
ZrO<sub>2</sub> dynazircon F - Hüls

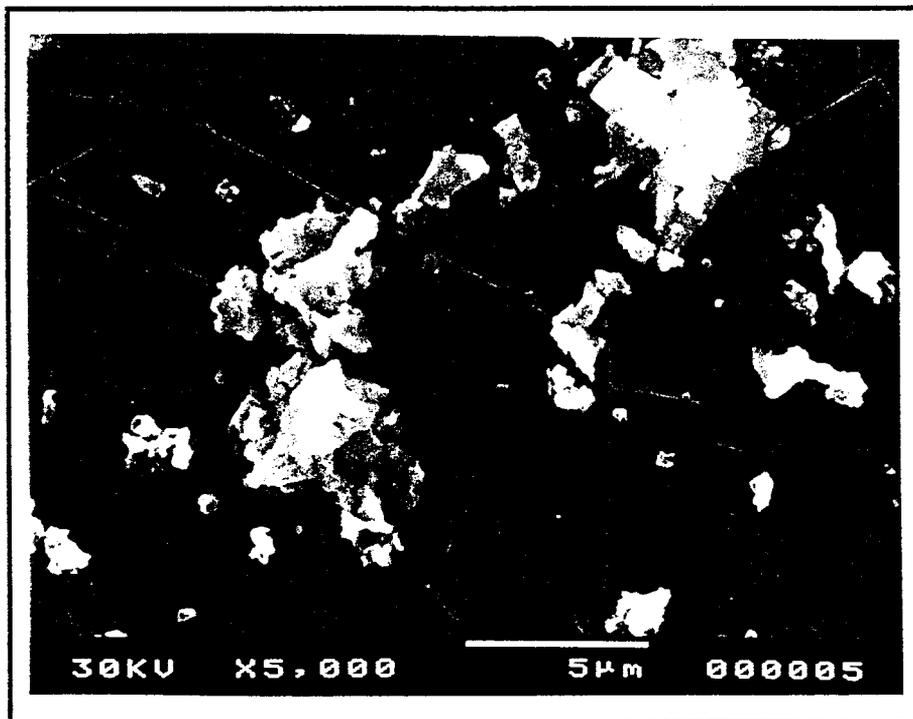


Figure II.6  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ampère

### III-2-2 Méthodes de sélection

Afin de sélectionner les oxydes de base, différents mélanges de composition 9/65/35, répertoriés dans le tableau II.6, ont été effectués au planétaire. Les poudres d'oxydes étuvées à 120°C jusqu'à poids constant sont refroidies à température ambiante sous dessiccateur. Elles sont pesées directement dans les jarres en agathe avec de l'éthanol comme solvant et des billes en agathe. L'agate permet d'éviter la pollution. Les produits sont mélangés pendant 4 heures. Les jarres et les couvercles sont ensuite déposés dans une étuve à 120°C durant 12 heures. Les mélanges sont récupérés délicatement, en évitant au maximum les pertes puis tamisés à 710 µm. Ces mélanges sont portés à 950°C pendant 6 heures, avec une vitesse de montée de 5°C/mn et les pertes lors de la réaction sont déterminées. Des analyses thermogravimétriques sont aussi effectuées de même que des analyses chimiques de surface (mélanges binaires PbO-ZrO<sub>2</sub> et PbO-TiO<sub>2</sub> et quaternaires).

Les réactions des mélanges binaires et quaternaires sont suivies par analyses de poudres RX haute température ; des analyses thermiques différentielles sont aussi effectuées. Les poudres après réaction sont analysées par spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) et leur densité déterminée.

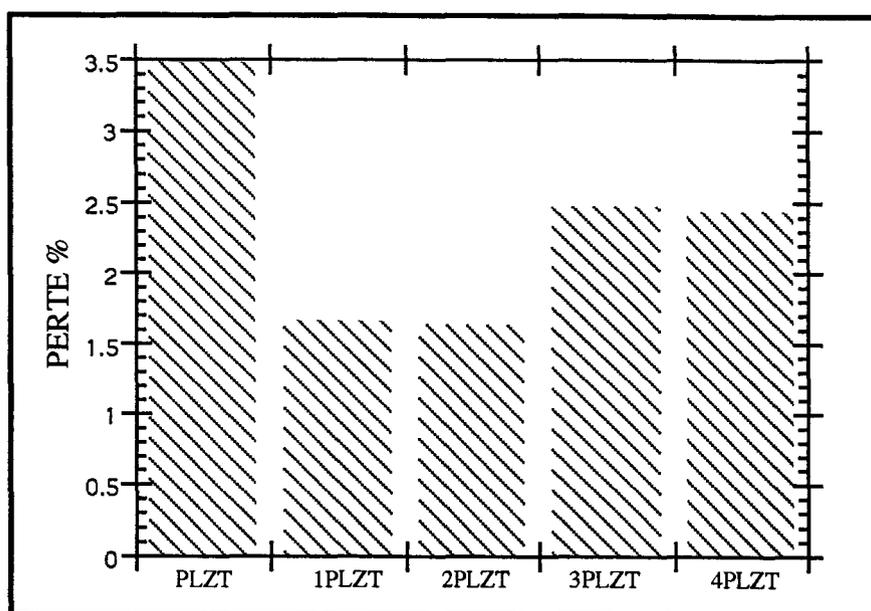
Echantillons	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PLZT	BL 105 Métaleurop	UPH 18 Criceram	UPH Criceram	art. 12220 Merck
1 PLZT	PbO BDH	Dynazircon F Hülls	HPT 3 Tioxide	Ampère RP
2 PLZT	Lit C 120/188 Métaleurop	Dynazircon F Hülls	HPT 3 Tioxide	Ampère RP
3 PLZT	BL 105 Métaleurop	Dynazircon F Hülls	HPT 3 Tioxide	Ampère RP
4 PLZT	BL 105 Métaleurop	Dynazircon F Hülls	Large Particle Tioxide	Ampère RP

**Tableau II.6**  
PLZT 9/65/35 compositions

### III-2-3 Résultats

Les différents mélanges, (tableau II.6) sont traités à 950°C pendant 6 heures. Pour le mélange 2 PLZT, du PbO grossier (0,42 m<sup>2</sup>/g) et du ZrO<sub>2</sub> très fin (67,32 m<sup>2</sup>/g) ont été mélangés. Les pertes en masse déterminées par pesée avant et après réaction sont représentées sur la figure II.7. Les mélanges 1 PLZT et 2 PLZT ont les plus faibles pertes.

Les résultats d'analyses chimiques indiqués dans le tableau II.7 montrent que les rapports massiques des éléments sont très proches des valeurs théoriques pour ces deux mélanges. Par ailleurs, les résultats de densité, indiqués dans le tableau II.8, nous montrent que la densité de la 2 PLZT est la plus proche de la valeur théorique [1]. Il est à noter que l'oxyde de plomb utilisé dans la 1 PLZT (PbO BDH) est moins pur que l'oxyde utilisé dans la 2 PLZT (PbO lit C), ce qui peut expliquer l'écart de densité observé. On remarque aussi que ce résultat intéressant a lieu au détriment de la finesse de la poudre (tableau II.8).



**Figure II.7**

Pertes lors de la réaction (950°/6 heures) pour les compositions du tableau II.6

Echantillons	% MASSIQUES					RAPPORTS MASSIQUES			
	Pb %	La %	Zr %	Ti %	O %	Pb/La	Δ/th *	Zr/Ti	Δ/th *
Théorique	58,30	3,87	17,93	5,06	14,82	15,07		3,54	
1 PLZT 950°/6h (25 g)	59,58	3,91	17,41	5,22		15,24	+ 0,17	3,34	- 0,20
	58,93	3,87	17,08	5,17		15,23	+ 0,16	3,30	- 0,04
2 PLZT 950°/6h (25 g)	59,43	3,90	17,31	5,27		15,24	+ 0,17	3,28	- 0,26
	59,42	3,92	17,27	5,22		15,16	+ 0,09	3,31	- 0,23
3 PLZT 950°/6h (25 g)	59,31	3,78	17,53	5,32		15,69	0,62	3,30	- 0,24
	58,76	3,75	17,33	5,27		15,67	0,60	3,29	- 0,25
4 PLZT 950°/6h (25 g)	58,75	4,03	17,30	5,10		14,58	- 0,49	3,39	- 0,15
	58,83	4,00	17,25	4,87		14,71	- 0,36	3,54	0
Echantillons	Formules					PERTE lors de la réaction % (en poids)			
Théorique	$Pb_{0,91}La_{0,09}Zr_{0,64}Ti_{0,34}O_3$								
1 PLZT 950°/6h (25 g)	$Pb_{0,93}La_{0,091}Zr_{0,62}Ti_{0,35}O_{2,81}$					1,65			
	$Pb_{0,92}La_{0,090}Zr_{0,61}Ti_{0,35}O_{3,02}$								
2 PLZT 950°/6h (25 g)	$Pb_{0,93}La_{0,091}Zr_{0,61}Ti_{0,36}O_{2,85}$					1,63			
	$Pb_{0,93}La_{0,091}Zr_{0,61}Ti_{0,35}O_{2,85}$								
3 PLZT 950°/6h (25 g)	$Pb_{0,93}La_{0,088}Zr_{0,62}Ti_{0,36}O_{2,84}$					2,47			
	$Pb_{0,92}La_{0,087}Zr_{0,61}Ti_{0,36}O_3$								
4 PLZT 950°/6h (25 g)	$Pb_{0,92}La_{0,094}Zr_{0,61}Ti_{0,34}O_3$					2,34			
	$Pb_{0,92}La_{0,093}Zr_{0,61}Ti_{0,33}O_{3,04}$								

\* Δ/th = différence entre Pb/La expérimental et Pb/La théorique

**Tableau II.7**

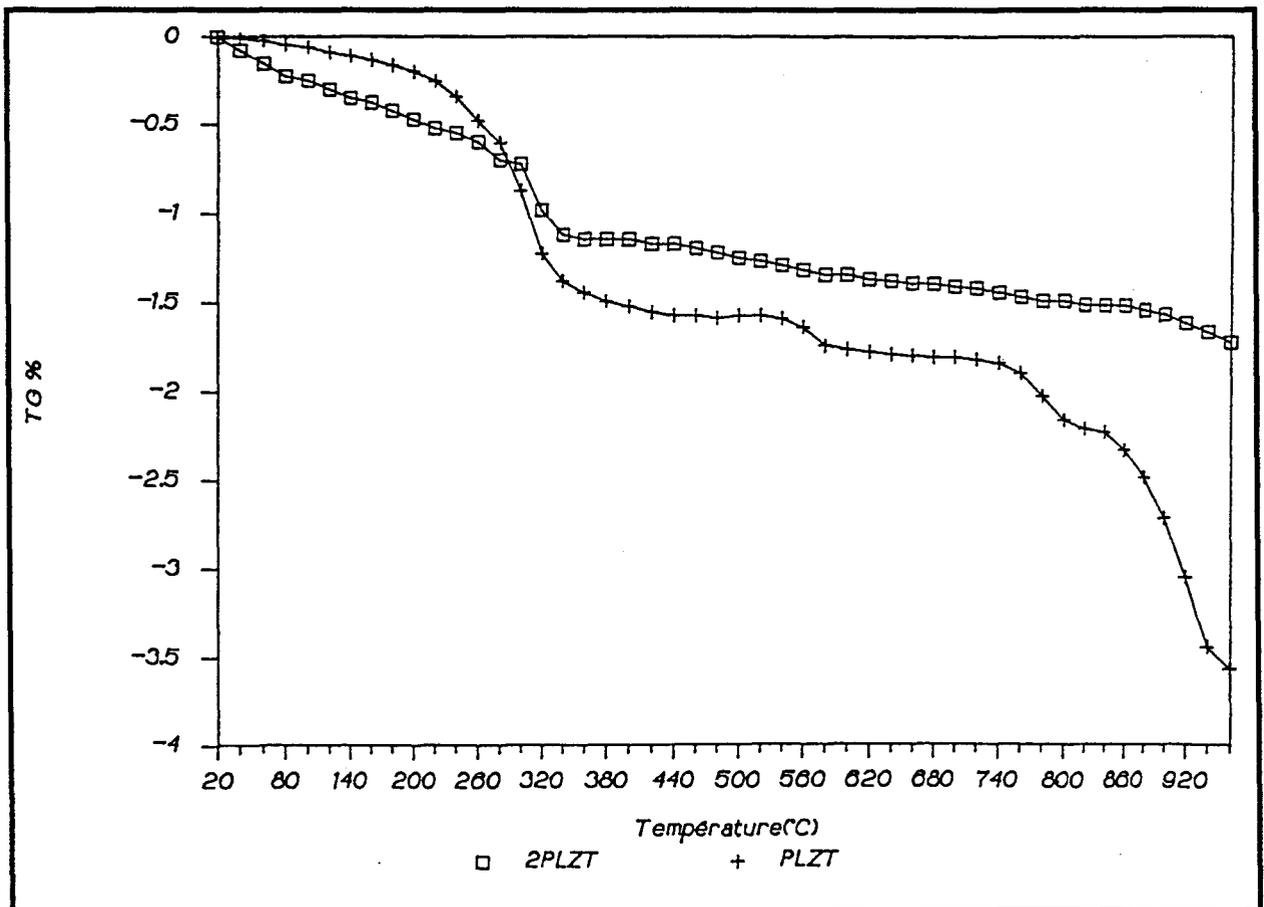
Analyses par ICP-OES (% et rapports massiques)

Echantillons	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Granulométrie moyenne (μm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Théorique 9/65/35	7,845 *		
1 PLZT 950°C/6 h	6,89 ± 0,07	3	0,97
2 PLZT 950°C/6 h	7,51 ± 0,06	2,7	0,95
3 PLZT 950°C/6 h	7,36 ± 0,06	2,3	1,03
4 PLZT 950°C/6 h	7,15 ± 0,06	1,7	1,63

\* Densité théorique d'après Haertling et Land [1]

**Tableau II.8**  
Caractéristiques des poudres après réaction

On remarque sur la courbe d'analyse thermogravimétrique (figure II.8), le départ de l'eau liée vers 300°C pour les deux mélanges, et un départ important dès 750°C pour la PLZT. Ceci correspond à la température de début de volatilisation du plomb, phénomène fortement atténué pour la 2 PLZT.



**Figure II.8**  
Courbes ATG

Des analyses XPS des mélanges binaires avant réaction ont été effectuées. Les rapports atomiques calculés sont répertoriés dans les tableaux II.9 à II.11. Les principales observations sont les suivantes :

- Pour les mélanges PbO/ZrO<sub>2</sub> : tableau II.9

	$\frac{n\text{Pb}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Zr}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Zr}}{n\text{Pb}}$
Théorique	0,33	0,33	1
PbO lit C/ZrO <sub>2</sub> dynazircon	0,162	0,471	2,9
PbO lit C/ZrO <sub>2</sub> criceram	0,157	0,475	3,02
PbO BL105/ZrO <sub>2</sub> dynazircon	0,203	0,439	2,16
PbO BL105/ZrO <sub>2</sub> criceram	0,198	0,212	1,07

**Tableau II.9**

Résultats XPS ; Analyses après mélange 4 heures au planétaire avant réaction

- \* La teneur en Zr en surface est plus importante quand du PbO grossier (lit C) est utilisé à la place du PbO fin (BL105).
- \* Pour le PbO fin : la teneur en Zr en surface est plus importante quand du ZrO<sub>2</sub> fin (dynazircon) est utilisé. Mais il n'y a pas de différence pour le PbO grossier quand on ajoute du ZrO<sub>2</sub> fin ou grossier.
- \* Dans tous les cas, la surface est plus riche en Zr qu'en Pb.

- Pour les mélanges PbO/TiO<sub>2</sub> : tableau II.10

	$\frac{n\text{Pb}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Ti}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Ti}}{n\text{Pb}}$
Théorique	0,33	0,33	1
PbO litC/TiO <sub>2</sub> HPT3	0,387	0,239	0,62
PbO litC/TiO <sub>2</sub> criceram	0,511	0,202	0,40
PbO BL105/TiO <sub>2</sub> HPT3	0,382	0,173	0,45
PbO BL105/TiO <sub>2</sub> criceram	0,438	0,124	0,28

**Tableau II.10**

Résultats XPS ; Analyses après mélange 4 heures au planétaire avant réaction

- \* Dans tous les cas, la surface est plus riche en Pb qu'en Ti.
- \* La teneur en Ti en surface est plus importante quand du PbO grossier (lit C) est utilisé à la place du PbO fin (BL105).
- \* La teneur en Ti en surface est plus importante quand du TiO<sub>2</sub> HPT3 est utilisé quelque soit le PbO.

- Pour les mélanges quaternaires : tableau II.11

	$\frac{n\text{Pb}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Ti}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Zr}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{La}}{n\text{O}}$
Théorique	0,33	0,11	0,21	0,10
Mél PLZT	0,233	0,068	0,292	0,040
Mél 2 PLZT	0,228	0,026	0,427	0,017

**Tableau II.11**

Résultats XPS ; Analyses après mélange 4 heures au planétaire avant réaction

\* On observe davantage de Zr en surface pour la 2 PLZT.

Des études RX haute température sont résumées dans les tableaux II.12 à II.14.

La réaction : (f) PbO BL105 + (f) ZrO<sub>2</sub> Dynazircon → PbZrO<sub>3</sub> a lieu à la plus basse température, mais le PbO disparaît aussi à plus basse température (775°C pour la PLZT au lieu de 814°C pour la 2 PLZT).

On observe par ailleurs sur les courbes d'analyses thermiques différentielles que le PbO fin BL105 se transforme en Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (pics exothermiques qui débutent vers 500°C (figures II.9 et II.11), alors que le PbO grossier lit C ne se transforme pas, ou très peu en Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (pas de pics exothermiques vers 500°C) (Figures II.10 et II.12).

On observe aussi les réactions suivantes :

- Réactions endothermiques :

\* PbO lit C + TiO<sub>2</sub> HPT3 → PbTiO<sub>3</sub> débute à 564°C.

\* PbO BL105 + TiO<sub>2</sub> HPT3 → PbTiO<sub>3</sub> débute à 574°C.

- Réactions exothermiques :

\* PbO lit C + ZrO<sub>2</sub> dynazircon → PbZrO<sub>3</sub> débute à 729°C.

\* PbO BL105 + ZrO<sub>2</sub> dynazircon → PbZrO<sub>3</sub> débute à 727°C.

L'écart en température, pour ces deux dernières réactions est moins net que celui obtenu avec les résultats RX haute température, mais dans l'ensemble, ces températures sont en accord avec les résultats des tableaux II.12 à II.14.

Les courbes d'analyses thermogravimétriques (figure II.8) indiquent que le PbO BL105 (fin) se volatilise plus facilement (mélange PLZT) que le PbO lit C (mélange 2 PLZT).

Les analyses XPS montrent que l'oxyde de zirconium entoure d'autant mieux l'oxyde de plomb que le ZrO<sub>2</sub> est plus fin et le PbO plus gros. Cela permet à la fois de limiter la transformation du PbO en Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de faciliter la réaction et surtout d'éviter le départ de plomb.

TEMPERATURES D'APPARITION DE PbZrO <sub>3</sub> (°C)	
(f) PbO BL105/ZrO <sub>2</sub> Criceram (g)	726
(f) PbO BL105/ZrO <sub>2</sub> Dynazircon (f)	712
(g) PbO lit C/ZrO <sub>2</sub> Criceram (g)	742
(g) PbO lit C/ZrO <sub>2</sub> Dynazircon (f)	724

(f) : fin - (g) : grossier

**Tableau II.12**  
 Résultats RX haute température  
 (Guinier-Lénné)  
 Mélanges binaires PbO/ZrO<sub>2</sub>

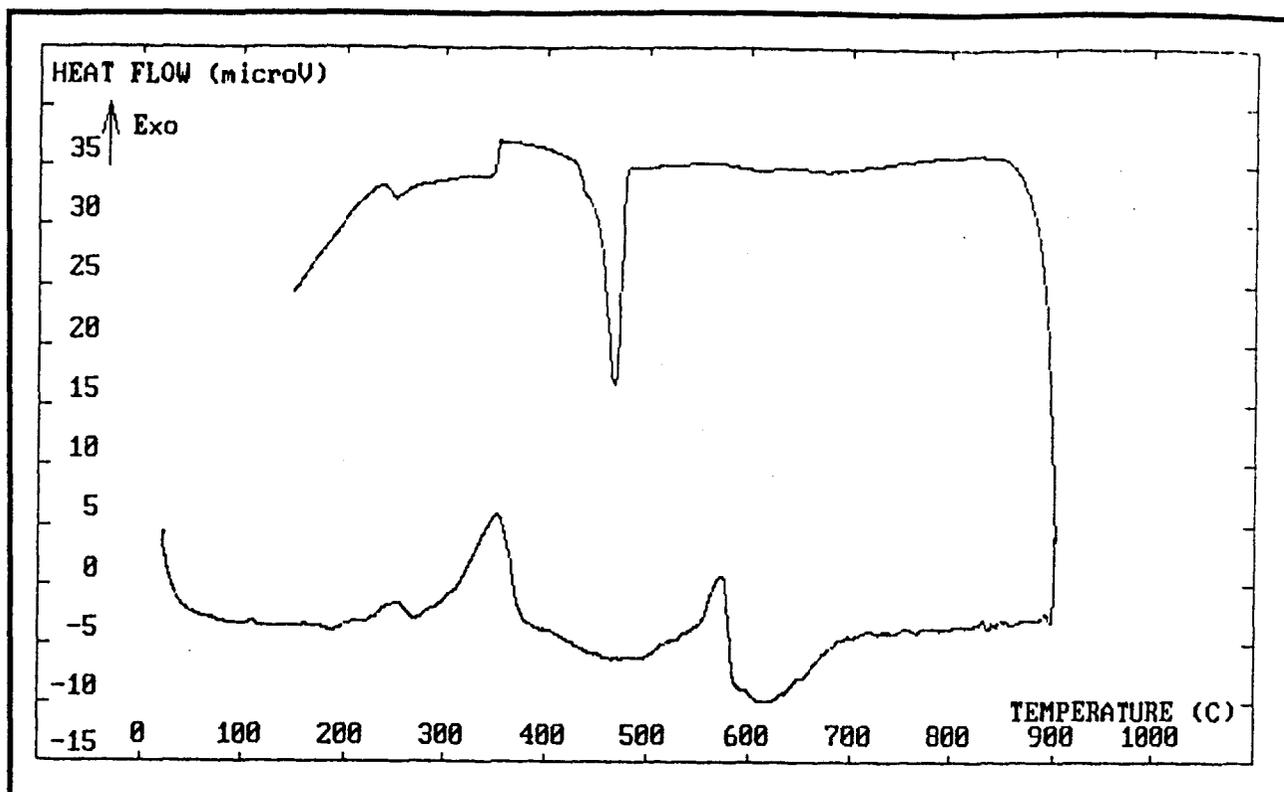
TEMPERATURES D'APPARITION DE PbTiO <sub>3</sub> (°C)	
(g) PbO lit C/TiO <sub>2</sub> HPT3 (r)	567
(f) PbO BL105/TiO <sub>2</sub> HPT3 (r)	577
(g) PbO lit C/TiO <sub>2</sub> Criceram (a)	556
(f) PbO BL105/TiO <sub>2</sub> Criceram (a)	560

(f) : fin - (g) : grossier

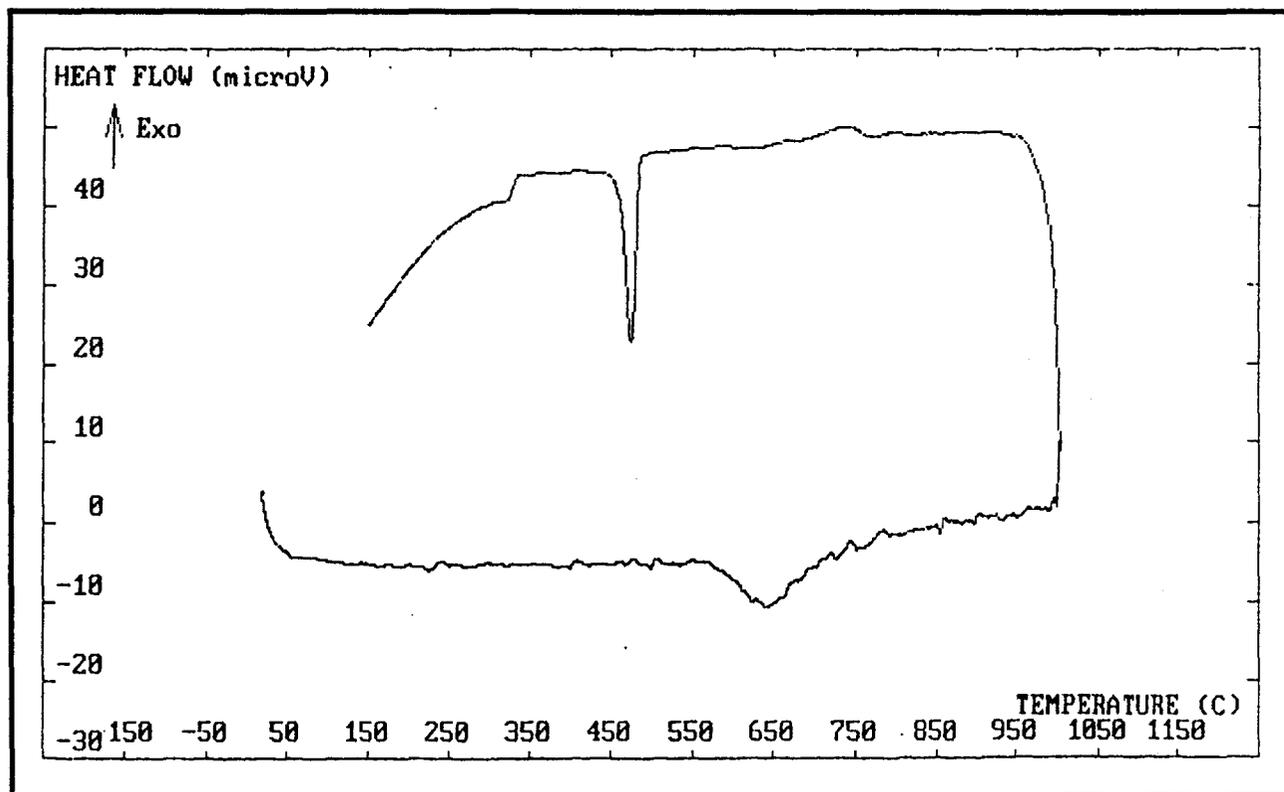
**Tableau II.13**  
 Résultats RX haute température  
 (Guinier-Lénné)  
 Mélanges binaires PbO/TiO<sub>2</sub>

MELANGES QUATERNAIRES		
Températures en °C	PLZT	2 PLZT
PbO disparaît à	775	814
ZrO <sub>2</sub> disparaît à	744	704
TiO <sub>2</sub> disparaît à	731	755
PbZrO <sub>3</sub> disparaît à	720	638
PbTiO <sub>3</sub> disparaît à	535	578

**Tableau II.14**  
 Résultats RX haute température  
 (Guinier-Lénné)  
 Mélanges quaternaires



**Figure II.9**  
 Courbe ATD du mélange binaire  
 PbO BL105 / TiO<sub>2</sub> HPT3



**Figure II.10**  
 Courbe ATD du mélange binaire  
 PbO lit C / TiO<sub>2</sub> HPT3

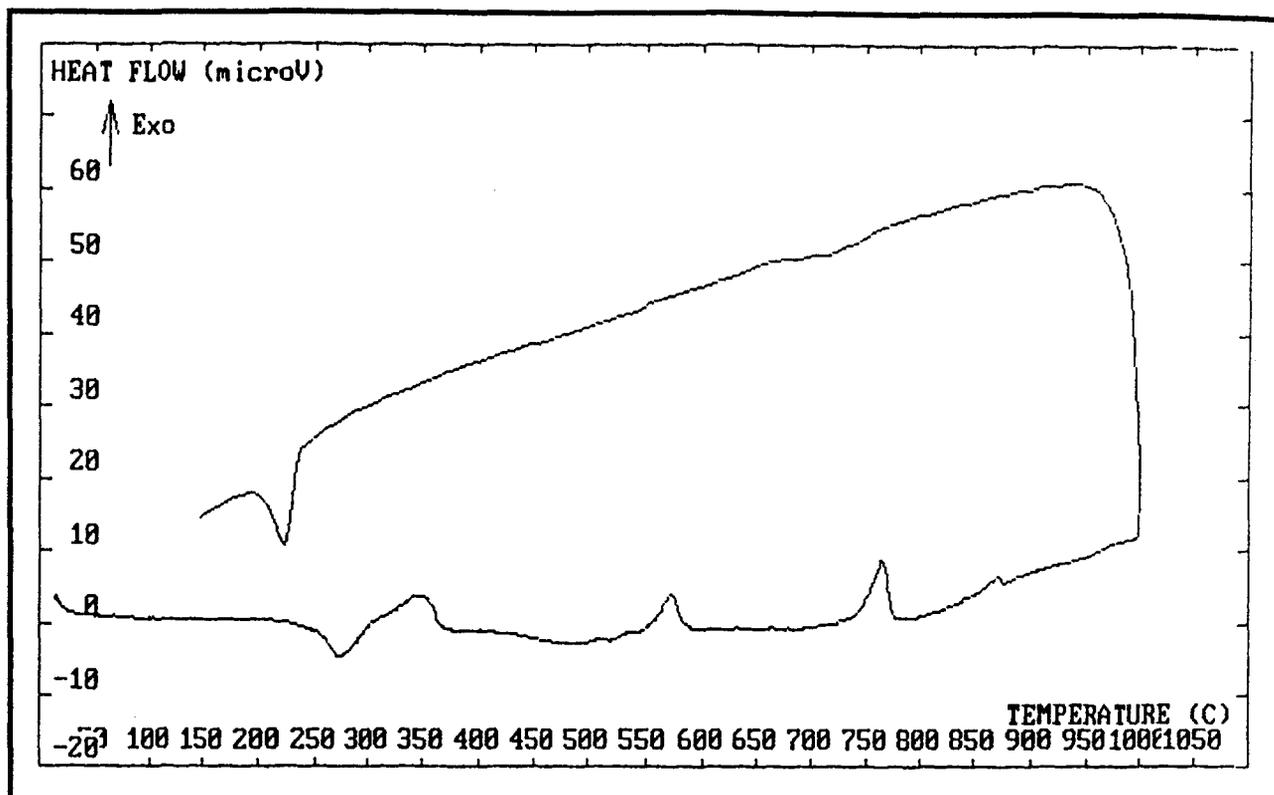


Figure II.11  
 Courbe ATD du mélange binaire  
 PbO BL105 / ZrO<sub>2</sub> dynazircon

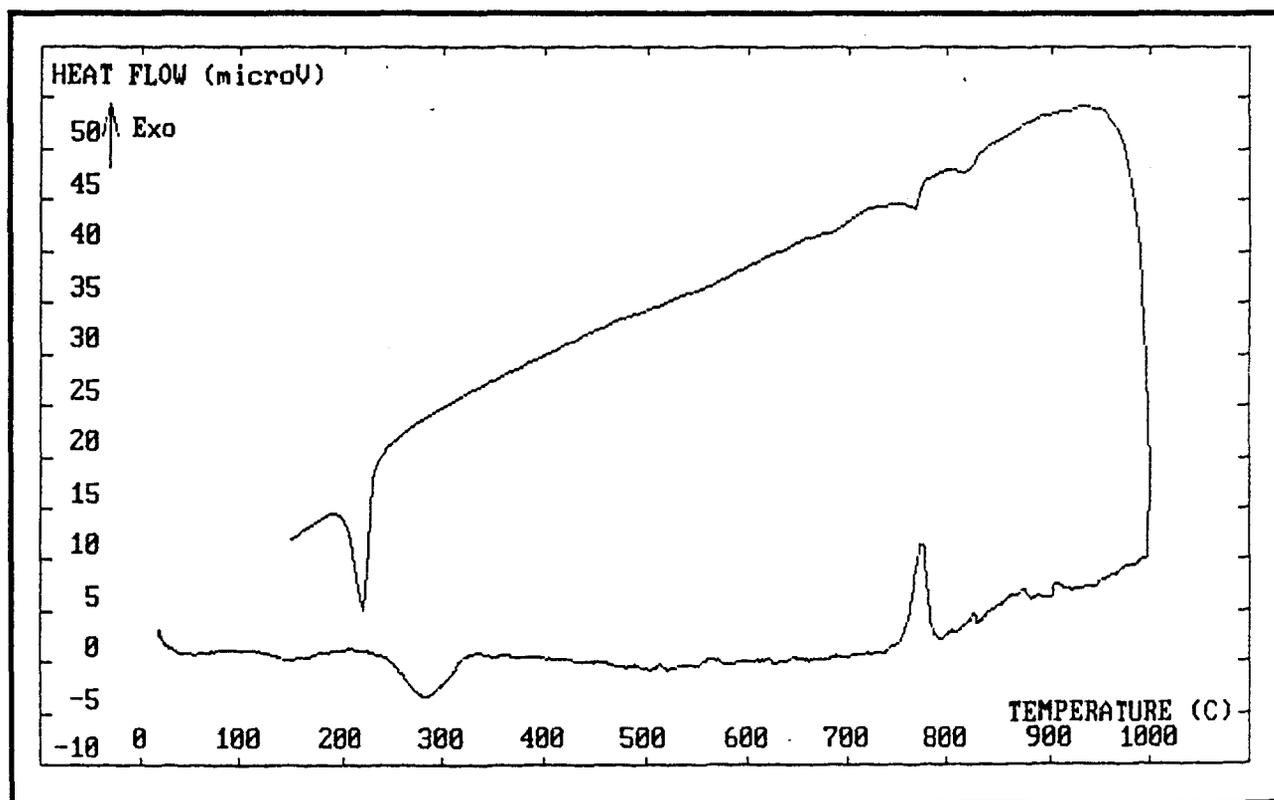


Figure II.12  
 Courbe ATD du mélange binaire  
 PbO lit C / ZrO<sub>2</sub> dynazircon

### III-2-4 Conclusion

C'est donc le compromis  $ZrO_2$  fin /  $PbO$  grossier qui est retenu pour éviter au maximum la perte de plomb, comme l'ont montré les valeurs des pertes en masse lors de la réaction, les densités et les analyses ICP-OES.

Quelque soit l'oxyde de titane utilisé, 4 heures de mélange au planétaire ne permettent pas la transformation du  $PbO$  massicot en litharge, comme indiqué dans l'article de San Yuan Chen et al [59]. Par ailleurs, pour le mélange binaire  $PbO/TiO_2$ , il y a peu d'écart dans les températures de réaction. De plus le  $TiO_2$  HPT3 a une pureté supérieure à celle du  $TiO_2$  criceram. C'est donc le  $TiO_2$  HPT3 qui a été retenu pour le mélange.

Des mélanges contenant les mêmes oxydes que la 2 PLZT, sauf pour l'oxyde de plomb  $PbO$  lit C broyé à l'attritor, ont été analysés par ICP-OES après réaction à  $950^\circ C$ , 6 heures. Après 2 heures de broyage, le  $PbO$  lit C est complètement transformé en litharge, cependant les compositions, les pertes en masse lors de la réaction et les densités des poudres réagies montrent que son utilisation est moins favorable à la maîtrise de la stoechiométrie (tableau II.15). Ceci est confirmé par analyse thermogravimétrique (figure II.13).

Les courbes d'analyses thermogravimétriques des oxydes étuvés à  $120^\circ C$  montrent que certains sont hydrolysés ; c'est le cas de l'oxyde de lanthane (figure II.14). L'analyse par diffractométrie à compteur montre la présence de  $La(OH)_3$ . Des corrections sont donc faites lors de la pesée.

Echantillons	Pb %	La %	Zr %	Ti %	O %	Pertes %	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Théorique	58,30	3,87	17,93	5,06	14,82		
2PLZT	58,38	3,33	17,05	5,09		1,21	7,66 ± 0,05
4 h planétaire	58,77	3,48	17,10	5,06			
2PLZT	57,29	3,36	17,03	5,15		1,26	7,50 ± 0,04
4 h planétaire avec $PbO$ lit C broyé 1/4 h à l'attrition	57,66		16,92				
2PLZT	57,69	3,33	16,90	5,15		1,38	7,52 ± 0,04
4 h planétaire avec $PbO$ lit C broyé 2 h à l'attrition	57,82		16,84				

**Tableau II.15**

Analyses ICP-OES des poudres 2 PLZT avec  $PbO$  lit C broyé ou pas par attrition après réaction à  $950^\circ C$ , 6 heures

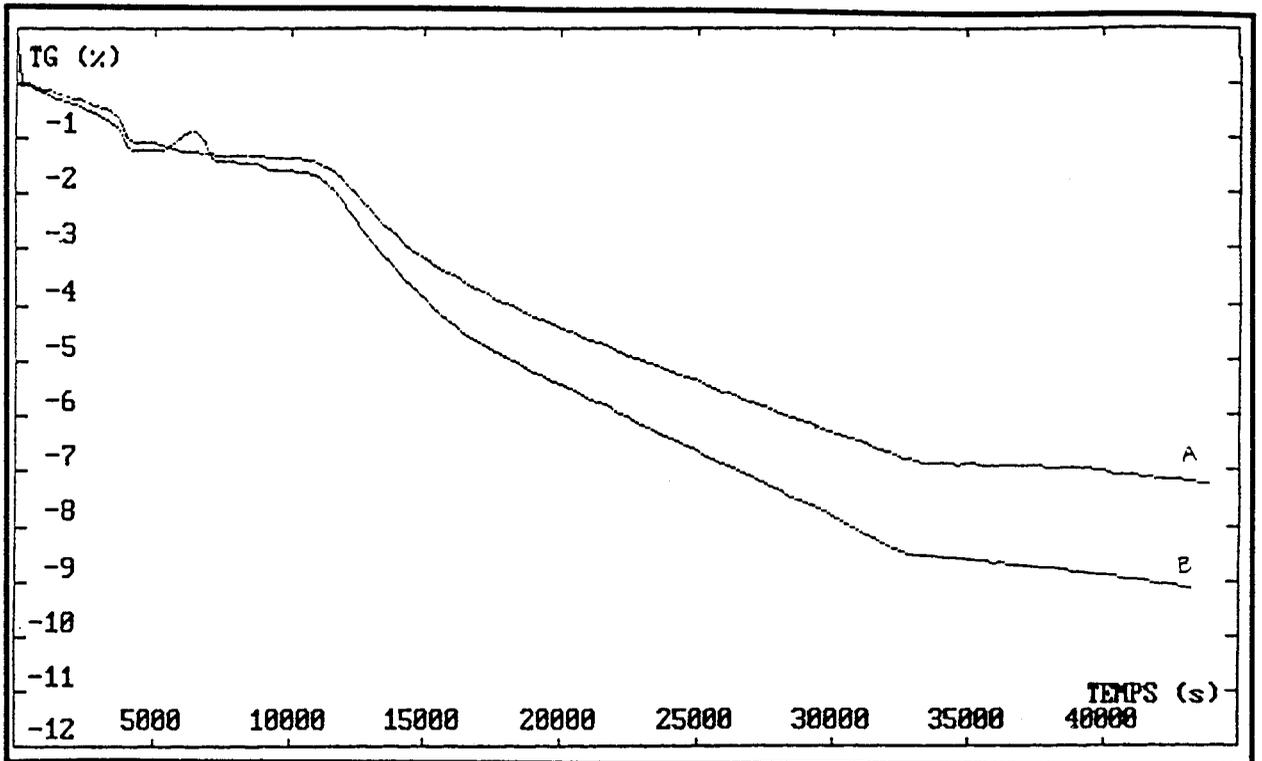


Figure II.13

Analyses thermogravimétriques : Courbe A : 2 PLZT - 950°C/6 h - 5°/mn ;  
 Courbe B : 2 PLZT avec PbO lit C broyé 2 heures à l'attritor - même traitement thermique

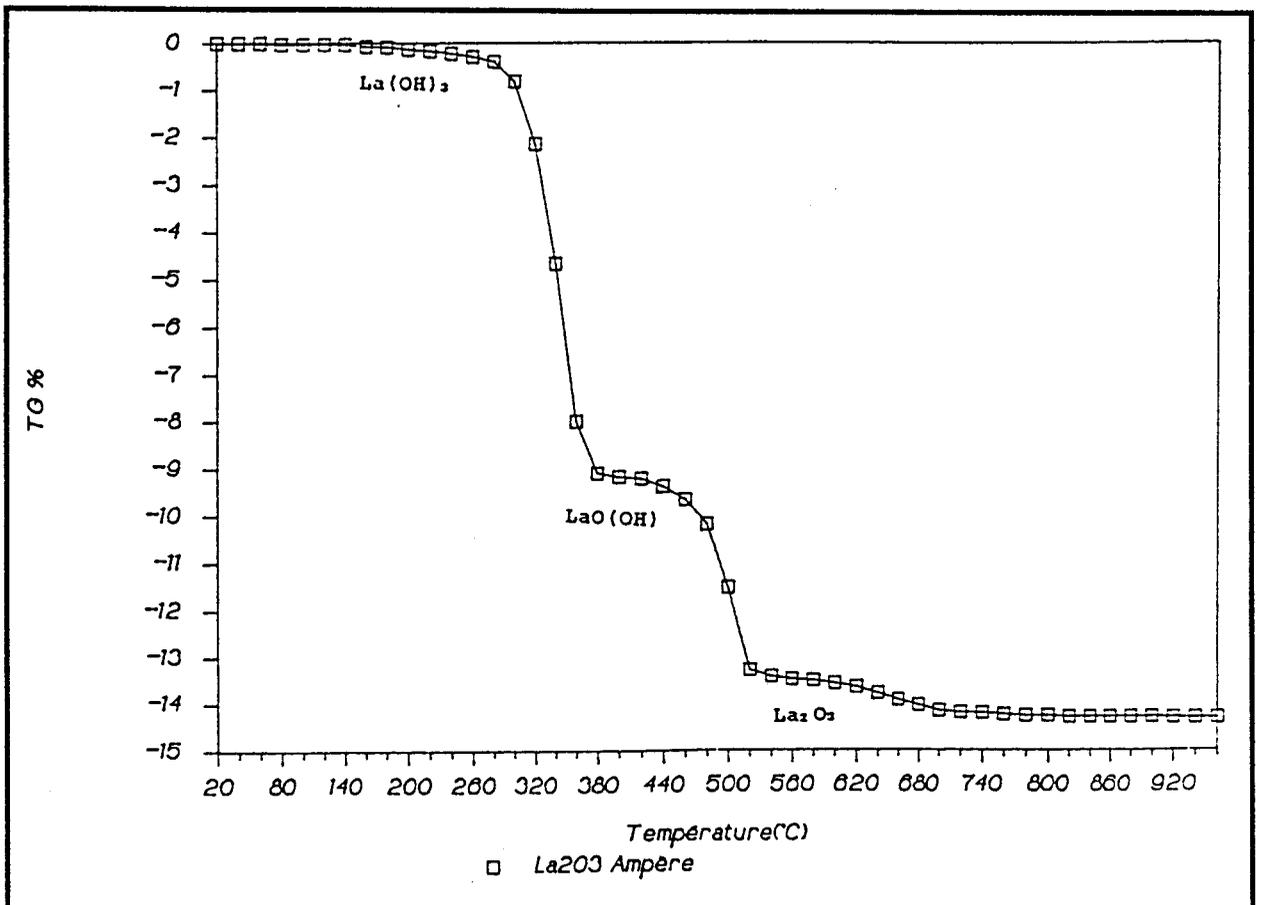


Figure II.14

Courbe thermogravimétrique de l'oxyde de Lanthane Ampère

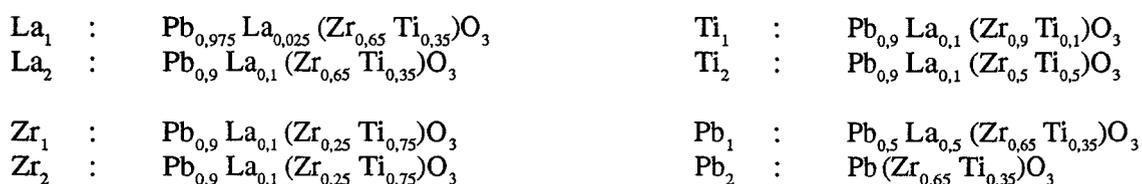
## IV- AMELIORATION DE L'HOMOGENEITE DES MELANGES

### IV-1 INTRODUCTION

Les conditions de mélange influent sur l'homogénéité de la poudre et sur les propriétés finales des céramiques [60]. Il est donc très important d'étudier les conditions de mélange des divers oxydes. Nous avons en effet constaté, après une étude succincte de dosage des éléments par fluorescence X, qu'il existait une certaine inhomogénéité dans les mélanges. Nous avons donc essayé d'améliorer leur homogénéité.

### IV-2 DOSAGES PAR FLUORESCENCE X

Des étalons sont préparés par mélange d'oxydes au turbulla pendant 4 heures, séchage et pressage uniaxial (39,6 MPa). Ces mélanges étalons correspondent aux formules suivantes :



Les premières analyses effectuées par fluorescence X sur des mélanges des quatre oxydes ont consisté au dosage du Pb uniquement. Un échantillon avec 15 % (at) a été préparé. Les résultats ont donné 14,9 % (at) de Pb. Un mélange destiné à la préparation de la composition 9/65/35 avec théoriquement 18,2 % (at) de Pb a été analysé et le pourcentage atomique de plomb trouvé est de 17,5 %. La même composition après 8 heures de réaction a donné un pourcentage en Pb de 18 %. Il semblerait donc que la composition se réhomogénéise au cours de la réaction. Mais cela peut être dû aux effets de matrice (granulométrie, effets d'absorption, ...). En effet, les recherches relatives au dosage d'éléments majeurs par fluorescence X sont peu nombreuses en raison de la nature des éléments à doser et de la présence d'effets d'absorption et de renforcement [68]. Pour généraliser l'analyse par fluorescence X à tous les composants majoritaires, il est nécessaire d'atténuer voire de corriger les effets de matrice, à défaut de pouvoir totalement les supprimer. La préparation selon la technique de fusion ou technique des perles permet leur atténuation [68]. Mais nous n'avons pas utilisé cette technique en raison de la volatilité du Pb.

Une deuxième série d'essais a été effectuée à partir de 8 échantillons étalons. Un problème d'appareillage ne nous a pas permis de déterminer la quantité de Ti. Les résultats, regroupés dans le tableau II.16, ne sont pas probants.

Poudres après réaction 950°/6 h	Pb at %	Zr at %	La at %	Pb/Zr	Pb/La	Formules par fluorescence (les teneurs en Ti et d'O ne sont pas déterminés)	Formules par ICP-OES
Théorique 9/65/35	18,2	12,7	1,82	1,43		$Pb_{0,91}La_{0,09}Zr_{0,64}Ti_{0,34}O_3$	
1 PLZT	8,6	6,7	0,5	1,28	17,2	$Pb_{0,43}La_{0,025}Zr_{0,34}Ti_YO_Z$	$Pb_{0,91}La_{0,09}Zr_{0,6}Ti_{0,34}O_{2,9}$ $Pb_{0,92}La_{0,089}Zr_{0,6}Ti_{0,35}O_{2,75}$
2 PLZT	11	7,2	0,6	1,53	18,33	$Pb_{0,55}La_{0,03}Zr_{0,36}Ti_YO_Z$	$Pb_{0,91}La_{0,089}Zr_{0,6}Ti_{0,35}O_{2,79}$ $Pb_{0,91}La_{0,09}Zr_{0,6}Ti_{0,35}O_{2,80}$
3 PLZT	4,9	6,1	0,5	0,80	9,8	$Pb_{0,25}La_{0,025}Zr_{0,31}Ti_YO_Z$	$Pb_{0,9}La_{0,085}Zr_{0,61}Ti_{0,35}O_{2,76}$ $Pb_{0,89}La_{0,08}Zr_{0,6}Ti_{0,34}O_{2,92}$
4 PLZT	8,3	8,6	0,4	0,97	20,75	$Pb_{0,42}La_{0,02}Zr_{0,43}Ti_YO_Z$	$Pb_{0,89}La_{0,091}Zr_{0,6}Ti_{0,34}O_{2,91}$ $Pb_{0,89}La_{0,09}Zr_{0,6}Ti_{0,32}O_{2,95}$

**Tableau II.16**  
Résultats analyses fluorescence X

Nous avons d'autre part observé un problème d'inhomogénéité dans les mélanges, ceci simplement en retournant l'échantillon. C'est pourquoi, nous avons décidé d'améliorer l'homogénéité des mélanges.

#### IV-3 ESSAIS DE SEDIMENTATION

La technique du volume de sédimentation permet d'estimer l'état de désagglomération d'une suspension. Cette technique est développée en annexe III. D'après celle-ci, le volume sédimenté est inversement proportionnel au degré de dispersion [69]. Nous avons étudié les quatre oxydes (PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) séparément dans l'éthanol et y avons ajouté des dispersants. Le dispersant est ajouté à la formulation pour obtenir une suspension stable avec une concentration en poudre céramique élevée. En milieu organique, le dispersant est généralement un polymère de chaîne plus ou moins longue .

Les dispersants disponibles retenus pour les mélanges dans l'éthanol sont les suivants :

- BEYCOSTAT C213 (ester phosphorique),
- HYPERMER KD-2,
- AB 1030,
- PS2,
- HYPERMER KD-5.

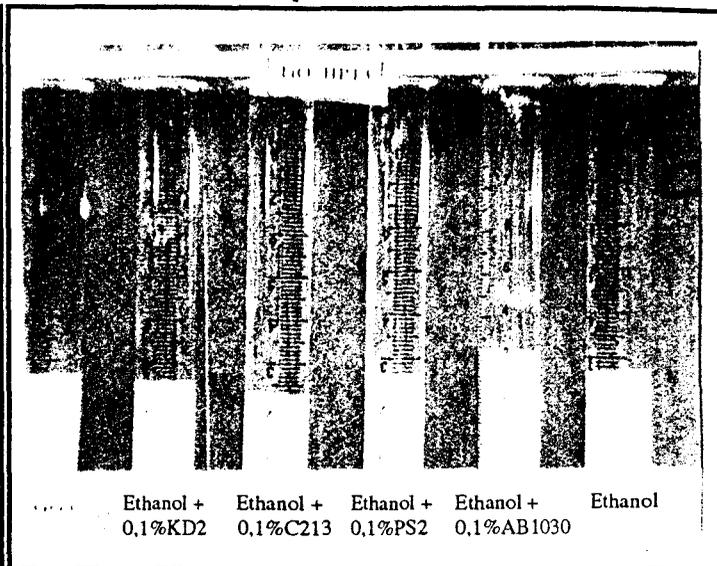
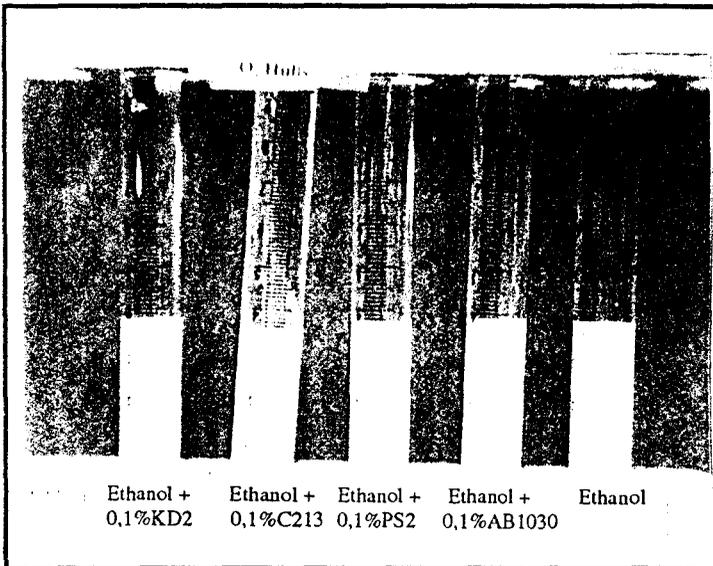
Leurs caractéristiques sont présentées en annexe IV, ainsi que celles des solvants utilisés (éthanol, butanone-2 (MEK)).

Les volumes sédimentés pour chaque oxyde dans l'éthanol avec divers dispersants sont photographiés après une période de repos (figures II.15 et II.16). Les écarts observés sont faibles.

Le volume de sédimentation est inversement proportionnel au degré de dispersion.

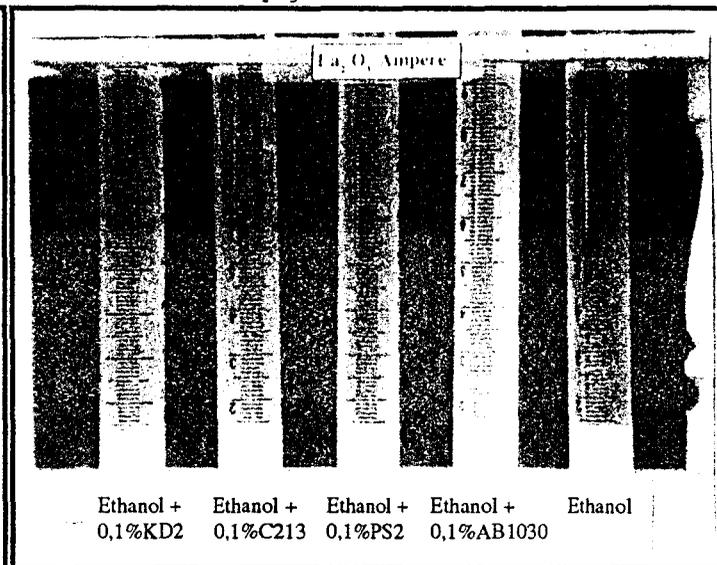
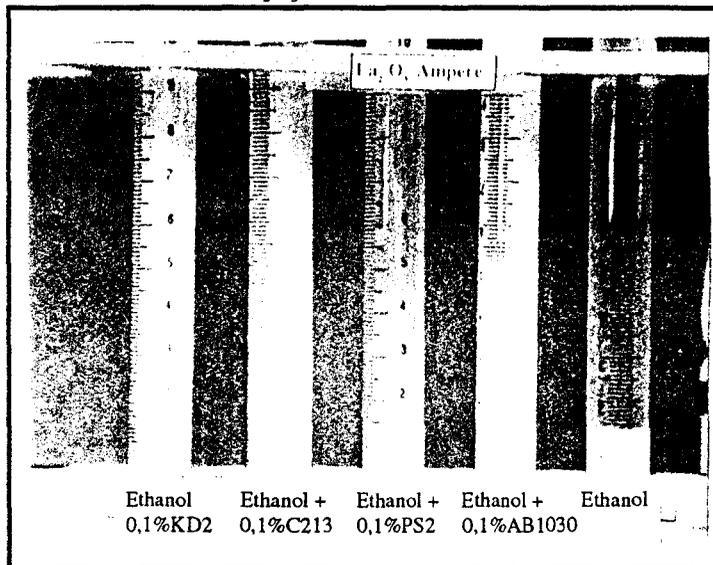
ZrO<sub>2</sub> dynazircon Hüls (15 jours)

TiO<sub>2</sub> HPT3 (15 jours)



La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ampère (15 jours)

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ampère (35 jours)



PbO lit C (6 jours)

PbO lit C (35 jours)

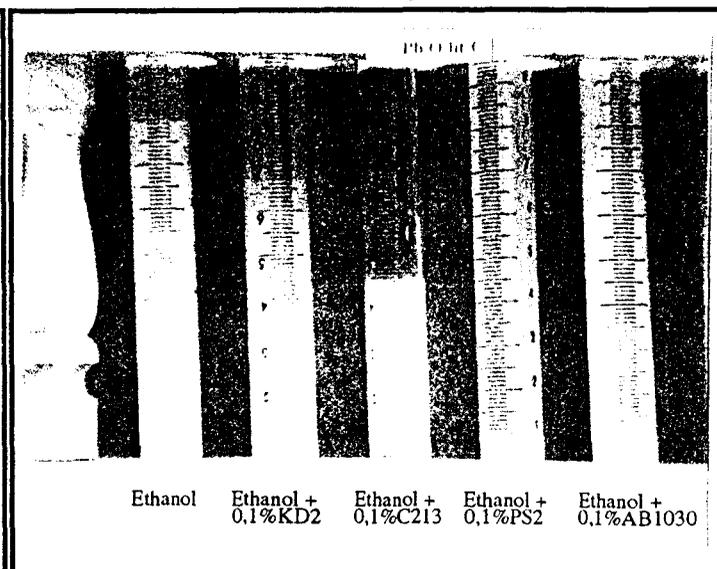
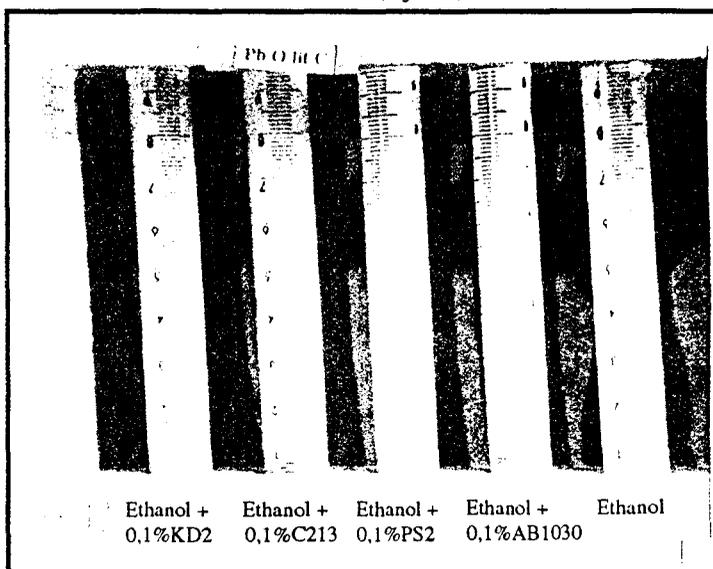
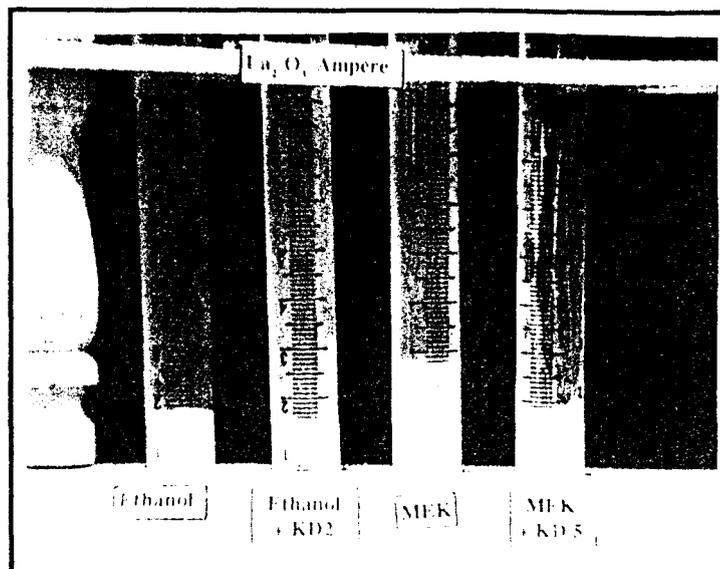


Figure II.15

Essais de sédimentation dans l'éthanol



**Figure II.16**

Essais de sédimentation :  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans l'éthanol et le méthyl éthylcétone (15 jours)

Pour l'oxyde de plomb, la vitesse de sédimentation est très lente. Même après 35 jours toute la poudre n'est pas sédimentée. La vitesse la plus lente donne normalement les meilleures conditions de dispersion. Celle-ci est observée pour l'éthanol avec 0,1 % de dispersant AB 1030 (suspension la plus trouble). Le même cas est observé pour l'oxyde de lanthane.

Les essais effectués dans le méthyl éthyl cétone, en comparaison avec l'éthanol indiquent tout de même une meilleure dispersion dans l'éthanol (volumes sédimentés plus faibles).

#### IV-4 ETUDE DE LA DISPERSION PAR SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE

Les écarts observés lors des mesures de dispersion dans l'éthanol des oxydes par détermination du volume de sédimentation n'étant pas indicatifs d'une amélioration de la dispersion, une étude complémentaire de l'homogénéité des mélanges séchés a été effectuée.

Deux techniques de mélange ont été étudiées par cette méthode :

- le planétaire,
- le turbulla.

Les différents oxydes séchés en étuve sont pesés dans les jarres en agathe pour la méthode planétaire ou dans les flacons PVC pour la méthode turbulla. On ajoute aux poudres les quantités de solvant et de dispersant répertoriées dans le tableau II. 17, ainsi que des billes.

Il a été montré au laboratoire que pour un mélange donnant  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$  on pouvait obtenir un mélange très fluide à partir de 80 % de matière sèche + 3 % Darvan C dans l'eau ammoniacuée à pH 10,5 [70], c'est pourquoi nous avons sélectionné l'essai H, en milieu aqueu bien que la vitesse d'évaporation de l'eau soit plus lente que celle des autres solvants utilisés. La vitesse d'évaporation élevée limite la ségrégation des constituants de densité différente.

Le Darvan C est un défloculant industriel classique de type polyméthacrylate d'ammonium. La dissociation du polyméthacrylate varie fortement avec le pH ; au-delà de pH 5, il présente un bon pouvoir défloculant. Une analyse thermogravimétrique indique que son élimination commence vers 150°C à 200°C et elle est quasi complète à 600°C.

# ETUDE DE LA DISPERSION DU MELANGE DE

## COMPOSITION 9/65/35 :

PbO lit C	: 50,94 g
ZrO <sub>2</sub> Dynazircon F	: 19,7 g
TiO <sub>2</sub> HPT3	: 6,84 g
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ampère	: 3,69 g

TEMPS DE MELANGE : 4 heures dans tous les cas.

## METHODES DE MELANGE :

- Planétaire : jarres en agathe + 7 grosses billes d'agate
- Turbula : flacon en PVC + 30 petites billes d'agate

## CONDITIONS DE MELANGE :

MELANGE	METHODE	SOLVANT	DISPERSANT
A	PLANETAIRE	50 ml ETHANOL	
E	PLANETAIRE	50 ml ETHANOL	0,2 % C 213 *
C	TURBULA	50 ml ETHANOL	
G	TURBULA	35 ml ETHANOL	0,2 % C 213 *
H	TURBULA	25 ml (eau désionisée + NH <sub>4</sub> OH) pH10,5	3,09 % DARVAN C ◊
F	PLANETAIRE	35 ml ETHANOL	0,2 % C 213 *
1	PLANETAIRE	50 ml ETHANOL	0,1 % KD2 +
2	PLANETAIRE	50 ml MEK	0,1 % KD5 +
3	PLANETAIRE	50 ml ETHANOL	0,1 % AB 1030 °

Fournisseurs : \* GERLAND  
+ ICI

◊ VANDERBILL COMPANY, Inc  
° DUPONT DE NEMOURS

Tableau II.17

Le mélange est effectué pendant 4 heures dans tous les cas, puis séché en étuve 12 heures à 120°C. Il est ensuite compacté par pressage uniaxial (1 mn ; 39,6 MPa) en pastille de 15 mm de diamètre.

Les images X - cartes de répartitions par Pb  $M\alpha$ , Zr  $L\alpha$  - (figures II.17 à II.20) reportent la distribution des éléments Pb et Zr dans les mélanges. Les écarts d'homogénéité restent faibles et la sélection du "meilleur" mélange reste aléatoire. Les mêmes observations sont faites pour les éléments La et Ti.

La dispersion est donc étudiée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) suivant la technique utilisée par Lange et Hirlinger sur des matériaux composites [71].

Les rapports fractionnels des intensités des pics :  $K\alpha$  du titane (T),  $L\alpha$  du zirconium (Z) et  $M\alpha$  du plomb (P), c'est à dire  $[P/(P + Z + T)]$ ,  $[Z/(P + Z + T)]$  et  $[T/(P + Z + T)]$  sont utilisés pour la caractérisation de l'homogénéité des mélanges. Dix spectres sont obtenus au même grandissement pour les forts grandissements et cinq spectres pour les faibles grandissements.

Les surfaces sont sélectionnées au hasard en modifiant la place de l'échantillon afin que la nouvelle aire examinée ne recouvre pas une précédente. La dispersion des rapports fractionnels (écart type/moyenne) est tracée en fonction du logarithme de l'aire analysée. Chaque mélange est comparé au mélange initial (A).

Cette méthode a permis de sélectionner le moyen, le solvant et le dispersant les mieux adaptés. Afin de déterminer l'erreur statistique de comptage, une surface a été analysée au même agrandissement 5 fois (faible grandissement :  $s = 160\ 000\ \mu\text{m}^2$ ). L'écart type divisé par la moyenne était de l'ordre de 1 % pour les rapports  $[Z/(P + Z + T)]$  et  $[P/(P + Z + T)]$  et de l'ordre de 2 % pour  $[T/(P + Z + T)]$ .

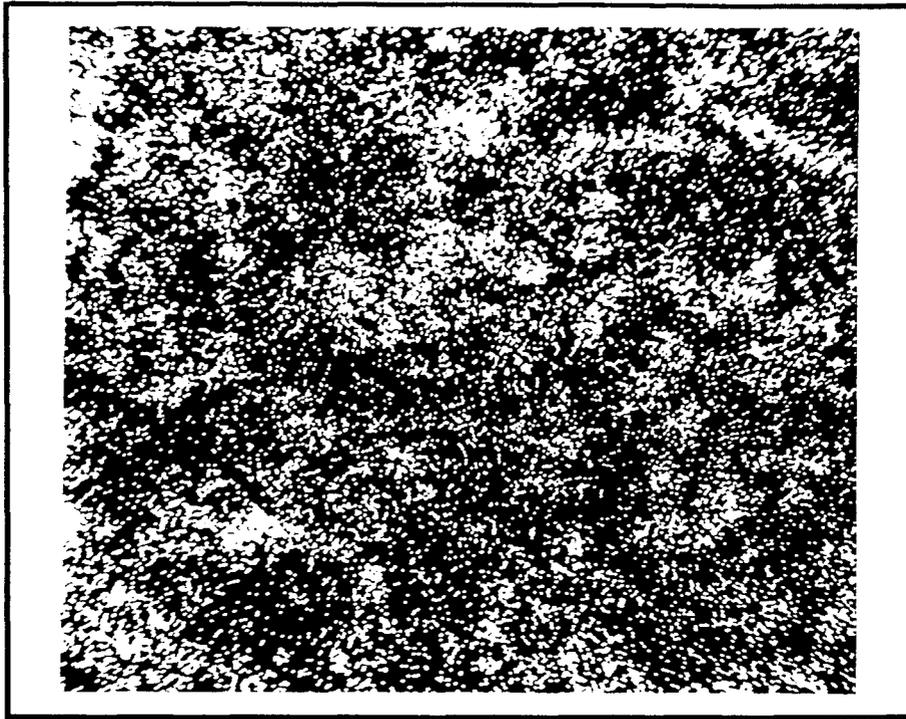
L'erreur statistique de comptage est fonction de l'instrumentation et du nombre de coups (temps de comptage et fraction de volumes des phases respectives). Les données représentées sur les figures II.21 à II.28 montrent que la déviation de la moyenne augmente graduellement avec l'augmentation du grandissement, comme l'ont montré Lange et Hirlinger [72].

On remarque, sur la figure II.26, que la déviation de la moyenne aux forts grandissements (surface analysée petite) est toujours inférieure dans les cas des mélanges 2 et 3, par rapport au mélange de base (A).

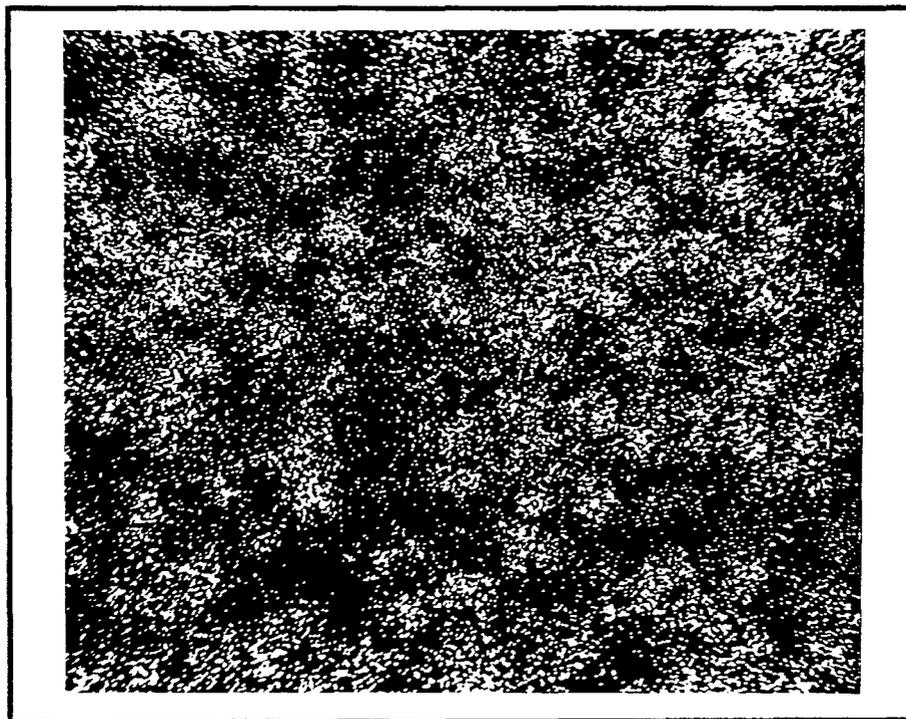
Cependant nous opterons pour le mélange 3 (éthanol, 0,1 % AB1030) car la dispersion du La n'a pas été étudiée par cette méthode (mauvaise résolution spectrale en EDX pour le La  $L\alpha$ ), et les résultats d'essais de sédimentation (figure II.16) indiquent tout de même une meilleure dispersion de l'oxyde de lanthane dans l'éthanol.

Les figures (II.21 à II.26) nous apportent les conclusions suivantes :

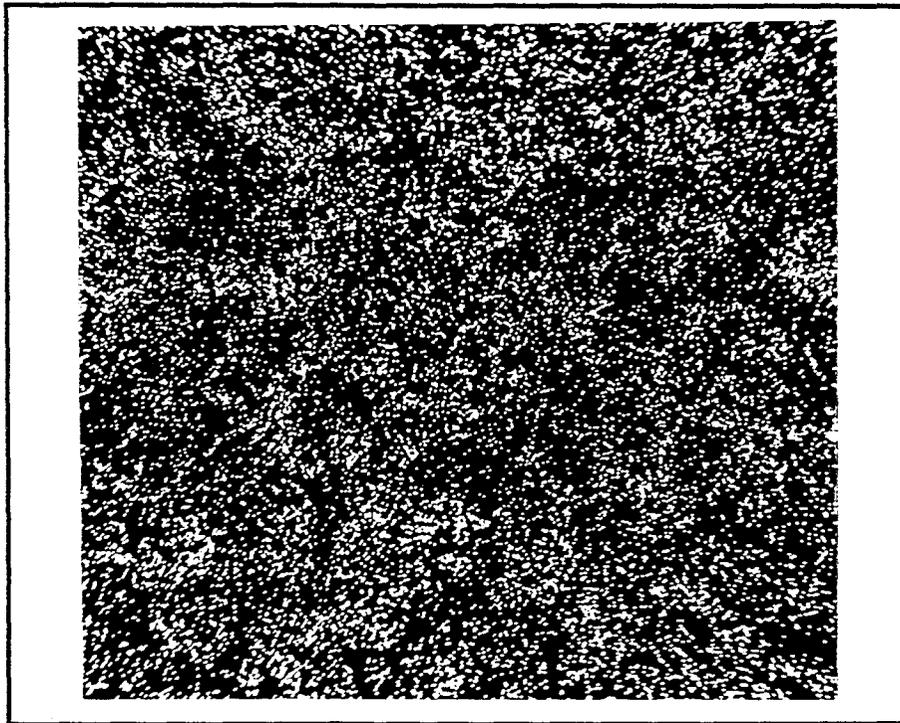
- L'augmentation du taux de matière sèche n'est pas favorable.
- La dispersion en milieu aqueux est moins efficace que la dispersion dans l'éthanol.
- Le mélange au turbulla ne donne pas de meilleurs résultats au niveau homogénéité que le mélange planétaire.



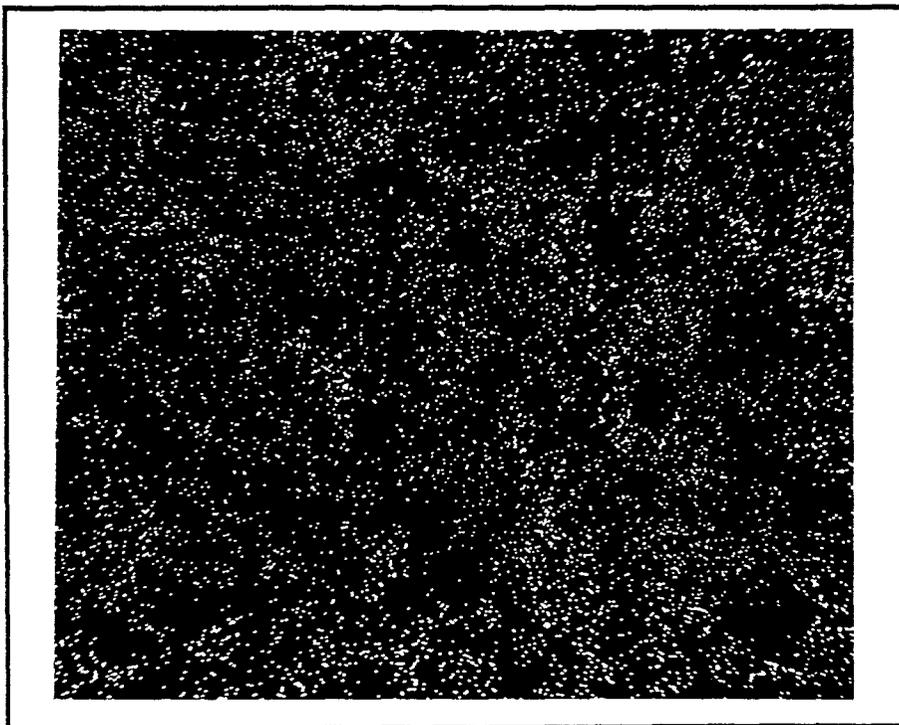
**Figure II.17**  
Image RX (EDX) Pb  $M_{\alpha}$   
Mélange A - x 1000



**Figure II.18**  
Image RX (EDX) Pb  $M_{\alpha}$   
Mélange E - x 1000



**Figure II.19**  
Image RX (EDX) Zr L<sub>α</sub>  
Mélange A - x 1000



**Figure II.20**  
Image RX (EDX) Zr L<sub>α</sub>  
Mélange E - x 1000

### ANALYSES EDX

*Dispersion = Ecart type / Moyenne*

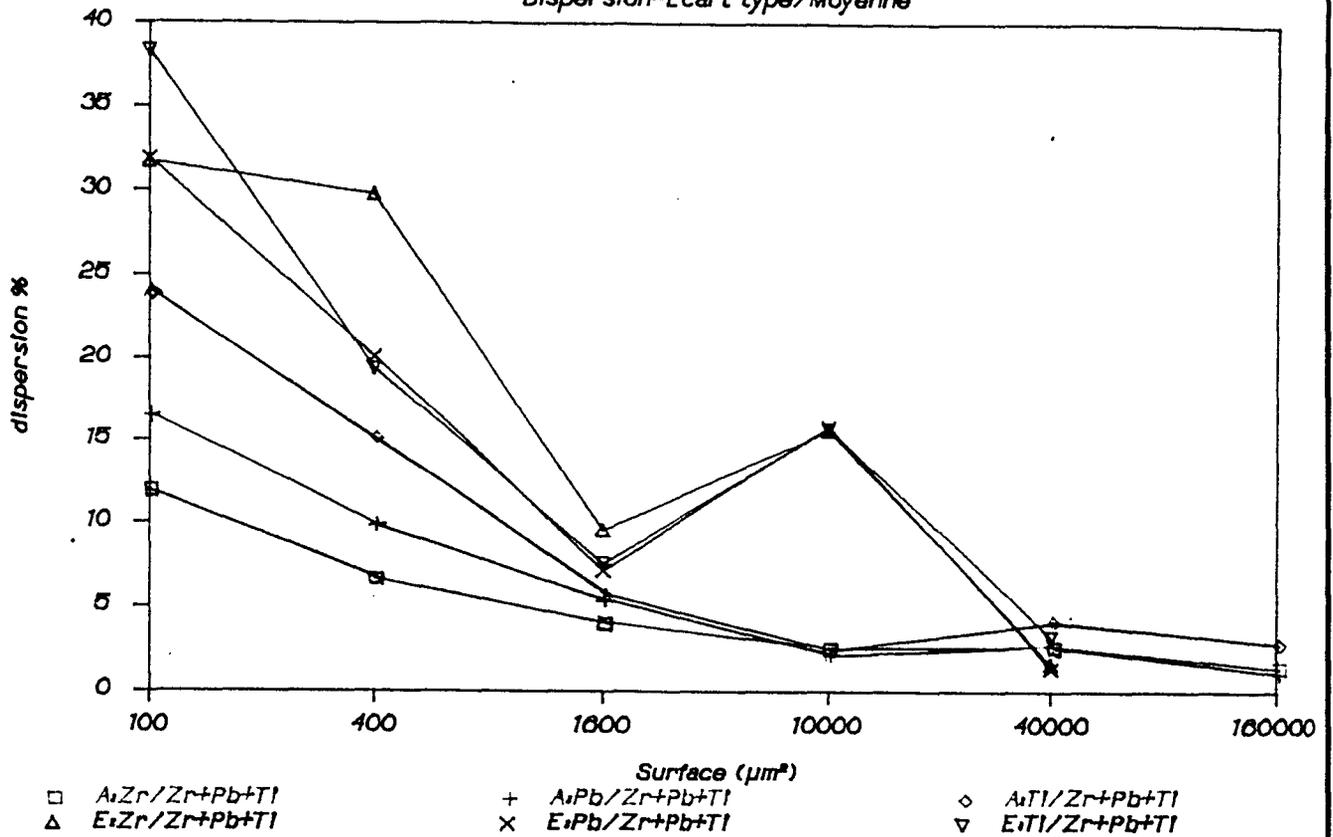


Figure II.21

Comparaison des mélanges A et E

### ANALYSES EDX

*Dispersion = Ecart type / Moyenne*

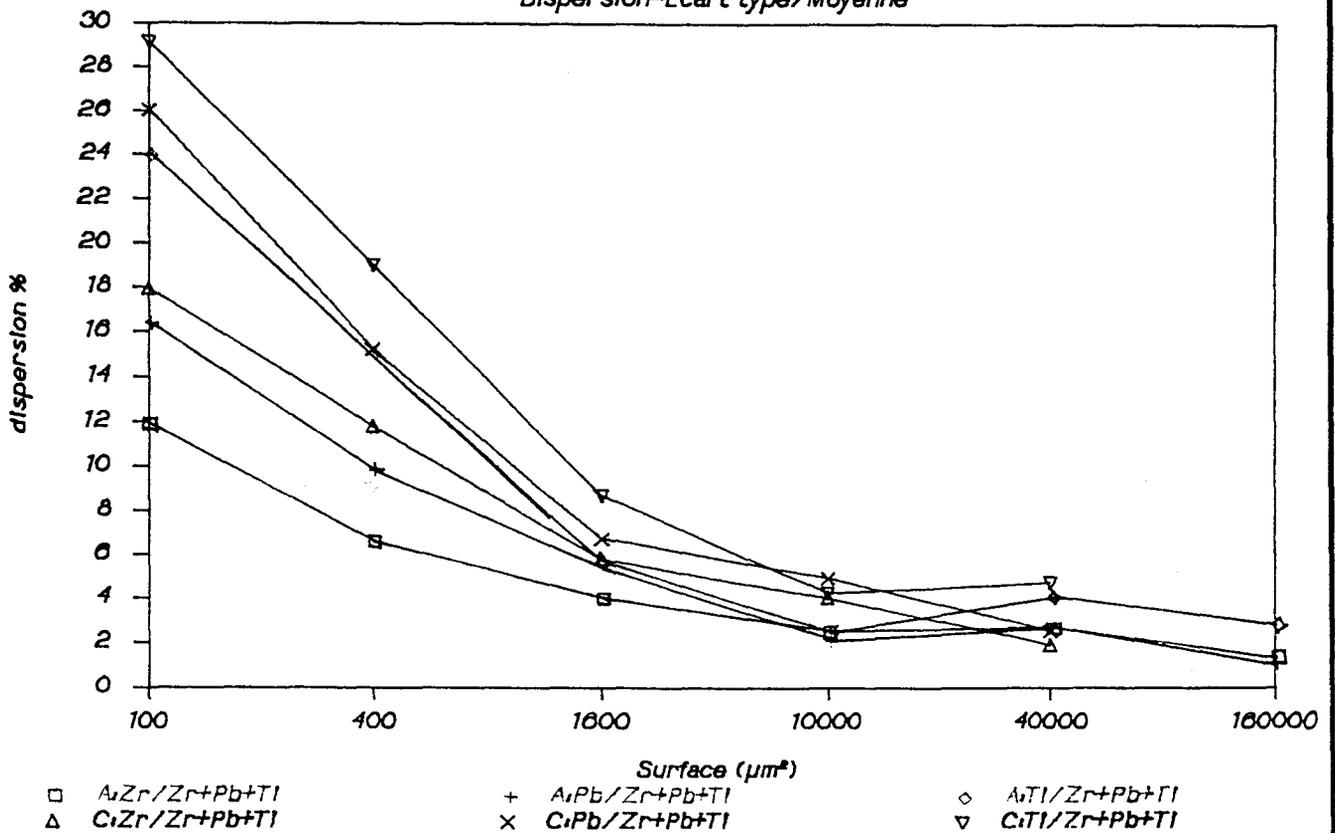


Figure II.22

Comparaison des mélanges A et C

### Analyse EDX

Dispersion = Ecart type / Moyenne

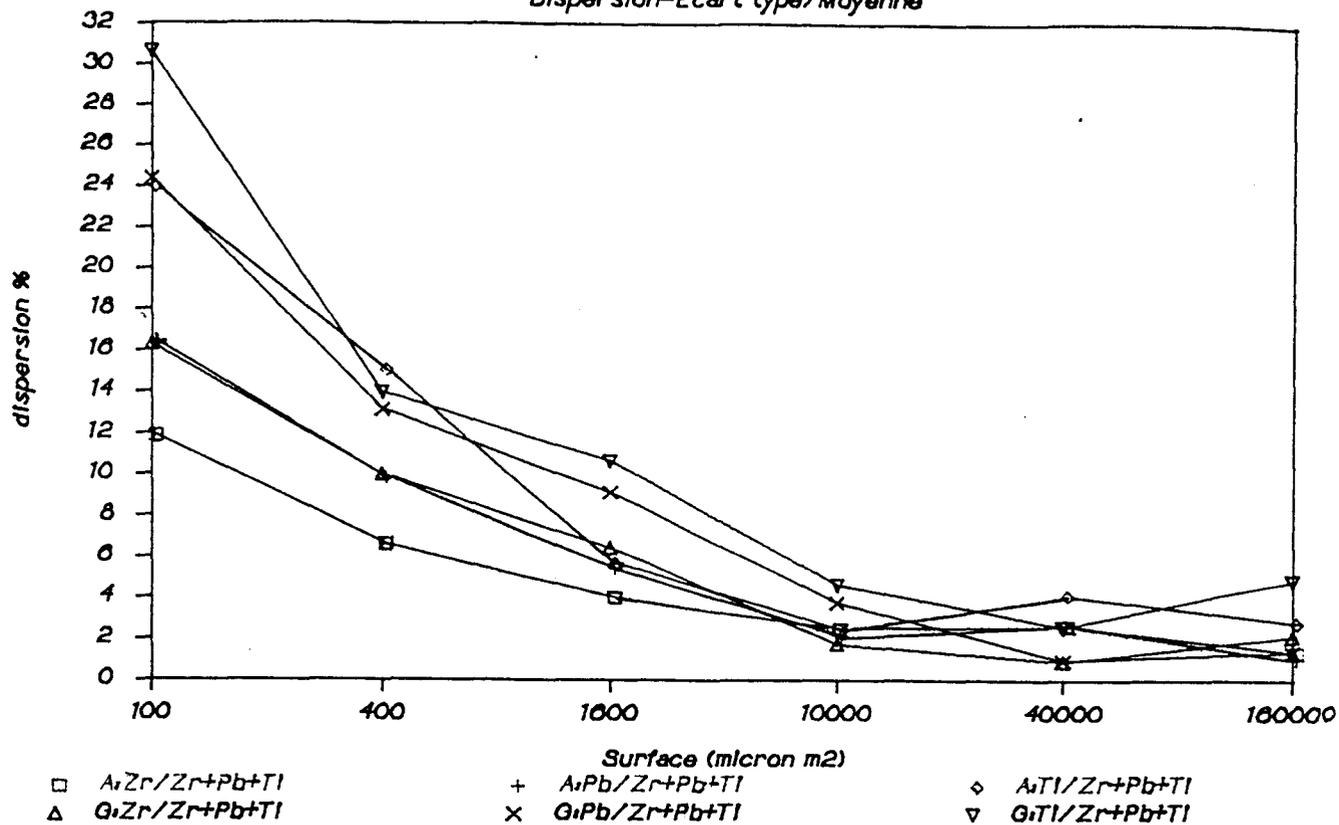


Figure II.23

Comparaison des mélanges A et G

### Analyse EDX

Dispersion = Ecart type / Moyenne

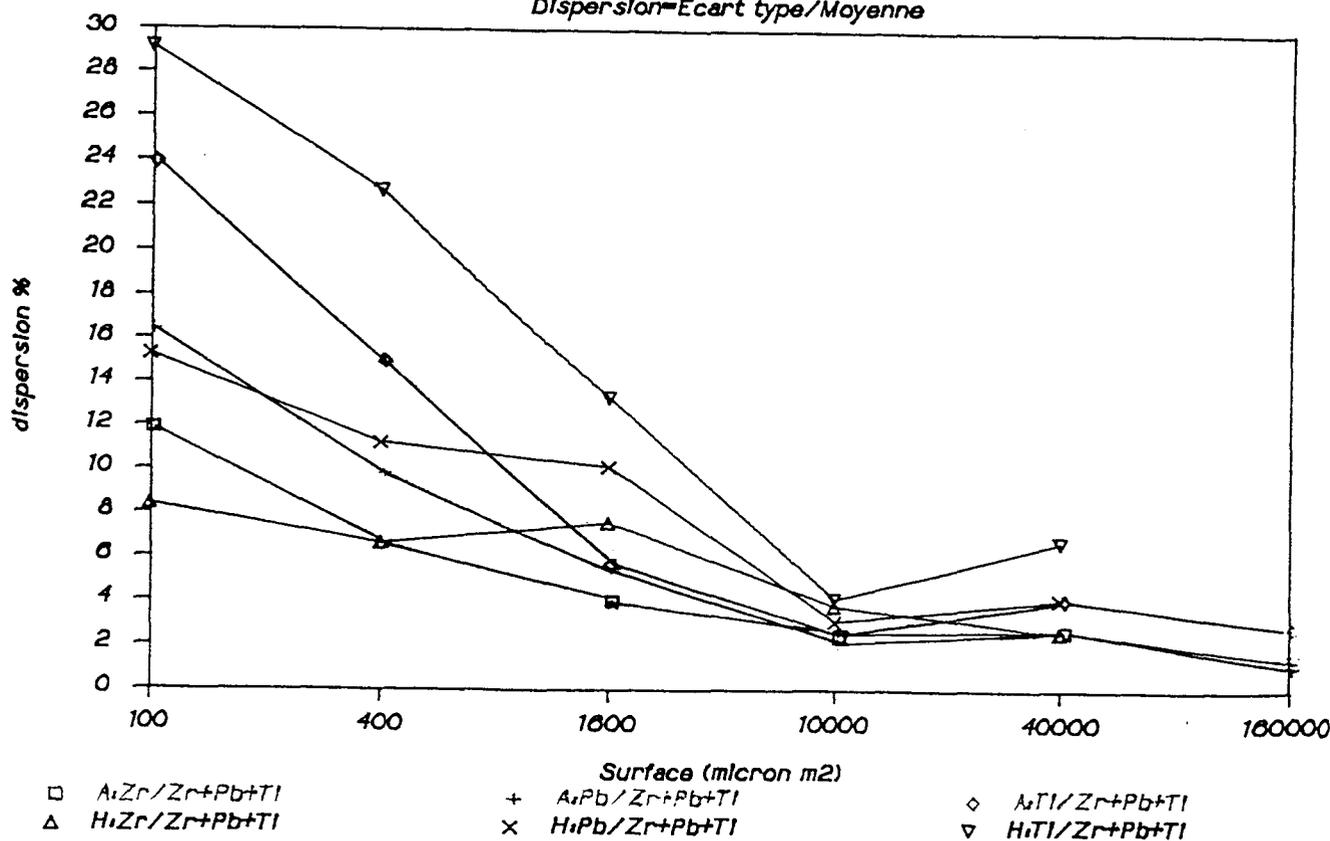


Figure II.24

Comparaison des mélanges A et H

### ANALYSES EDX

Dispersion = Ecart type / Moyenne

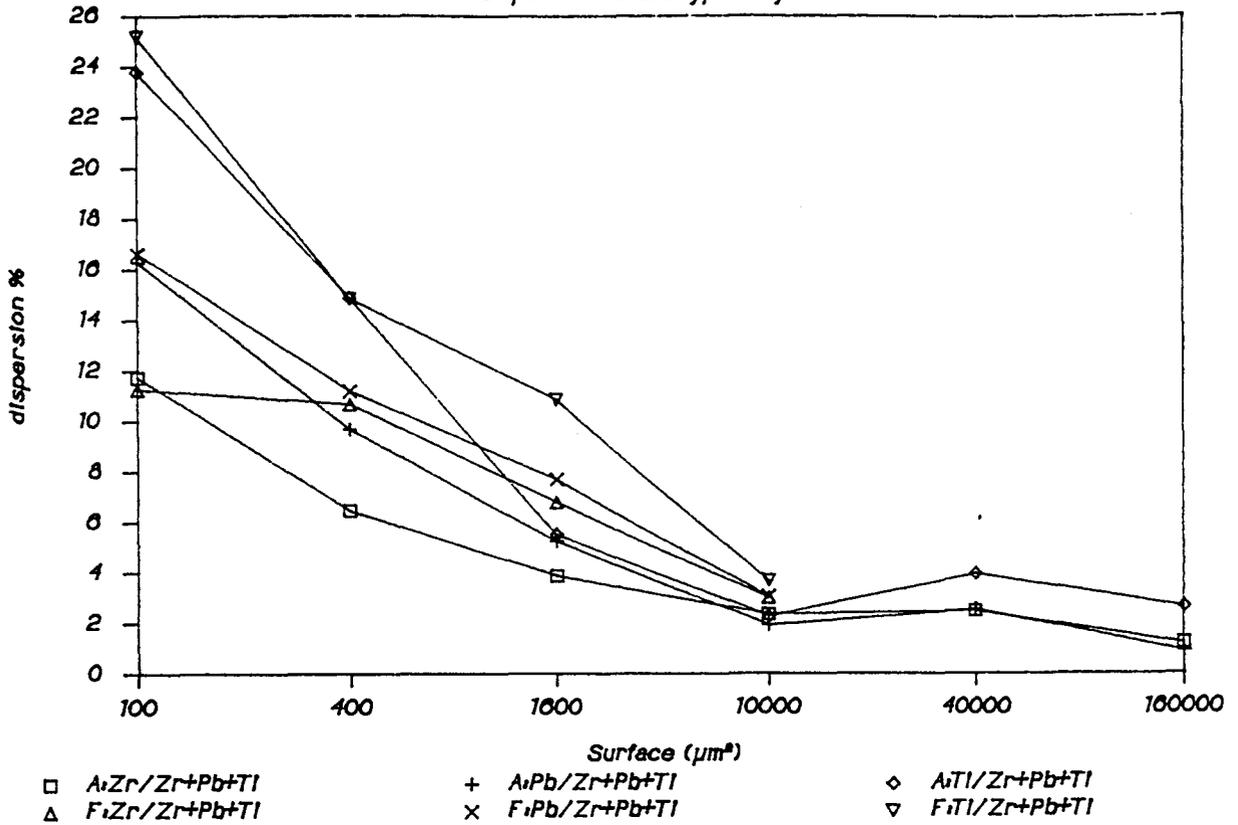


Figure II.25

Comparaison des mélanges A et F

### ANALYSES EDX

Dispersion = Ecart type / Moyenne

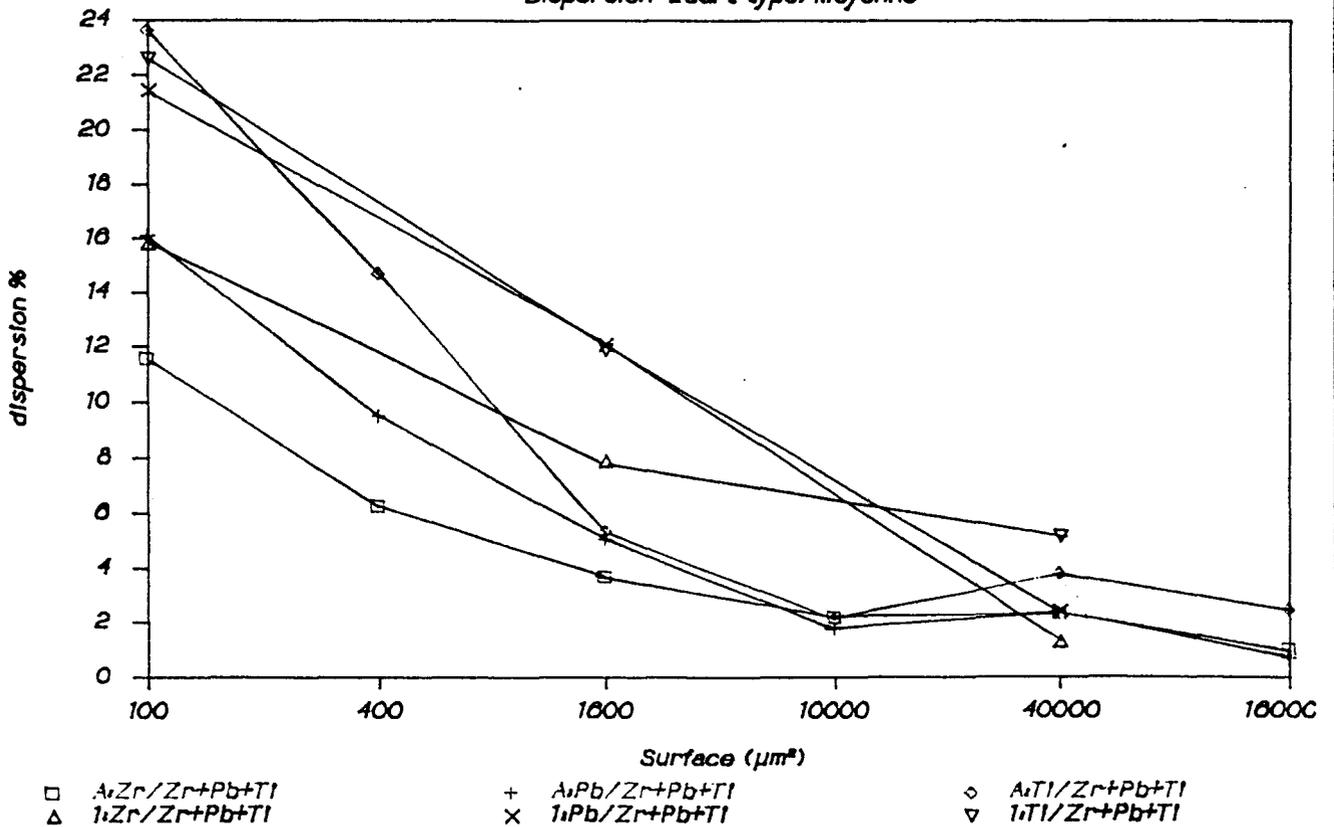


Figure II.26

Comparaison des mélanges A et I

### ANALYSES EDX

Dispersion = Ecart type / Moyenne

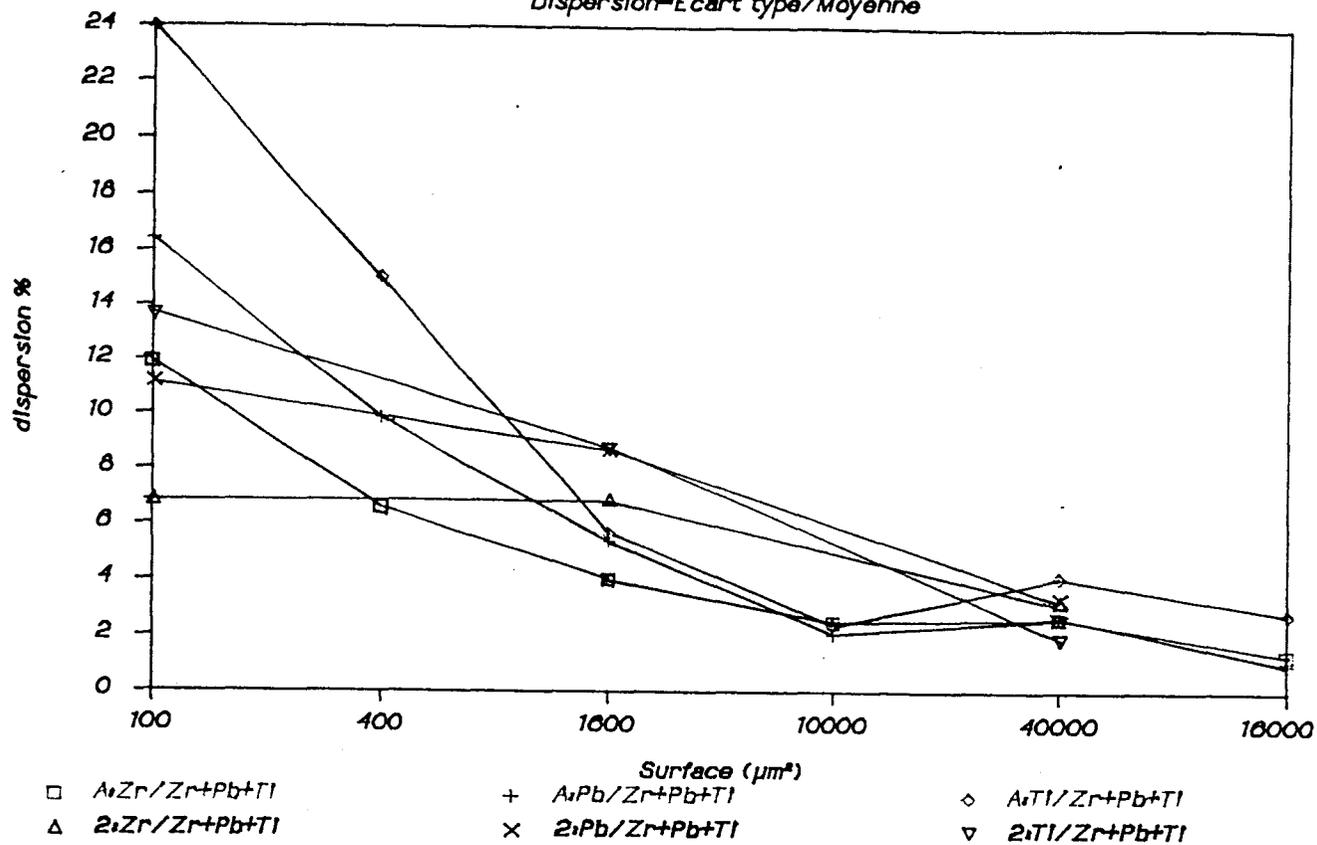


Figure II.27

Comparaison des mélanges A et 2

### ANALYSES EDX

Dispersion = Ecart type / Moyenne

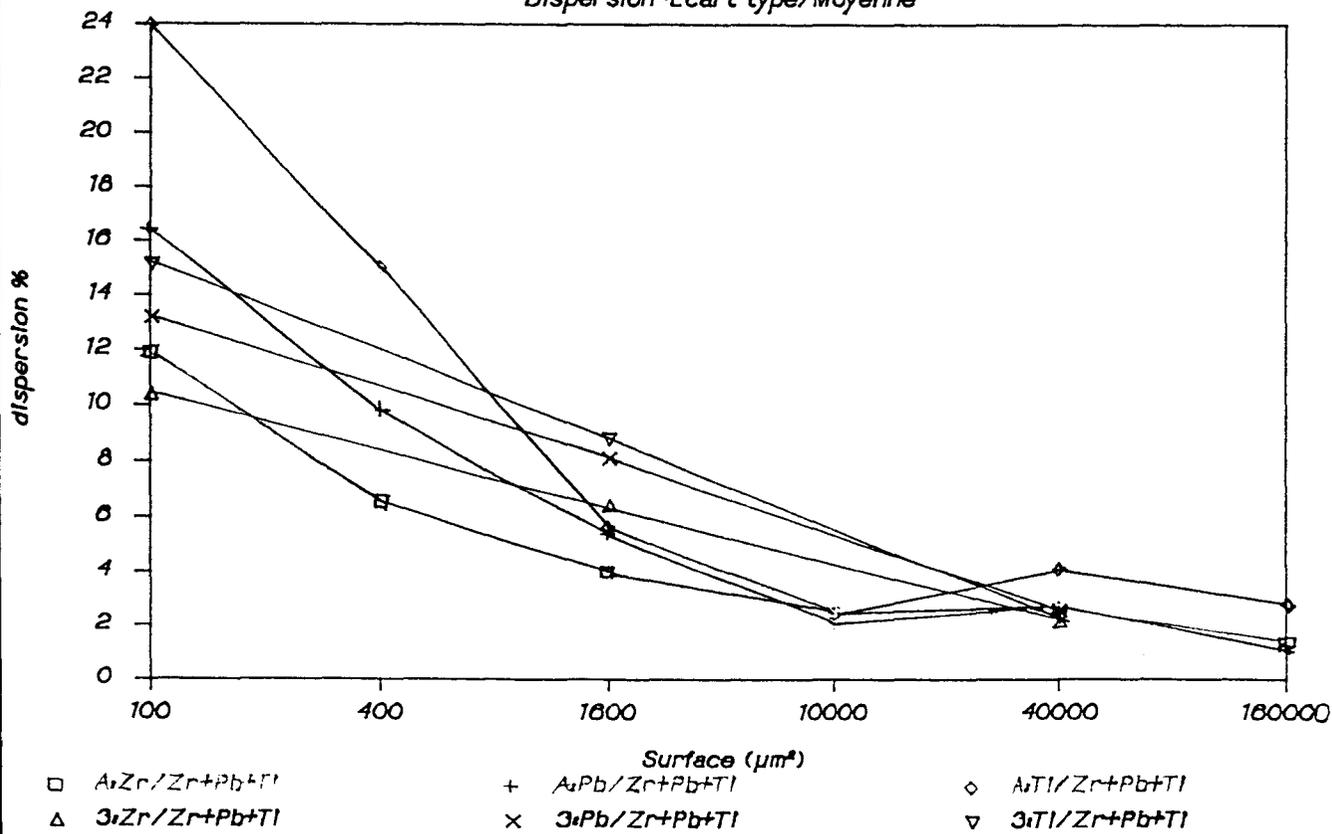


Figure II.28

Comparaison des mélanges A et 3

D'autre part, les films RX haute température indiquent que pour les oxydes mélangés pendant 4 heures, la structure PLZT apparaît à 883°C, alors que pour le mélange de 24 heures, elle apparaît à 927°C. Des résultats XPS (tableau II.18) montrent qu'il y a moins de zirconium et de titane et plus de plomb en surface après 24 heures de mélange et ceci va à l'encontre des conclusions apportées lors du choix des oxydes (pour limiter les pertes en oxyde de plomb), c'est pourquoi nous optons pour une durée de mélange de 4 heures.

2 PLZT	$\frac{n\text{Pb}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Ti}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{Zr}}{n\text{O}}$	$\frac{n\text{La}}{n\text{O}}$
Mélange 4 heures	0,228	0,026	0,427	0,017
Mélange 24 heures	0,24	0,0087	0,095	0,021

**Tableau II.18**

Résultats XPS : Analyses 2 PLZT après 4 heures et 24 heures de mélange au planétaire

## V- OPTIMISATION DES PARAMETRES DE LA REACTION

### V-1 METHODES EXPERIMENTALES

Afin d'obtenir une poudre PLZT de stoechiométrie désirée, nous avons choisi les oxydes entrant dans le mélange 2PLZT, c'est-à-dire le PbO lit C (Metaleurop), le ZrO<sub>2</sub> Dynazircon F (Hülls), le TiO<sub>2</sub> HPT3 (Tioxide) et le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ampère (RP), avec la composition 9/65/35.

Différents cycles thermiques ont été effectués avec suivi de l'évolution des structures par diffractométrie RX à compteur, afin de pouvoir juger de l'influence de la température et du temps de palier sur le rendement de la réaction.

L'influence de la vitesse de montée en température a été étudiée à partir d'analyses thermogravimétriques et les analyses chimiques des poudres après réaction ont été déterminées par spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP - OES).

L'effet du conditionnement des poudres lors de la réaction a été suivi, par le relevé des pertes en masse lors de la réaction et par analyses ICP - OES des poudres réagies : les paramètres étudiés étaient le volume du creuset et le remplissage, le scellement des creusets et l'atmosphère.

### V-2 RESULTATS ET DISCUSSION

Le traitement 950°C, 6 heures, sélectionné à partir de l'évolution des structures par diffractométrie RX, permet la réaction totale de la poudre (tableau II.19).

Température de réaction (°C)	600	700	800	900	950	1000
Phases présentes	P, PT, Z	PT, PZ, Z	PZ, PT, Z, P <sub>2</sub>	PZ, PT, PT <sub>3</sub>	PLZT	PLZT

P = PbO

Z = ZrO<sub>2</sub>

T = TiO<sub>2</sub>

P<sub>2</sub> = PbO<sub>2</sub>

PT<sub>3</sub> = Pb Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

PLZT = fiche JCPDS 290777

PT = PbTiO<sub>3</sub>

PZ = PbZrO<sub>3</sub>

**Tableau II.19**

Analyse des phases par diffraction RX

Le diffractogramme de la poudre ayant réagi à 950°C, 6 heures est présenté en figure II.29.

Le suivi des pertes par analyse thermogravimétrique (figure II.30) montre que la vitesse optimale de montée en température est 5°C/mn. Pour des vitesses plus lentes, le PbO se transforme plus facilement en Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 470°C, résultat confirmé par analyse RX haute température et analyse thermique différentielle. Les pertes lors de la réaction sont plus grandes.

Quant au conditionnement, les pertes sont minimales pour des grands creusets remplis au maximum (figures II.31 et II.32).

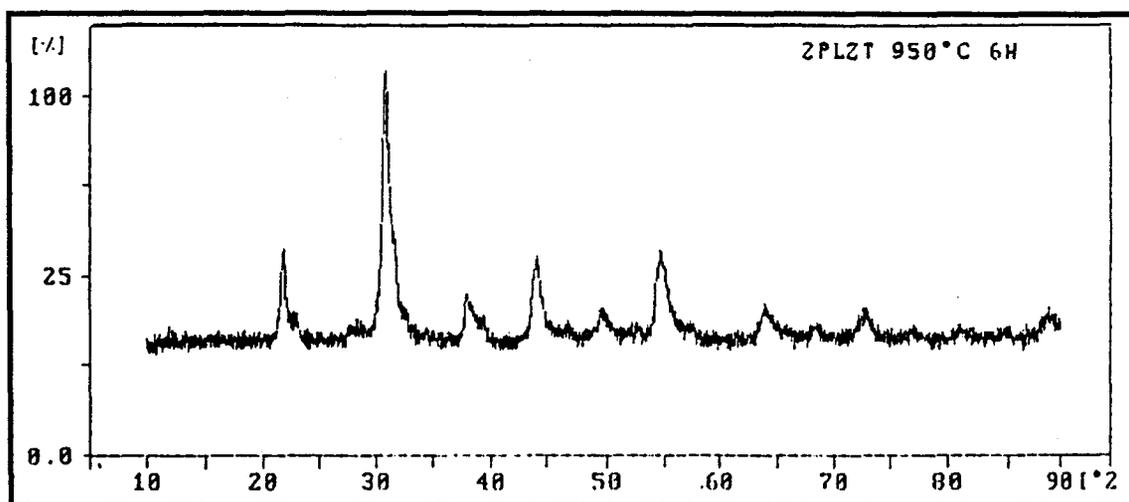


Figure II.29

Diffractogramme de la poudre 2 PLZT après réaction à 950°C/6 heures

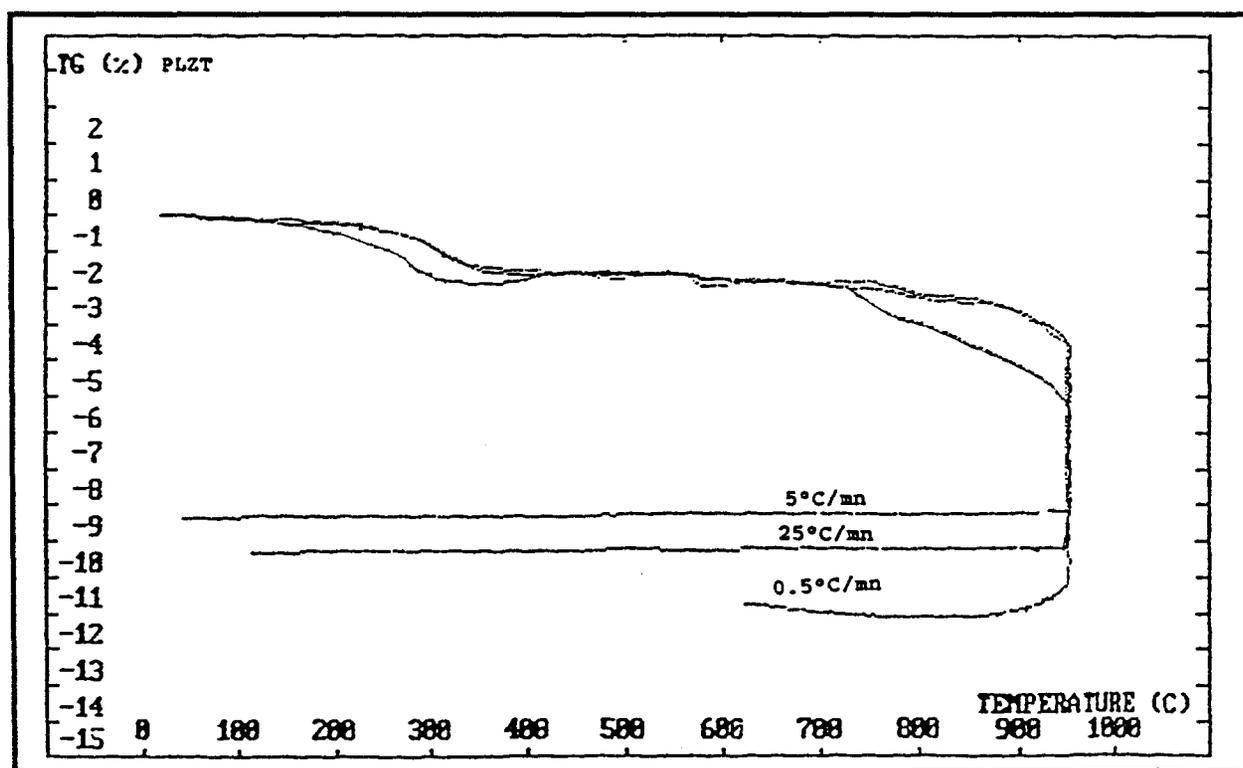


Figure II.30

Courbes ATG : Influence de la vitesse de montée en température

# PERTE LORS DE LA REACTION

CONDITIONNEMENT

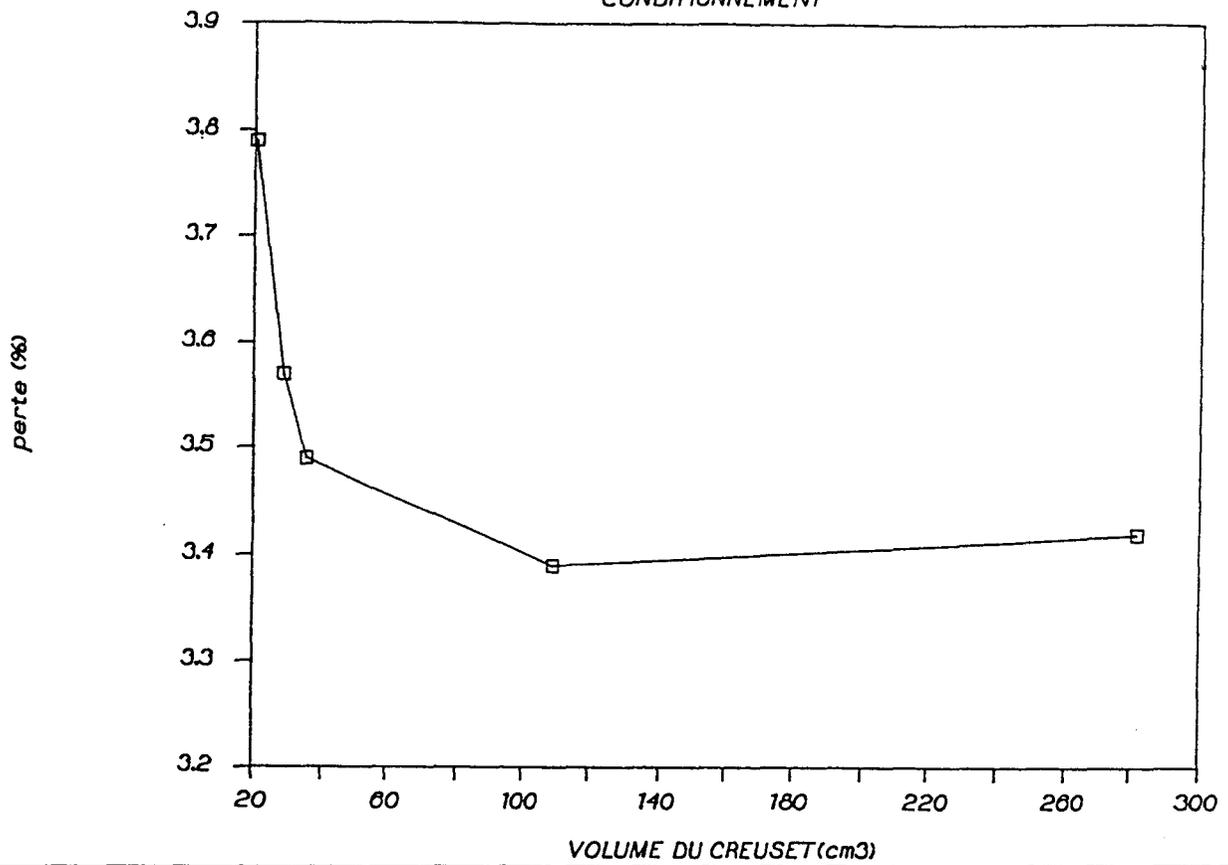


Figure II.31

Pertes lors de la réaction (950°C/6 heures) en fonction du volume du creuset

# PERTE LORS DE LA REACTION

CONDITIONNEMENT

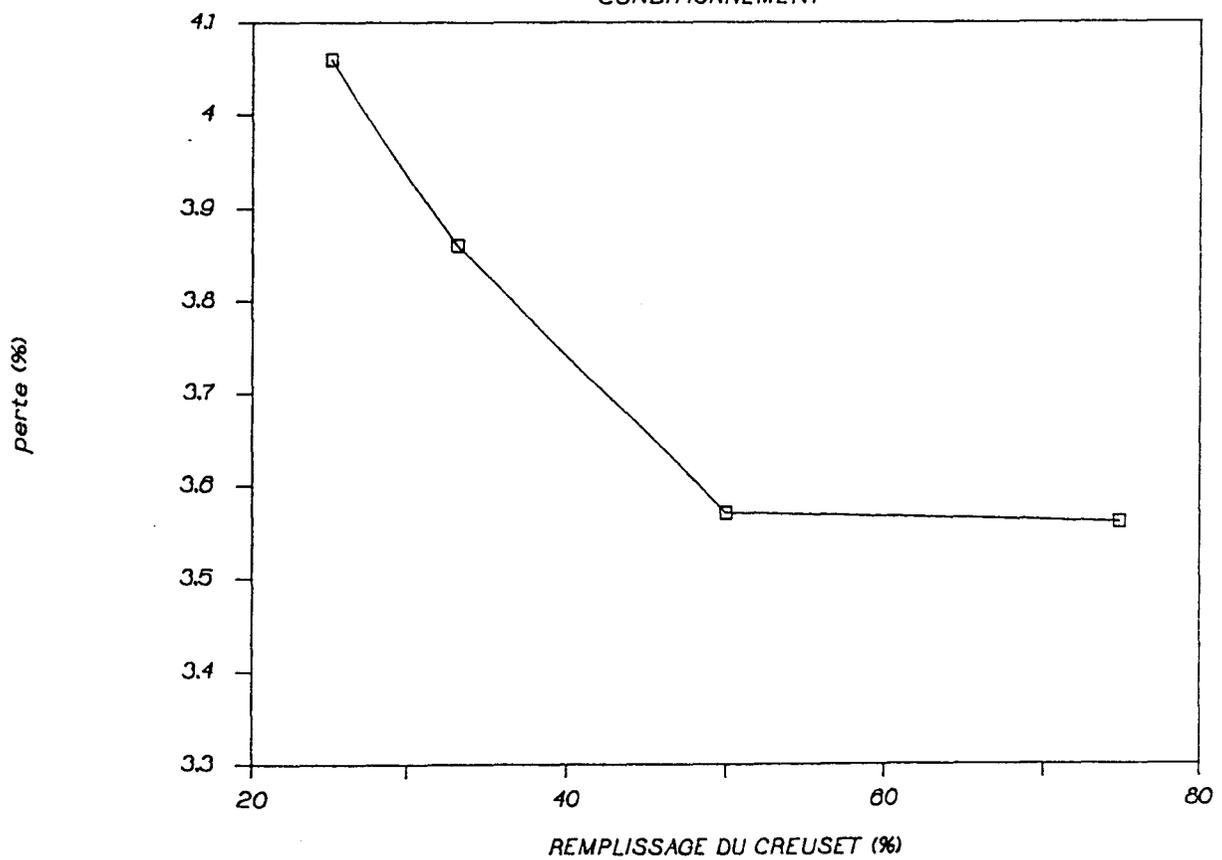


Figure II.32

Pertes lors de la réaction (950°C/6 heures) en fonction du remplissage du creuset

Les expériences faites sur des creusets scellés avec du ciment réfractaire (ALADUM) n'ont pas donné de nettes améliorations (tableau II.20). Une atmosphère plus riche en PbO (un petit creuset contenant de l'oxyde de plomb est placé à l'intérieur du creuset contenant les oxydes) enrichit le mélange en PbO. Dans ce cas, la granulométrie de la poudre augmente légèrement.

La composition de base de la poudre 2 PLZT a été modifiée en fonction des analyses ICP-OES par affinement. La composition finalement retenue est la 2 PLZT 11 (tableaux II.21 et II.22). Nous avons par ailleurs analysé une poudre PLZT 9/65/35 commerciale. Sa composition diverge nettement par rapport aux teneurs théoriques élémentaires. Les critères expérimentaux que nous avons retenus semblent dès lors bien adaptés, notamment ceux associés à la synthèse de la 2 PLZT 11.

Compositions	PbO (g)	ZrO2 (g)	TiO2 (g)	La2O3 (g)
2 PLZT	203,112	78,291	27,34	14,66
2 PLZT 7	203,112	81,94	27,34	17,11
2 PLZT 8	203,112	80,81	27,38	16,79
2 PLZT 9	203,112	83,51	27,34	17,35
2 PLZT 10	203,112	86,40	27,34	17,11
2 PLZT 11	203,112	84,70	27,34	17,11

**Tableau II.21**  
Modification de la composition 2 PLZT

## VI- LE BROYAGE

Après réaction, les poudres PLZT obtenues sont de nouveau broyées.

### VI-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### VI-1-1 Le broyage planétaire

Ce broyage s'effectue en jarre d'agate à l'aide de billes de même matière sur une quantité de poudre équivalente à une mole de PLZT en présence d'une phase liquide (200 cm<sup>3</sup> d'eau ou de divers alcools). La durée de broyage varie de 4 à 16 heures. Le mélange obtenu est séché à 120°C puis tamisé à 280 µm.

#### VI-1-2 Le broyage par attrition

La poudre PLZT brute est introduite dans un bol pour attrition avec une phase liquide (eau, alcool); la teneur en matière sèche est de 40 %. L'élément de broyage est constitué par des billes de zircon dont la masse est établie à 1 kg par bol d'attrition. La durée de broyage varie de 15 mn à 4 heures. La poudre est ensuite séchée à 120° et tamisée à 280 µm.

Echantillons	Pb %	La %	Zr %	Ti %	O %	Perte %	Densité	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	Granulométrie d <sub>50</sub> (μm)
Théorique	58,30	3,87	17,93	5,06	14,82				
2PLZT	58,51	3,31	16,67	5,06		1,20	7,73 ± 0,04		
4h planétaire non scellé	59,21	3,35	16,76	5,06					
2PLZT	58,38	3,33	17,05	5,09		1,21	7,66 ± 0,05	0,82	3,10
4 h planétaire non scellé	58,77	3,48	17,10	5,06					
2PLZT	57,31	3,19	16,96	4,84		1,18	7,73 ± 0,04	0,77	3,21
4 h planétaire scellé sans PbO au dessus	58,08	3,32	16,93	5,12					
2PLZT	58,00	3,30	16,98	5,19		1,07	7,58 ± 0,04	0,73	3,34
4 h planétaire scellé avec 0,5 g PbO au dessus	57,53	3,25	16,96	5,01					
2PLZT	59,23	3,35	16,76	5,09		1,06	7,55 ± 0,04	0,72	3,57
4 h planétaire scellé avec 1 g PbO au dessus	59,40	3,41	16,51	5,11					

**Tableau II.20**  
Analyse ICP-OES - Creuset scellé ou non scellé

Compositions	Pb %	La %	Zr %	Ti %	Pertes %	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Théorique 9/65/35	58,30	3,87	17,93	5,06		7,845 *
2 PLZT	58,51 59,21	3,31 3,35	16,67 16,76	5,06 5,06	1,20	7,73 ± 0,04
	58,38 58,77	3,33 3,48	17,05 17,10	5,09 5,06	1,21	7,66 ± 0,05
2 PLZT 7	58,95 57,79	3,82	17,83 17,14	5,06	1,18	7,28 ± 0,05
	58,76 59,16	3,85 3,81	16,62 16,57	4,95 4,96	2,54	7,33 ± 0,05
	58,78 58,21	3,76	16,76 16,61	5,00	1,22	7,55 ± 0,03
2 PLZT 8	59,16 59,17	3,78	17,24 27,34	5,12	1,19	8,11 ± 0,05
2 PLZT 9	57,77	4,09	16,97 17,60	4,99	1,38	7,89 ± 0,05
	57,77 58,28	4,15	17,55 17,46	5,07	1,38	7,89 ± 0,05
	58,40 58,72	4,14 4,10	17,11 17,31	4,94 5,01	1,36	7,85 ± 0,05
2 PLZT 10	57,30 57,79	4,34 4,28	18,78 18,77	5,12 5,11		
	59,49 59,67	4,25 4,18	18,62 18,77	5,34 5,29		
	58,04 57,65	4,49 4,45	19,27 19,01	5,50 5,33		
2 PLZT 11	59,06 58,89	4,18 4,23	19,23 19,11	5,12 5,10		
	58,10 58,01	4,31 4,29	18,44 18,33	5,51 5,44		
	58,08 58,04	4,28 4,37	18,35 18,47	5,24 5,34		
PLZT 9/65/35 commerciale CERAC (USA)	54,25 54,25	7,10 7,06	16,12 16,16	8,25 8,17		

\* Densité théorique d'après Haertling et land [1]

**Tableau II.22**

Analyses ICP-OES, pertes en masse et densités des compositions 2 PLZT modifiées

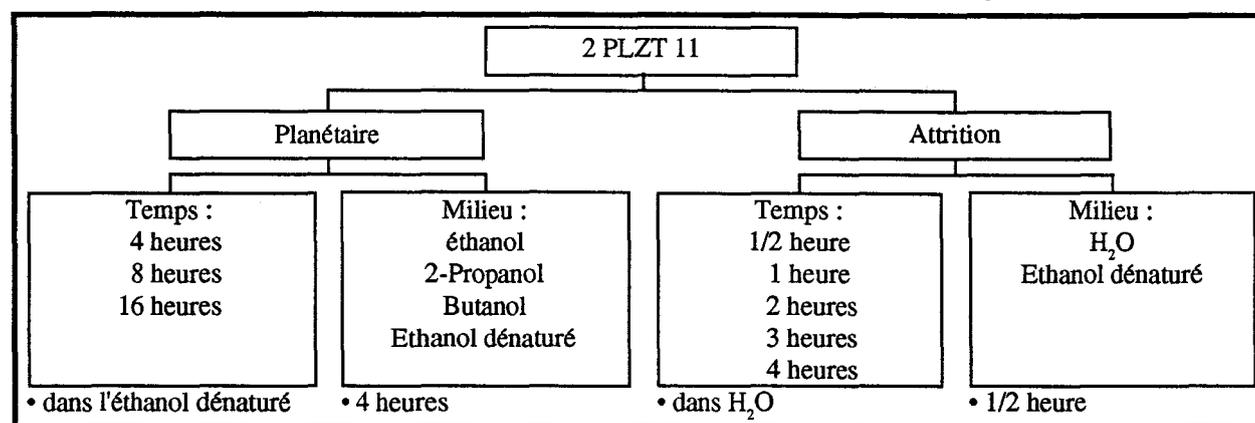
### VI-I-3 Essais

#### \* 2 PLZT 10

La poudre 2 PLZT 10 est broyée par attrition dans H<sub>2</sub>O pendant 15 mn et 4 heures. La granulométrie est déterminée et des analyses ICP-OES sont effectuées pour détecter la présence ou l'absence de pollution par les billes de broyage en zircone ; on suppose que la pollution, constituée par l'usure des pâles de l'attritor en matière plastique - dont la densité est inférieure à celle du liquide dispersif - est éliminée en grande partie par flottation.

#### \* 2 PLZT 11

La poudre 2 PLZT 11 a subi des broyages planétaires et par attrition et les poudres ont été caractérisées. Les essais effectués sont indiqués sur l'organigramme de la figure II.33.



**Figure II.33**  
Broyage de la poudre 2 PLZT 11

### VI-2 CARACTERISTIQUES DES POUDRES

#### \* 2 PLZT 10

Des essais de broyage par attrition dans H<sub>2</sub>O de la poudre 2 PLZT 10, ont montré une augmentation de la teneur en Zr et donc une diminution des pourcentages en masse des autres éléments (tableau II.23).

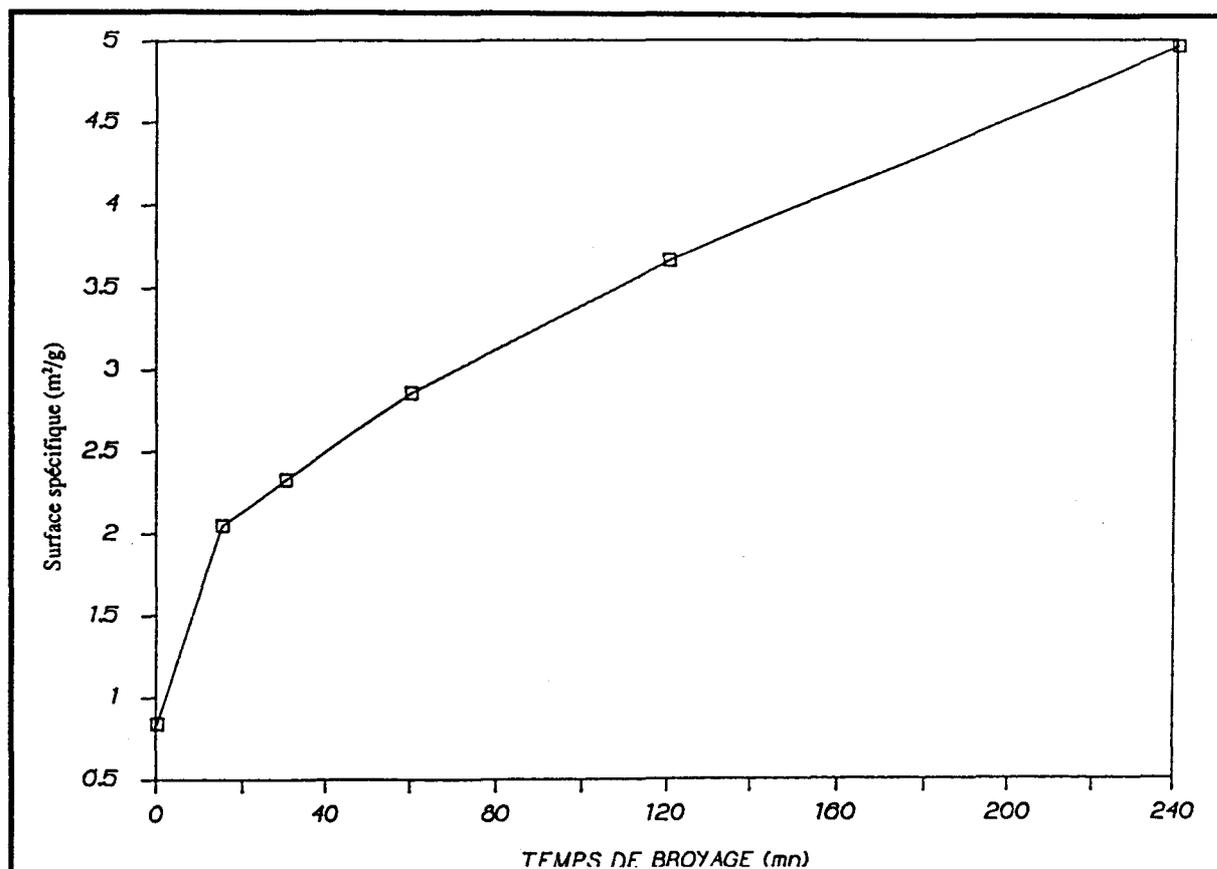
	Pb %	La %	Zr %	Ti %
Théorique	58,30	3,87	17,93	5,06
Durée du broyage par attrition (en h)	59,49	4,25	18,62	5,34
	59,67	4,18	18,77	5,29
0	58,04	4,49	19,27	5,50
	57,67	4,45	19,01	5,33
1/4	57,87	3,86	18,71	5,52
	57,98	3,88	18,87	5,47
1/2	58,28	3,85	19,01	5,26
	58,05	3,83	19,01	5,47
1	57,55	3,84	18,88	5,32
	57,78	3,86	18,99	5,27
2	57,28	3,82	18,97	5,23
	57,27	3,81	19,07	5,23
4	56,32	3,74	19,41	5,17
	56,13	3,72	19,44	5,14

**Tableau II.23**  
Analyse ICP-OES de la poudre 2 PLZT 10 et 2 PLZT 10 broyée

Ceci confirme une étude effectuée sur le broyage par attrition de la PZT [72]. Ces essais montrent aussi l'efficacité de ce type de broyage, même pour des temps très courts (15 mn) (tableau II.24 et figure II.34).

	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )
2 PLZT 10	2,35
2 PLZT 10 broyée par attrition 1/4 h dans H <sub>2</sub> O	1,29
2 PLZT 10 broyée par attrition 4 h dans H <sub>2</sub> O	0,73

**Tableau II.24**  
Granulométrie de la poudre 2 PLZT 10

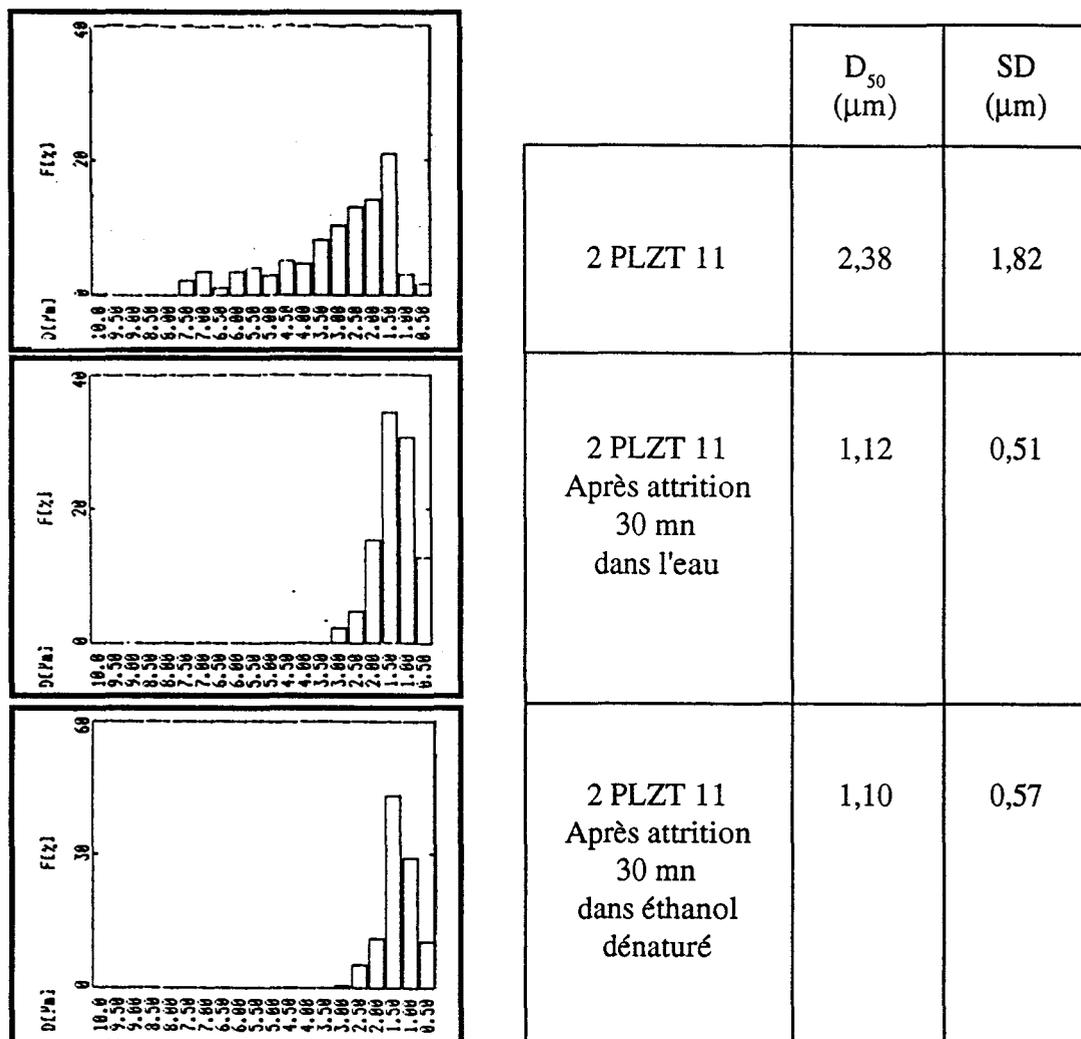


**Figure II.34**  
Surface spécifique de la 2 PLZT 10 broyée par attrition

**\* 2 PLZT 11**

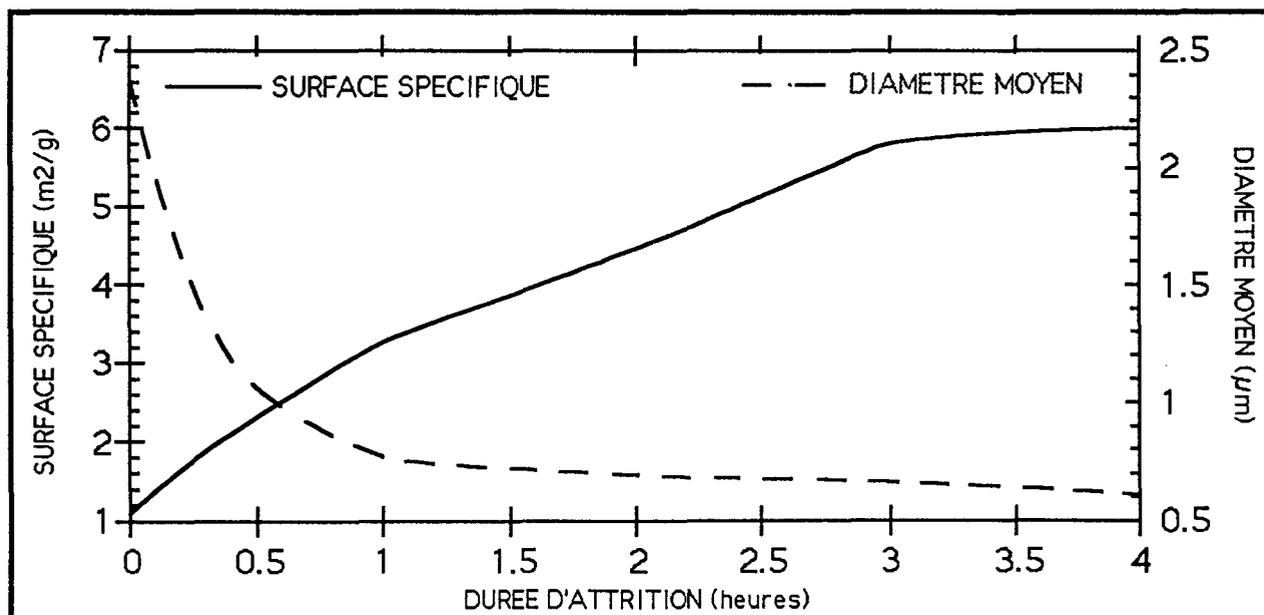
La poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition pendant 30 mn présente les mêmes caractéristiques granulométriques quelque soit le milieu utilisé (eau, éthanol dénaturé). Le diamètre moyen ( $D_{50}$ ) est plus faible après broyage et la répartition granulométrique (SD) plus étroite (tableau II.25).

Cette même poudre a donc été broyée par attrition dans l'eau pendant des temps variables. Le diamètre moyen des poudres résultantes ne varie pratiquement plus après 1 heure de broyage, alors que la surface spécifique continue d'augmenter (figure II.35). Les répartitions granulométriques ainsi que les micrographies correspondantes sont représentées sur la figure II.36.



**Tableau II.25**

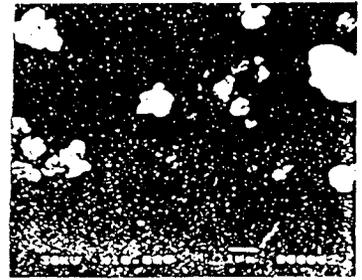
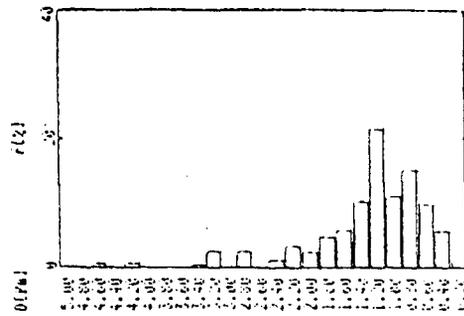
Répartition granulométrique après broyage par attrition pendant 30 mn de la 2 PLZT 11 dans différents milieux



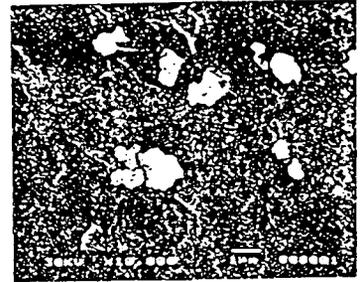
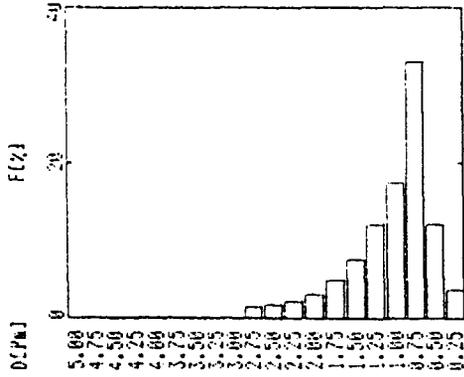
**Figure II.35**

Caractéristiques de la poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau

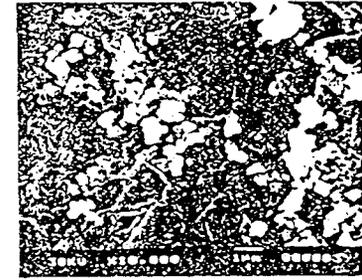
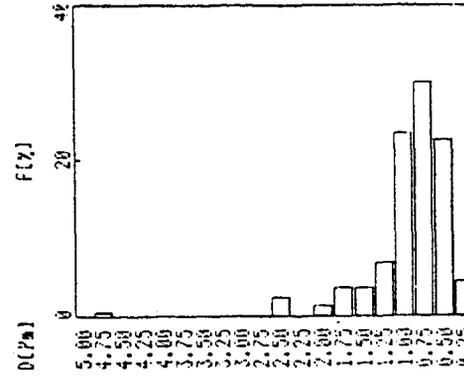
2 PLZT 11  
broyée par attrition  
dans l'eau  
1/2 heure



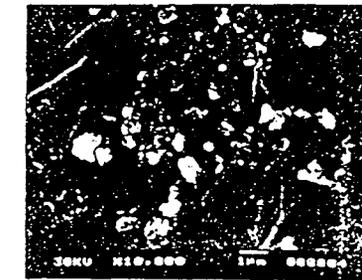
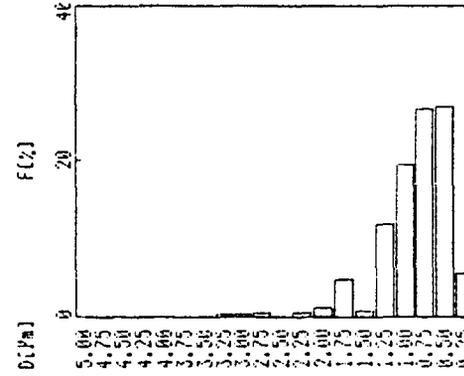
2 PLZT 11  
broyée par attrition  
dans l'eau  
1 heure



2 PLZT 11  
broyée par attrition  
dans l'eau  
2 heures



2 PLZT 11  
broyée par attrition  
dans l'eau  
3 heures



2 PLZT 11  
broyée par attrition  
dans l'eau  
4 heures

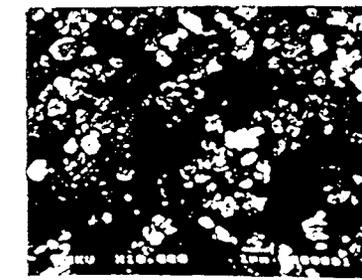
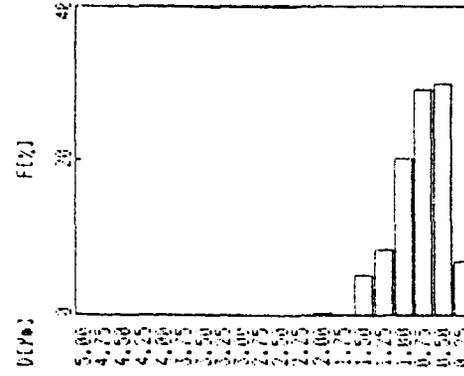


Figure II.36

Poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau

Les densités des poudres attritionnées, déterminées par autopycnométrie à hélium, sont regroupées dans le tableau II.26.

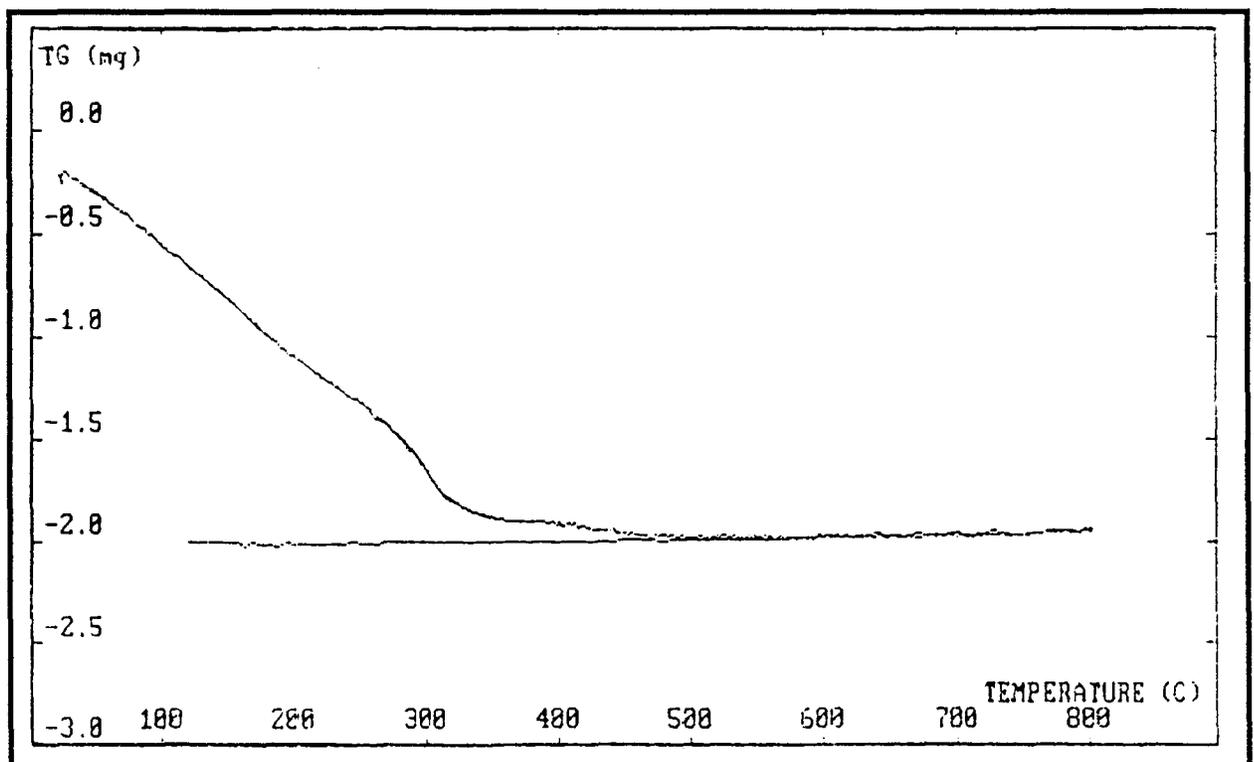
Durée de broyage par attrition (heures)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
0	7,79 ± 0,036
0,5	7,535 ± 0,026
1	7,600 ± 0,028
2	7,512 ± 0,026
3	7,387 ± 0,026
4	7,343 ± 0,027

**Tableau II.26**

Poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau - Densité

Nous pensons que cette diminution de la densité est due en grande partie à la pollution par les billes de zircone lors du broyage. Ceci est en accord avec l'analyse chimique de la poudre 2 PLZT 10 broyée par attrition.

Par ailleurs, une analyse thermogravimétrique de la poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition pendant 4 heures dans H<sub>2</sub>O indique une perte en masse jusque ≈ 300°C, ceci correspond à la perte d'eau liée (figure II.37). Nous pensons donc que la pollution par les pâles de l'attritor est bien éliminée par flottation. Si elle était présente, on aurait une perte en masse vers 500°C.



**Figure II.37**

Analyse thermogravimétrique de la poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition dans l'eau

Ces différentes poudres sont frittées et les résultats sont comparés dans la partie III de ce travail.

La poudre 2 PLZT 11 est aussi broyée au planétaire pendant 4 heures dans divers alcools de poids moléculaire croissant. Les poudres obtenues après broyage sont légèrement plus fines, mais les caractéristiques granulométriques obtenues pour les divers alcools sont identiques (tableau II.27). Par cette méthode de broyage, seuls les agglomérats sont cassés. Les densités de ces poudres, ainsi que les densités apparentes des échantillons pressés isostatiquement à froid à 375 MPa sont identiques quelque soit l'alcool utilisé (tableau II.28). Ces divers échantillons ont subi un frittage identique et sont comparés ultérieurement.

La capacité hydrophobe des poudres broyées dans les divers alcools est identique (courbes d'analyses thermogravimétriques de la figure II.38) et est très inférieure à celle d'une poudre attritionnée dans H<sub>2</sub>O (figure II.37). On suppose qu'il en serait de même pour un broyage planétaire.

L'influence du temps de broyage planétaire de la poudre 2 PLZT 11 est étudiée dans l'éthanol dénaturé. Les répartitions granulométriques (répertoriées dans le tableau II.29) sont quasiment identiques après 4 heures de broyage. Le diamètre moyen diminue encore légèrement.

Milieu de broyage	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Granulométrie D <sub>min</sub> < D <sub>50</sub> < D <sub>max</sub> (μm)
Non broyée	1,25	0 < 2,38 < 7,5
Ethanol	1,46	0 < 1,93 < 5
2-Propanol	1,34	0 < 2 < 5
Butanol	1,39	0 < 2,01 < 6
Ethanol dénaturé	1,25	0 < 1,99 < 5,5

**Tableau II.27**

Caractéristiques des poudres 2 PLZT 11 broyées au planétaire pendant 4 heures dans différents milieux

Milieu de broyage	Densité de la poudre Autopycnomètre (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente des crus (après CIP 375 MPa) Hydrostatique (g/cm <sup>3</sup> )
Non broyée	7,42 ± 0,05	5,06
Ethanol	7,38 ± 0,05	5,11
2-Propanol	7,36 ± 0,05	5,12
Butanol	7,43 ± 0,05	5,13
Ethanol dénaturé	7,34 ± 0,06	5,13

**Tableau II.28**

Densités des poudres 2 PLZT 11 broyées au planétaire pendant 4 heures dans différents milieux et densités des crus correspondants

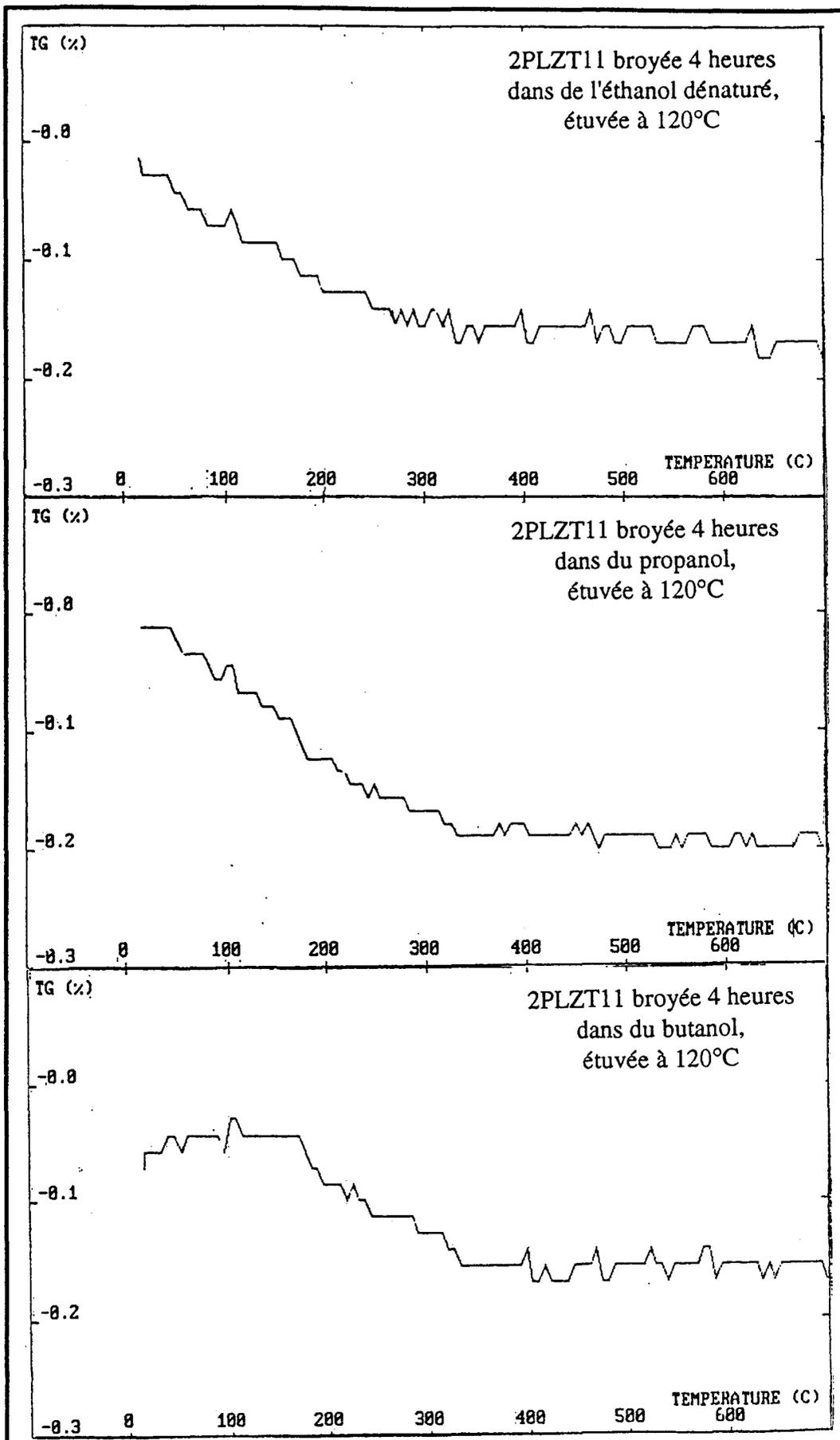


Figure II.38

Analyses thermogravimétriques de la poudre 2 PLZT 11 broyée au planétaire

Durée de broyage planétaire (h)	Dmin > D50 > Dmax (µm)
0	0 < 2,38 < 7,5
4	0 < 1,99 < 5,5
8	0 < 1,85 < 5
16	0 < 1,55 < 5

**Tableau II.29**

Caractéristiques des poudres 2 PLZT 11 broyées au planétaire dans l'éthanol dénaturé

Les analyses ont indiqué un pourcentage en masse de Si inférieur à 0,2 % dans tous les cas, ce qui atteste d'une très faible pollution par les éléments en agathe.

## VII- CONCLUSION

Cette étude a permis de sélectionner les oxydes de base les mieux adaptés à l'obtention d'une stoechiométrie désirée. Nous avons notamment retenu une poudre d'oxyde de zirconium avec une grande surface spécifique (67 m<sup>2</sup>/g) et un oxyde de plomb grossier (0,42 m<sup>2</sup>/g) ; les oxydes sélectionnés sont :

- PbO lit C (Métaleurop),
- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ampère,
- ZrO<sub>2</sub> dynazircon (Hülls),
- TiO<sub>2</sub> HPT3 (Tioxide).

La réaction est alors facilitée et la volatilisation du plomb limitée.

Un affinement a permis de modifier les compositions à partir des analyses ICP-OES : la poudre 2 PLZT 11 est retenue (un excès de ZrO<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est ajouté à la composition théorique). Une comparaison avec une poudre commerciale a été effectuée. La composition de celle-ci est très différente de la composition stoechiométrique alors que certaines de nos formulations s'y approchent de très près ce qui justifie les choix effectués.

Les paramètres du mélange et de la réaction ont été optimisés : le mélange des oxydes est effectué au planétaire dans l'éthanol, avec 0,1 % de dispersant AB1030, durant 4 heures. La dispersion des réactants est améliorée et par conséquent l'homogénéité de la poudre finale. La réaction est obtenue après un traitement thermique à 950°C durant 6 heures et une vitesse de montée en température de 5°C/mn.

La poudre 2 PLZT 11 servira à la préparation de cibles pour le dépôt par pulvérisation cathodique.

Des essais de broyage ont été effectués dans le but d'améliorer la mise en forme et la densification, qui feront l'objet de la troisième partie de ce travail, et les poudres résultantes ont été caractérisées.

## **TROISIEME PARTIE**

### **MISE EN FORME ET DENSIFICATION**

## I- INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

La famille de céramique ferroélectrique transparente, du système (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub>, présente des effets électro-optiques importants. D'autres céramiques ferroélectriques transparentes ont été produites mais aucune avec les performances équivalentes à celles des PLZT.

La réduction de l'anisotropie, du système PZT initial, par ajout de lanthane et la grande solubilité de cet oxyde dans le mélange solide (PbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>), qui accroît la densification de la structure, sont essentiellement à l'origine de la transparence de ces matériaux.

Un problème crucial dans l'étude de l'élaboration de céramiques transparentes en vue d'application électro-optiques consiste à réduire les pertes par diffusion.

Nous nous proposons, après avoir précisé les diverses causes d'absorption lumineuse dans les matériaux ferroélectriques polycristallins, de comparer les différentes techniques d'élaboration des PLZT sous forme céramique.

La transmission totale d'un rayon lumineux à travers un échantillon polycristallin ferroélectrique non polarisé, très légèrement poreux, d'épaisseur L peut s'écrire de manière simplifiée [73] :

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 \exp - \left( \alpha + \gamma + \frac{x}{l} + \frac{y}{l'} \right) L$$

en tenant compte d'absorption intrinsèque ( $\alpha$ ), de la réflexion sur ses deux faces (R), de la diffusion par les porosités et de l'absorption par les impuretés ( $\gamma$ ), de la diffusion par les joints de grains ( $x/l$ ) - où x est la fraction de lumière incidente diffusée à chaque joint de grain et l est la moyenne des parcours interceptés par deux joints de grains successifs - et de la diffusion par les parois de domaines ferroélectriques ( $y/l'$ ) - où y est le facteur de diffusion à la paroi de domaine et l' la moyenne des parcours interceptés par deux parois de domaines successives.

Dans cette relation, R,  $\alpha$ , y et l' sont liés intrinséquement à la nature du matériau et  $\gamma$ , x et l sont reliés à la morphologie de l'échantillon. En ce qui concerne  $\gamma$ , la céramique est monophasée et possède une fraction volumique de pores aussi faible que possible, et se rapproche de la densité théorique. D'autre part, le coefficient  $x/l$  sera minimisé par l'emploi de produits purs limitant la ségrégation des impuretés aux joints de grains et par là, la valeur de x. Aussi, l'emploi envisagé de tels types de matériaux nécessite des grains fins (quelques microns) de dimensions distribuées uniformément pour les applications électro-optiques à birefringence contrôlée. En ce qui concerne les applications électro-optiques à diffusion contrôlée, une taille de grain jusque 10  $\mu\text{m}$  est autorisée. Ces critères montrent toute l'importance qui doit être donnée à l'élaboration des céramiques.

La clé pour atteindre la transparence dans les céramiques PLZT, est de produire une céramique sans pore avec une structure uniforme. Les céramiques PLZT transparentes sont typiquement produites à partir de poudre PLZT, soit par pressage à chaud ou par frittage en phase liquide.

La technique de pressage à chaud a été utilisée en premier pour préparer des PLZT transparentes en 1971 [1]; cette technique originale de pressage à chaud a été modifiée, et utilisée par différents auteurs [28] [32] [74] [75] [76]. Les PLZT pressées à chaud ont une transparence excellente, mais le pressage à chaud est une méthode relativement chère. Le frittage en phase liquide, bien que nécessitant un contrôle plus rigoureux que le pressage à chaud, est une technique moins chère pour produire des céramiques PLZT transparentes.

Dans la technique de frittage en phase liquide [66], un excès de PbO est ajouté à la poudre PLZT avant le frittage, formant une phase liquide qui facilite la densification et permet l'obtention d'une céramique sans pore. Au cours du frittage, l'excès de PbO s'évapore de la céramique ; l'opération de frittage est alors poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'excès de PbO. Cette technique confère à la céramique une taille de grain relativement importante.

Les objectifs de cette partie sont :

- L'élaboration de cibles de microstructure contrôlée dans le but d'étudier le rôle de cette dernière sur le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique.

Il s'agit de préparer des cibles de diamètre déterminé et de faible épaisseur, à partir de :

- mélange d'oxydes non réagi,
- poudre PLZT,
- céramique PLZT frittée ayant une densité relative supérieure à 95 %, une taille de grain inférieure à 3  $\mu\text{m}$  et la composition stoechiométrique.

- L'obtention souhaitée de matériaux transparents avec des propriétés électriques et optiques élevées qui serviront de référence pour une comparaison avec les couches minces.

Plusieurs techniques de densification ont été étudiées, tenant compte de la difficulté de densifier complètement un compact de poudre élaborée par la méthode conventionnelle du mélange d'oxyde.

Pour ce faire, nous partons de la composition 9/65/35 qui présente d'excellentes propriétés optiques et dont la composition de la poudre a été maîtrisée dans un premier temps (Partie II de ce mémoire).

## **II- LES DIFFERENTES TECHNIQUES**

### **II-1 LA MISE EN FORME**

Il nous faut préparer :

- des cibles de diamètre 1 pouce (2,54 cm) et 3 pouces (7,62 cm) avec une épaisseur de 2 mm pour la pulvérisation cathodique,
- des compacts en vue de l'obtention d'une densification complète.

Pour cela les poudres sont mises en forme selon les techniques suivantes :

- le coulage en moule de plâtre,
- le pressage uniaxial à froid,
- le pressage isostatique à froid.

#### **II-1-1 Le coulage en moule de plâtre**

La mise en forme à partir de barbotines coulées dans des moules poreux favorise l'obtention d'un très grand nombre de points de contact par suite du mouvement brownien des microparticules en suspension qui, juste avant le durcissement, se glissent entre les particules les plus grosses.

De plus cette technique utilise des moules en plâtre de fabrication facile. Cependant, dans ce procédé de mise en forme des pièces céramiques, il est essentiel de bien définir les propriétés de la barbotine pour prévoir son comportement au cours de la fabrication. Il est souhaitable :

- qu'elle contienne la plus grande quantité de matière sèche possible, pour réduire le temps de prise et la quantité d'eau à éliminer,
- qu'elle ait une bonne fluidité pour épouser rapidement les formes du moule,
- qu'elle soit stable pour que le dépôt ait une composition uniforme et facilite le démoulage,
- qu'elle soit bien défloculée pour éviter des porosités trop importantes.

La stabilisation des suspensions (même nombre total et même distribution en taille des particules) est l'étape la plus importante du processus de dispersion.

Deux facteurs physiques interviennent dans la déstabilisation des suspensions :

- la sédimentation des particules les plus grosses,
- la floculation des particules pour former des agrégats.

On conçoit dès lors que les suspensions seront d'autant plus stables que le milieu dispersant aura une viscosité plus élevée, que les forces de sédimentation seront réduites et l'agitation par le mouvement brownien limité.

Lorsque la viscosité du milieu ne peut être modifiée, il est nécessaire d'agir sur les caractéristiques de l'interface solide/liquide de manière à éviter les collisions entre particules. Deux modes d'action, qui peuvent être combinés, sont envisagés :

- modifier les propriétés électriques superficielles des grains de manière à favoriser les répulsions électrostatiques,
- changer la distance minimale d'approche entre les particules par adsorption à la surface de celles-ci de molécules de polymères, de sorte qu'il y ait répulsion stérique.

### II-1-2 Le pressage

La mise en forme par la pression augmente par tassement, le nombre de points de contact et la surface des contacts. Il y a aussi écrasement partiel du solide en ces points. Macroscopiquement, la densité du produit compacté en cru présente la même symétrie de répartition que les forces de pression et des vitesses de frittage par conséquent variables. On atténue ce défaut d'anisotropie par l'emploi de liants lubrifiants et par le pressage toutes directions dit "isostatique".

La compaction par compression à sec peut être expliquée par trois mécanismes :

- le tassement des particules,
- la déformation élastique et plastique,
- la fragmentation.

### *\* Le pressage uniaxial à froid*

Le pressage est principalement effectué dans un moule en acier. Les pressions utilisées varient d'un auteur à l'autre : elles vont de 15 MPa à 310 MPa [1, 66, 74, 75, 77, 78]. En général le pressage se fait sans ajout de liant, seuls Okazaki et al [74] ajoutent une faible quantité d'eau et Koizumi et al [77] du PVA.

La contamination de surface des disques, avec le fer du moule, est supprimée par abrasion des surfaces avec du papier en carbure de silicium.

Les diamètres des échantillons sont en général petits (1 à 2,5 cm) ; notons que Mac Carthy et al [75] ont préparé des compacts de 2 kg de 10,8 cm de diamètre avec une pression de 15 MPa.

### *\* Le pressage isostatique à froid - CIP (Cold Isostatic Pressing)*

La technique du pressage isostatique est fondée sur le principe de PASCAL : "la pression appliquée à un fluide statique ou à un milieu gazeux est distribuée uniformément dans toutes les directions et les forces exercées sur les surfaces exposées sont directement proportionnelles à l'aire de ces surfaces". Le pressage à froid ou CIP (cold isostatic pressing) se fait avec un liquide : eau, huile. La pression du liquide est transmise à la poudre par un moule en caoutchouc, qui se déformant, suit la compaction de la poudre.

## II-1-3 Influence du procédé de mise en forme sur la densification

La mise en forme avec l'emploi de :

- agitation brownienne (coulage),
- plasticité des pâtes,
- fortes pressions (400 MPa),
- pressage isostatique.

favorise une augmentation du nombre de contacts entre grains et permet ainsi l'accélération du frittage. Celle-ci est d'abord une question de préparation du produit cru : granulométrie, grains fins, broyage, pressage de mise en forme, isostatique. Mais le frittage proprement dit reste essentiellement dominé par le coefficient de diffusion, donc par la température dont l'importance est mise en évidence, par la formule :  $D = A \exp(-\Delta H / RT)$  où D est le coefficient de diffusion,  $\Delta H$  la variation d'enthalpie, T la température en °C et A et R des constantes ; puis par l'application de plus en plus fréquente du frittage par écoulement visqueux, sous forme de "frittage sous charge", enfin par le choix des atmosphères les mieux adaptées au produit.

## II-2 LE FRITTAGE

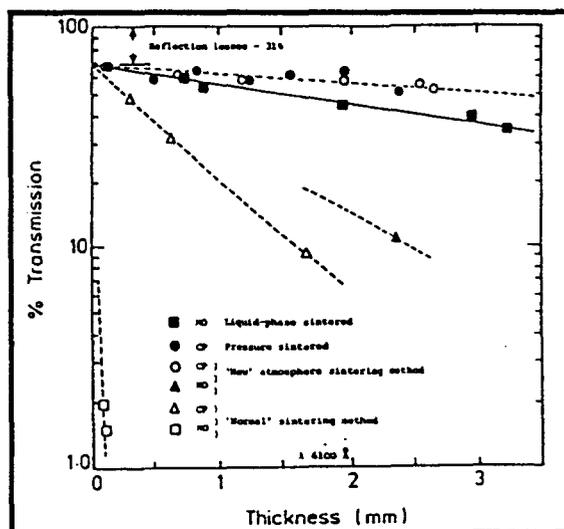
Pour obtenir une qualité optique élevée nécessaire pour la plupart des applications électro-optiques, il est nécessaire de produire des céramiques PLZT par pressage à chaud. Cependant, différents travaux ont démontré qu'il était possible de préparer des céramiques PLZT à partir de poudres obtenues par mélange d'oxydes, par des techniques de frittage sans pression (tableau III.1).

Méthode	Référence	
Oxygène et "atmosphère"	Snow [64]	1973
Vide puis "atmosphère"	Nagata, Schmitt Stathakis, Müser [65]	1977
Frittage en phase liquide Oxygène et "atmosphère"	James, Messer [66]	1978
"Atmosphère" puis Oxygène	Ohkubo, Suzuki Segawa, Suzuki [34]	1991

**Tableau III.1**  
Frittage naturel sans charge de céramiques PLZT

### II-2-1 Frittage sous atmosphère

G. Snow [64] a décrit un procédé, combinant un frittage sous oxygène avec une pression partielle d'oxyde de plomb élevée, pour produire des céramiques PLZT avec une transparence comparable à celle obtenue par pressage à chaud. Cependant, ce résultat est obtenu pour des poudres préparées par voie chimique (plus réactives que les poudres obtenues par mélange d'oxydes). Pour les poudres préparées par mélange d'oxydes (MO), une nette amélioration de la densification a été possible grâce à ce procédé. Les résultats sont toutefois moins bons qu'avec une poudre préparée chimiquement (CP) (figure III.1).



**Figure III.1**

Transmission optique en fonction de l'épaisseur pour différentes techniques de préparation [66]

Les auteurs précisent que les données optiques présentées pour les échantillons obtenus par la nouvelle méthode, résultent d'échantillons frittés à 1200°C pendant 60 heures, tandis que les données pour les échantillons obtenus par la méthode normale, résultent d'échantillons frittés 2 h à 1350°C (conditions habituellement utilisées dans le frittage de céramiques PZT).

Les échantillons frittés sous oxygène sont plus denses et plus transparents que ceux frittés sous air. En effet, l'oxygène présent dans les porosités diffuse facilement au travers de la structure PLZT et facilite le frittage.

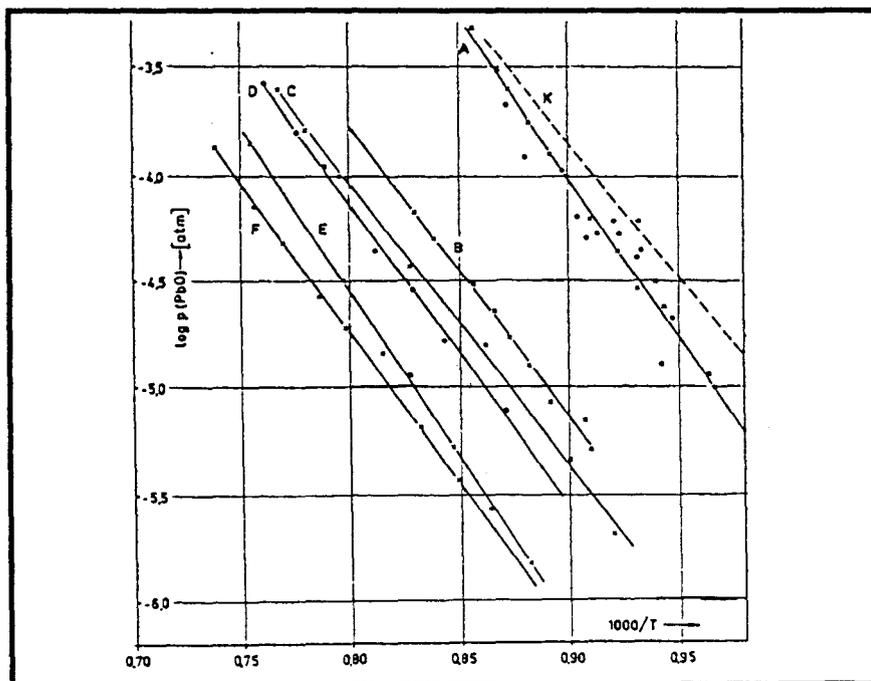
Dans ce procédé, la poudre "d'atmosphère" comprend un mélange de  $\text{PbZrO}_3$  et de  $\text{PbO}_2$ . Quand le  $\text{PbO}_2$  est chauffé, il se décompose en  $\text{PbO}$  et  $\text{O}_2$ . Cet oxygène aide le balayage à l'intérieur du creuset. La poudre "d'atmosphère" permet une pression partielle d'oxyde de plomb relativement élevée durant le frittage ( $P_{\text{PbO}} = 50$  torr à  $1200^\circ\text{C}$ ).

Il faut noter qu'un excès de 2,2 % de  $\text{PbO}$  est ajouté à la poudre préparée par voie chimique et nous verrons toute l'influence d'un tel excès lors de l'étude du frittage en phase liquide.

Récemment, Ohkubo et al [34] ont préparé des céramiques PLZT à partir de mélange d'oxydes par un frittage en deux étapes comprenant un frittage dans l'air sous atmosphère riche en Pb (poudre d'enrobage PLZT), suivi d'un frittage sous oxygène. Le premier traitement thermique est effectué à  $1250^\circ\text{C}$  pendant 25 heures, tout comme le second frittage sous oxygène.

De nombreuses compositions ont été étudiées. La transmission optique à  $632,8$  nm d'un échantillon de composition 9/65/35 et d'épaisseur  $0,3$  mm est  $65,5$  %. Ce résultat est comparable à la transmission d'un échantillon de poudre préparée chimiquement et frittée par la nouvelle méthode de frittage sous atmosphère décrite par Snow [64].

Le premier rôle de la poudre "d'atmosphère" est de maintenir une pression de vapeur de  $\text{PbO}$  supérieure à celle du mélange à fritter pour éviter les pertes en oxyde de plomb de la céramique et donc la ségrégation de  $\text{ZrO}_2$ . K.H. Härdtl et al [54] ont préconisé l'emploi de  $\text{PbZrO}_3$  comme matériau fixant la pression partielle de  $\text{PbO}$  pour le frittage de céramiques PZT.  $\text{PbZrO}_3$  maintient une pression de  $\text{PbO}$  supérieure à la pression de dissociation du matériau mélangé (PZT), mais inférieure à la pression de saturation de  $\text{PbO}$ . Ce résultat est observé sur la figure III.2 où sont reportées les courbes de pressions de dissociation des compositions PZT,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbO}$ .



- (A)  $\text{PbO}$  solide
- (B)  $\text{PbZrO}_3$
- (C)  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75})\text{O}_3$
- (D)  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,45}\text{Zr}_{0,55})\text{O}_3$
- (E)  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_3$
- (F)  $\text{PbTiO}_3$
- (K)  $\text{PbO}$  solide d'après Kubaschewski ; cercles pleins  $\text{PbO}$  solide d'après Nesmeyanow

**Figure III.2**  
Pressions de  $\text{PbO}$  d'après Härdtl [54]



## II-2-2 Frittage en phase liquide

Dans le frittage des céramiques de structure perovskite contenant PbO, telles que les PZT ou les PLZT, un excès de PbO est généralement ajouté durant la préparation de la poudre [60] [64] [66] [74] [79]. Cet excès est ajouté pour 2 raisons majeures. La première est d'accroître la densification en formant un liquide riche en PbO.

Deuxièmement, l'ajout compense la perte éventuelle de PbO lors de l'évaporation durant la calcination et le frittage puisque le transfert de matière dans la phase liquide est plus rapide que dans l'état solide.

Kingon et al [79] ont indiqué que la phase liquide riche en PbO augmente le taux de densification dans les étapes initiales et intermédiaires du frittage, mais abaisse la densité finale. Durant l'étape finale de la densification, la présence de la phase liquide (excès de PbO) diminue le taux de densification. Ceci est dû au réarrangement rapide des particules et à une dissolution/précipitation dans l'étape finale du frittage qui résulte en une microstructure inhomogène (régions localisées denses et grands pores). L'effet est plus marqué pour des concentrations en phase liquide plus grandes, avec des densités limites apparentes étant obtenues quand l'excès de PbO dépasse  $\approx 7 \%$ .

James et Messer [66] ont préparé des céramiques PLZT transparentes à partir de poudres obtenues par mélange d'oxydes et frittées en phase liquide. Ils ont examiné 3 compositions dont la composition PLZT 8/65/35 avec 0, 10 et 20 % d'excès de PbO.

Les céramiques frittés à 1200°C pendant 30 heures sous un flux d'oxygène de 150 l/heure ont respectivement 1,8 %, 0,5 % et aucune porosité mesurable pour les poudres contenant 0, 10 et 20 % d'excès de PbO. Cependant, malgré l'absence de porosité, l'échantillon avec un excès initial de 20 % de PbO est opaque à cause de la diffusion de la lumière aux joints de grain. Une prolongation du traitement jusqu'à 100 heures est nécessaire pour éliminer la phase liquide et rendre l'échantillon transparent. Le matériau transparent produit à une grosseur de grain de 9  $\mu\text{m}$  ce qui limite ses applications électro-optiques à la diffusion. Après un frittage de 100 heures à 1200°C, l'échantillon avec 20 % d'excès de PbO a une densité plus faible, a moins de porosité et est plus transparent que l'échantillon avec 10 % d'excès de PbO.

La croissance de grain est régie par une relation de la forme  $d^3 \sim t$  (avec  $d$  = diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ ) et  $t$  = le temps de palier en heures). Cette relation avait été trouvée précédemment par Langman et al [78] pour une PLZT 7/65/35 frittée sous pression. Les auteurs concluent que la croissance de grain est supérieure pour les échantillons avec une teneur en oxyde de plomb initialement supérieure.

Les auteurs ont reporté la courbe de transmission en fonction de l'épaisseur pour une longueur d'onde de 610 nm avec les résultats de Snow et al [64] (figure III.1). La transparence des matériaux frittés en phase liquide est comparable à celles obtenues par les techniques les plus sophistiquées et supérieure au frittage normal et au frittage sous atmosphère des poudres à base de mélange d'oxydes.

## II-2-3 Frittage sous vide

Nagata et al [65] ont décrit une méthode de frittage "vide-atmosphère" (VAS) combinant le frittage sous vide et le frittage sous atmosphère.

Des poudres de composition PLZT 8/65/35, préparées à partir de mélange d'oxydes avec un excès initial de 6,33 % en poids de PbO, sont d'abord frittées sous vide pendant 30 minutes à 1180°C et ensuite chauffées sous air pendant 60-90 heures à 1230-1250°C avec une poudre d'atmosphère constituée de PbZrO<sub>3</sub> avec 10 % de PbO<sub>2</sub>.

La densification, lors du frittage sous vide est très rapide. La densité atteint 7,90-7,95 g/cm<sup>3</sup> après 20 à 30 minutes à 1150°C. Le matériau a alors une petite taille de grain et contient encore une grande quantité d'excès de PbO. L'excès de PbO restant après le frittage sous vide, présent principalement sous forme de phase liquide au joint de grains est responsable de la densification et de la croissance de grain dans l'étape de frittage sous atmosphère.

Pour restreindre la croissance des grains, les auteurs proposent de prolonger l'étape sous vide, en utilisant une plus petite quantité de poudre d'atmosphère, et de raccourcir de façon significative la seconde étape du traitement. Des valeurs de 60-63 % de transmission à 1000 nm sont obtenues pour des durées de frittage de 60-90 heures.

### II-3 LE PRESSAGE UNIAXIAL A CHAUD

Les avantages du frittage sous charge sont :

- la conservation des grains fins,
- les températures opérationnelles plus basses,
- la densité maximale presque toujours atteinte, ce qui confère d'excellentes propriétés au matériau résultant,
- la possibilité d'être effectué sous toutes atmosphères.

Les inconvénients portent essentiellement sur :

- le traitement des pièces une à une,
- la nécessité de formes adaptées à des moules simples et de dimensions restreintes,
- l'adhérence fréquente entre le produit et le moule.

Cette technique a été utilisée par Haertling sur des PZT dopées au Bismuth [80], puis sur les PZT dopées au La [1] à partir de poudres préparées par mélange d'oxydes.

Plusieurs techniques de densification, incluant le frittage sous charge (HP), ont été développées pour améliorer la qualité des matériaux PLZT préparés par mélange d'oxydes. Elles sont répertoriées dans le tableau III.2.

Méthode	Référence	
HP sous Oxygène	Haertling, Land [1]	1971
HP sous vide	Okazaki, Igarashi, Nagata, Hasegawa [74]	1974
HP sous vide + frittage sous atmosphère	Okazaki, Ohtsubo, Toda [28]	1975
Pré-frittage sous Oxygène + HP sous Oxygène	Thouy, Paletto [32]	1976
HP sous vide puis sous Oxygène	Mc Carthy, Brooks [75]	1980
Pré-frittage sous vide puis Oxygène + HP sous air	Kosec, Kolar [76]	1986

**Tableau III.2**  
Pressage uniaxial à chaud des PLZT

Les conditions de pressage à chaud utilisées par Mc Carthy et al [75] sont présentées dans le tableau III.3, en comparaison avec les conditions utilisées par d'autres auteurs. Durant la montée en température du cycle de pressage à chaud, l'atmosphère entourant l'échantillon est évacué et remplacé par l'oxygène. Après le pressage à chaud, l'échantillon est extrait du moule et poli. Cette méthode qui combine le pressage à chaud sous vide et sous oxygène permet la fabrication de pièces de diamètre supérieur à 100 mm.

Une méthode alternative est le pressage à chaud sous flux d'oxygène, mais cette technique est limitée à des pièces de diamètre inférieur à 50 mm.

L'influence de l'atmosphère durant le pressage à chaud des PLZT sur la porosité finale et les autres propriétés est discuté par Haertling et Land [1]. Ils suggèrent que la porosité résiduelle est éliminée par diffusion d'oxygène au travers de la maille et le long des joints de grain, ce qui ne se produit pas quand l'azote de l'air reste dans les pores. De plus le cycle de pressage à chaud doit être mené de telle façon que l'oxygène puisse remplacer l'azote tandis que les pores sont encore ouverts. Une autre possibilité est de fritter le matériau PLZT jusqu'à fermeture des porosités dans l'oxygène suivi par un pressage à chaud sous air. Ceci a été étudié par Kosec et al [76], qui ont comparé différentes techniques de pressage avec ou sans préfrittage. Ils ont montré que le pressage à chaud sous oxygène pouvait effectivement être remplacé par le procédé de préfrittage sous oxygène en présence d'une phase liquide riche en PbO suivi par pressage à chaud sous air. Par ailleurs, ce procédé aussi bien que le pressage à chaud sous oxygène élimine l'influence des caractéristiques des différentes poudres résultant de techniques de préparation différentes.

Une autre technique consiste à préfritter le matériau PLZT pour lui donner une tenue mécanique suffisante et à fritter sous pression sans matrice, mais en utilisant des pressions assez faibles pour éviter un fluage trop important de l'échantillon ; des valeurs de 0,2 MPa permettent une densification satisfaisante du matériau sans entraîner de détérioration [32].

Dans le procédé présenté par Okazaki et al [74], combinant le pressage à chaud sous vide et un traitement thermique sous atmosphère, la densification est pratiquement accomplie après la première étape et il reste encore une partie de l'oxyde de plomb en excès. Dans ce premier traitement, la taille de grain augmente graduellement avec le temps, et la densité apparente atteint une valeur maximale en 80 minutes environ. Dans la seconde étape, la porosité résiduelle est rapidement éliminée avant qu'une croissance de grain appréciable n'intervienne.

La croissance de grain isotherme (température de frittage de 1200°C), sous une pression constante de 14 MPa sous oxygène, a été étudiée par Jyomura et al [81] pour des céramiques PLZT x/65/35 avec des concentrations en La de 0 à 10 % at. Pour toutes les concentrations en lanthane, la relation entre la taille de grain  $D$  et le temps de frittage  $t$ , est exprimée par la formule de croissance de grain normale,  $D^n = Kt$ . Les constantes  $n$  et  $K$  dépendent fortement des teneurs en La. Ces faits indiquent qu'il existe plusieurs mécanismes de croissance de grain relatifs aux concentrations de La dans les céramiques PLZT.

## II-4 LE PRESSAGE ISOSTATIQUE A CHAUD

Les céramiques titano-zirconates de plomb, quand elles sont frittées conventionnellement dans l'air, contiennent habituellement une certaine porosité résiduelle, typiquement de l'ordre de 5 %. Les efforts pour éliminer la porosité ont inclus l'utilisation de diverses atmosphères ou d'aide au frittage (excès de PbO), le pressage à chaud et le pressage isostatique à chaud.

Auteurs	Compositions PLZT X/Y/Z La/Zr/Ti	Préfrittage	HP					Recuit	Microstructure
			Température (°C)	Pression (MPa)	Temps de palier (heures)	Atmosphère	Vitesse (°C/heure)		
Haertling, Land (1971) [1]	$2 < X < 30$ $0 < Y, Z < 100$		1100	13,8	16	O <sub>2</sub>		complètement dense et uniforme $\bar{\phi} = 2 - d > 99,9 \%$	
Langman, Runk, Butler (1973) [78]	7/65/35		1075	41,4	16	He/O <sub>2</sub> 80 % / 20 %	Divers traite- ments de 1100° à 1300°C	$d \geq 99,99 \%$ - $\bar{\phi}_0 = 1,1 \pm 0,2$ $\bar{\phi}^3 - \bar{\phi}_0^3 = k't$ $k' = 3.10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$ à 1200°C	
Thouy, Paletto (1976) [32]	$65 < Z < 90$ et X/85/15 avec $5 < X < 7$	1100°C/1 h sous O <sub>2</sub>	1200	0,2	12	O <sub>2</sub>		$\bar{\phi} = 4 \text{ à } 5$	
Okazaki, Ohtsubo, Toda (1976) [28]	x/65/35 $2 < x < 12$ + 10 % PbO		1200	19,6	1	vide (10 <sup>-4</sup> torr)	1250°C/40 h poudre d'atmosphère PbZrO <sub>3</sub> + PbO	$\bar{\phi} \approx 10$ après recuit de 20 h pratiquement sans pore	
Mc Carthy, Brook (1980) [75]			700 + 1250	6,9 13,8	3 18	vide O <sub>2</sub>	montée : 70 descente : 15	grande pièce de diamètre > 100 mm dense, transparente	
Kosec, Kolar (1986) [76]	9,5/65/35 + 3 % PbO	jusque 700°C sous vide puis jusque 1200°C sous O <sub>2</sub> et maintient 2 h	1250	15	24	Air		$\bar{\phi} = 7,1$ $\sigma (\mu\text{m}) = 3,8$	
			1250	15	24	O <sub>2</sub>		$\bar{\phi} = 7,7$ $\sigma (\mu\text{m}) = 3,9$	
			1250	15	24	O <sub>2</sub>		$\bar{\phi} = 6,5$ $\sigma (\mu\text{m}) = 3,0$	

**Tableau III.3**  
Pressage à chaud : conditions et microstructures

Le pressage à chaud est capable d'influencer la densification sans affecter l'énergie motrice pour la croissance de grain, ceci en améliorant le contrôle de la microstructure. Cependant, il est limité aux formes simples, nécessite un moule de matière inerte et ne permet que de fritter des pièces unitaires.

Le pressage isostatique à chaud (HIP) est la densification d'un compact de poudre par l'application simultanée d'un chauffage et d'une pression de gaz élevée. Le pressage isostatique est fondé sur le principe de PASCAL décrit précédemment. Le traitement de HIP induit une meilleure répartition de la pression et donc un matériau fritté de densité plus homogène, ce qui implique une microstructure mieux contrôlée et des performances plus élevées [82]. Le pressage à chaud ou HIP utilise un gaz qui est le plus souvent l'argon. Pour prévenir la pénétration du gaz dans les pores, le compact doit être soit :

(a) scellé hermétiquement dans une gaine étanche qui est capable de se déformer pour transmettre la pression appliquée au compact, ou

(b) fritté de façon conventionnelle jusqu'à l'étape de porosité fermée (> 92 % de la densité théorique) et ensuite pressé isostatiquement à chaud sans encapsulation dans un milieu de faible diffusivité tel que l'argon.

Quand le matériau est fritté dans un four traditionnel puis densifié dans la presse isostatique à chaud, cette deuxième étape est appelée "post-HIP". Dans les installations récentes, le frittage et la densification sont réalisés en un seul cycle dans l'enceinte haute pression de la presse. Cette technique est appelée "sinter HIP" ou "gas pressure sintering" pour les pressions  $\leq 20$  MPa.

Dans la technique de HIP, méthode (a), une gaine étanche est nécessaire. Auparavant, des moules en métal comme par exemple le platine étaient utilisés. Dans cette méthode, le scellement de la capsule sous vide est difficile, et le prix de revient élevé. Le verre, qui est fluide à haute température, est un bon intermédiaire pour appliquer la pression, et est scellé très facilement sous vide. L'échantillon est chauffé sous 20 bars (2 MPa), jusqu'au point de ramollissement du verre qui épouse son contour. Diverses techniques d'encapsulation sous verre existent [83], notamment : la capsule de verre, la barbotine de verre et la poudre pressée.

Différentes méthodes incluant la compression isostatique à chaud ont été utilisées pour densifier des céramiques PZT et PLZT. Elles sont répertoriées dans le tableau III.4.

Céramique	Méthode	Référence	
PZT	HIP - Ar	Koizumi, Ishitoki, Shimada [77]	1978
PZT	Frittage (O <sub>2</sub> ) + post HIP (N <sub>2</sub> )	Härdtl [84]	1975
PZT	"Gas pressure sintering" (O <sub>2</sub> puis Ar)	Bowen, Schulze, Biggers [85]	1980
PZT	Frittage (Air) + post HIP (Ar)	Takata, Kageyama [86]	1983
PLZT	Frittage (vide) + post HIP (Ar)	Takata, Toyota, Suenaga [87]	1992

**Tableau III.4**  
Compression isostatique à chaud des PZT et PLZT

#### II-4-1 Encapsulation plus HIP

Koizumi et al [77] ont fabriqué des céramiques PZT translucides, sans addition, translucides par encapsulation (platine) + HIP.

Ils obtiennent une distribution uniforme des grains, aucune croissance anormale de grain et l'absence de pore après un traitement à 700°C sous 200 MPa durant 2 heures. La taille moyenne des grains est de 1,5 µm.

A. Leriche et al [83] ont étudié les phénomènes de diffusion à l'interface verre-céramique durant le pressage isostatique à chaud avec encapsulation verre de céramiques électroniques. Diverses compositions de verre sont étudiées incluant le Pyrex, le Vycor et des verres avec des teneurs variables en silice. Les résultats indiquent que des constituants du verre (Si) migrent dans la céramique et dans le cas des céramiques PZT, le plomb migre dans le verre durant la décomposition de la PZT.  $ZrO_2$  réagit aussi avec  $SiO_2$  pour former  $ZrSiO_4$ . L'épaisseur de la couche de diffusion augmente avec la température. Une barrière de diffusion de PZT de taille de particule grossière autour de l'échantillon prévient les migrations de Pb et Si dans l'échantillon.

#### II-4-2 "Gas pressure sintering"

Bowen et al [85] ont décrit un procédé de pressage isostatique à chaud en une étape par lequel le temps de fabrication d'éléments piézoélectriques de haute qualité est nettement inférieur au temps de fabrication du procédé conventionnel. Dans ce procédé, le déliantage, le préfrittage et le pressage isostatique à chaud ont lieu in-situ.

La densité relative de l'échantillon après HIP est de 0,98/0,99 alors qu'elle est de 0,93/0,94 pour un échantillon fritté sous oxygène. La densification des PZT pendant le traitement HIP a été attribuée à un mécanisme de déformation des particules de poudre, et ceci même dans le cas de matériaux présentant une phase liquide à la température de pressage.

#### II-4-3 Frittage plus HIP - Post-HIP

Sumitomo [88] a comparé la porosité, la taille de grain et les caractéristiques optiques de PLZT 9/65/35 produites avec diverses méthodes :  $O_2$ -HIP, Ar-HIP, frittage sous vide et frittage sous air ou oxygène. Une transmittance supérieure, aux longueurs d'ondes comprises entre 370 et 500 nm, est obtenue par frittage sous vide et Ar-HIP. Les traitements  $O_2$ -HIP et Ar-HIP améliorent la transmittance aux longueurs d'ondes supérieures à 500 nm. La transmittance augmente avec la diminution de la quantité de PbO jusqu'à ce que la quantité de PbO atteigne - 7 % mol par rapport à la composition stoechiométrique.

Takata et al [87] (Sumitomo) ont préparé des céramiques PLZT 9/65/35 par préfrittage sous vide suivi par un pressage isostatique à chaud sous Ar ou dans une atmosphère composée de 20 % d'oxygène et 80 % d'argon à 60 MPa. Ils montrent que la transmittance sature pour une température de HIP de 1150°C. Le diamètre moyen des grains de cet échantillon (1150°C) est de 2 µm. Ils montrent par ailleurs que la transmittance aux courtes longueurs d'ondes (400 nm) augmente légèrement avec la déficience en PbO et qu'elle est inférieure pour les échantillons traités sous  $O_2$ .

### III- LA MISE EN FORME

#### III-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé et comparé différentes techniques de mise en forme :

- le coulage en moule de plâtre,
- le pressage uniaxial à froid,
- le pressage isostatique à froid.

Des moules en plâtre (coulage en moule poreux) et en silicone (pressage isostatique à froid) ont été fabriqués sur mesure par nos soins pour répondre aux dimensions exigées, pour la fabrication des cibles de diamètres différents. Les retraits (séchage, pressage, frittage) ont été pris en compte.

##### III-1-1 Le coulage en moule poreux

Dans le cas des oxydes dispersés dans l'eau, les charges de surface se manifestent par adsorption à la surface des grains de groupements hydroxyles OH. Nous déterminons donc le pH optimal de la barbotine permettant à celle-ci d'acquérir les meilleures caractéristiques. Pour les pH les plus acides, nous ajoutons HCl et pour les pH basiques  $\text{NH}_4\text{OH}$ . L'étude a été réalisée en milieu très dilué par électrophorèse, qui permet d'avoir accès à la dispersion.

Cette étude a été effectuée sur la poudre PLZT 9/65/35 (anciennes poudres) obtenue à partir des réactants existants au laboratoire au début de l'étude. Des analyses XPS ont aussi été effectuées pour vérifier que le milieu n'avait pas d'influence sur la composition.

Un dispersant est ajouté à la formulation de la barbotine de coulage afin d'obtenir une suspension stable avec une concentration en poudre céramique élevée qui permet ainsi de réduire le retrait et la fissuration au séchage.

Pour un maximum d'efficacité, il doit :

- assurer la couverture complète à la surface des particules pour éviter la floculation,
- permettre un accrochage fort en surface pour éviter la désorption lors d'un choc entre particules,
- être constitué de deux parties de telle façon que la première soit compatible avec l'environnement solvant et que la seconde permette l'accrochage à la surface des particules,
- avoir une épaisseur de couche adsorbée appropriée.

Les caractéristiques du polymère utilisé, le polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C) sont décrites en annexe IV. Comme nous l'avons vu, il se dissocie complètement à pH élevé. A faible valeur de pH, les chaînes peuvent procéder à la formation des liaisons hydrogène intramoléculaires par l'intermédiaire des groupements carboxyliques. Lorsque l'on élève le pH, l'ionisation des groupements provoque un changement de conformation du polymère par répulsion électrostatique entre les fonctions ionisées : l'extension de la chaîne est donc favorisée.

##### III-1-2 Pressage uniaxial à froid

Nous avons réalisé des pressages de poudres 2 PLZT 11 avant et après réaction dans des moules cylindriques en acier de diamètre 1 pouce ou 3 pouces. Nous avons effectué des pressages avec et sans liant-lubrifiant pour des pressions inférieures à 251,7 MPa (13 tonnes/pouce). Dans le cas de pressage avec liant, la poudre est mélangée avec 4 % de polyéthylène-glycole (PEG) dans l'eau, le tout est passé aux ultra-sons, puis séché en étuve à 60°C jusqu'au lendemain.

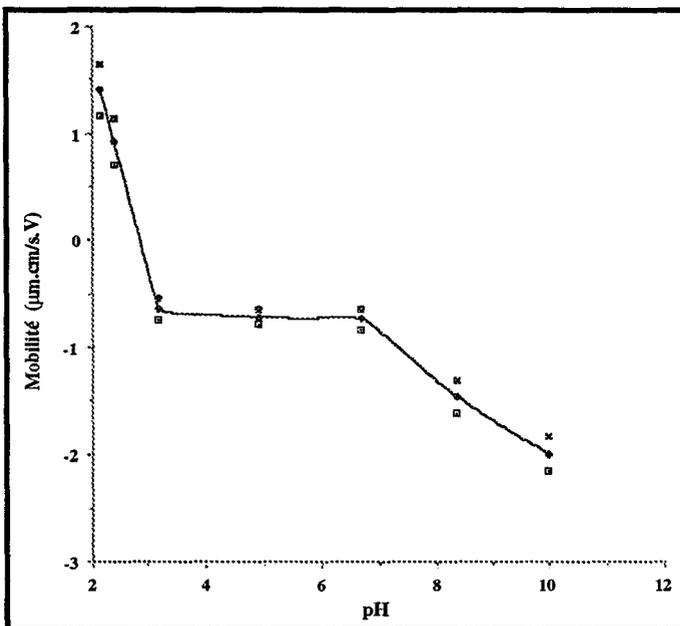
Une analyse thermogravimétrique du PEG est effectuée.

### III-1-3 Pressage isostatique à froid

La poudre est introduite dans un moule en silicone sur une vibreuse, pour permettre aux petites particules de remplir les interstices. Le moule étanche est comprimé isostatiquement par l'intermédiaire du liquide (huile ou eau). Les pressions appliquées sont 200 et 400 MPa, le temps de maintien est de 2 mn. Ce procédé permet l'obtention de compact, appelé cru, de densité relativement uniforme.

### III-2 RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures de mobilité électrophorétique  $U$  ont été effectuées sur le domaine des pH compris entre 2 et 11. La courbe  $U = f(\text{pH})$  obtenue est celle de la figure III.3. La mobilité est positive aux faibles pH et devient rapidement négative lorsque le pH augmente.



**Figure III.3**  
Mobilité électrophorétique en fonction  
du pH de la poudre PLZT 9/65/35

Compte tenu de la proportionnalité qui relie  $U$  et la valeur de la charge apparente de la particule, on peut conclure que les grains portent des charges positives aux pH inférieurs à 3, négatives aux pH supérieurs. La charge maximale en valeur absolue est atteinte pour les pH les plus basiques.

Par ailleurs les analyses XPS indiquent en milieu acide (HCl) une déficience en Pb, nous ne pouvons donc pas envisager de travailler dans ce milieu. Comme d'autre part le polyméthacrylate d'ammonium a une efficacité maximale pour des pH > 9, nous avons donc retenu le milieu fortement basique pour la préparation des barbotines.

Différents essais de coulage sont effectués avec les conditions suivantes :

- poudre : PLZT 9/65/35
- solvant :  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{pH} = 10,5$
- dispersant : Darvan C (polyméthacrylate d'ammonium)
- taux de matière sèche : 1 : 76,3 %    2 : 77,9 %    3 : 84,2 %    4 : 82,9 %  
   5 : 71,5 %    6 : 68,8 %    7 : 75 %

Ces suspensions sont désagglomérées par un traitement ultrasonore à l'aide d'une sonde reliée à un sonificateur de type "avantec" de puissance 600 Watts durant quelques minutes puis mélangées avec une pale tournant à 600 tours/mn pendant 15 mn. Les suspensions sont coulées dans les moules en plâtre et le séchage est effectué à température ambiante.

Les échantillons 1, 4, 5 et 7 sont fissurés après séchage. L'échantillon 2 a subi le traitement thermique suivant : montée à 500°C en 1°C/mn, palier de déliantage à 500°C pendant 1 heure, montée à 1250°C en 1°C/mn et maintient 4 heures, descente en 1°C/mn. L'échantillon est également fissuré.

La densité relative est mesurée sur une partie de l'échantillon non fissurée, par la méthode hydrostatique. Elle est de 95,3 %.

La même poudre est pressée isostatiquement à froid à 200 MPa et 400 MPa. La densité relative des échantillons crus est respectivement de 62,14 % et 67,51 %.

L'échantillon pressé à 400 MPa est fritté à 1250°C pendant 4 heures. La densité relative obtenue après frittage est de 95,36 %, résultat identique à celui obtenu par coulage en moule n°2.

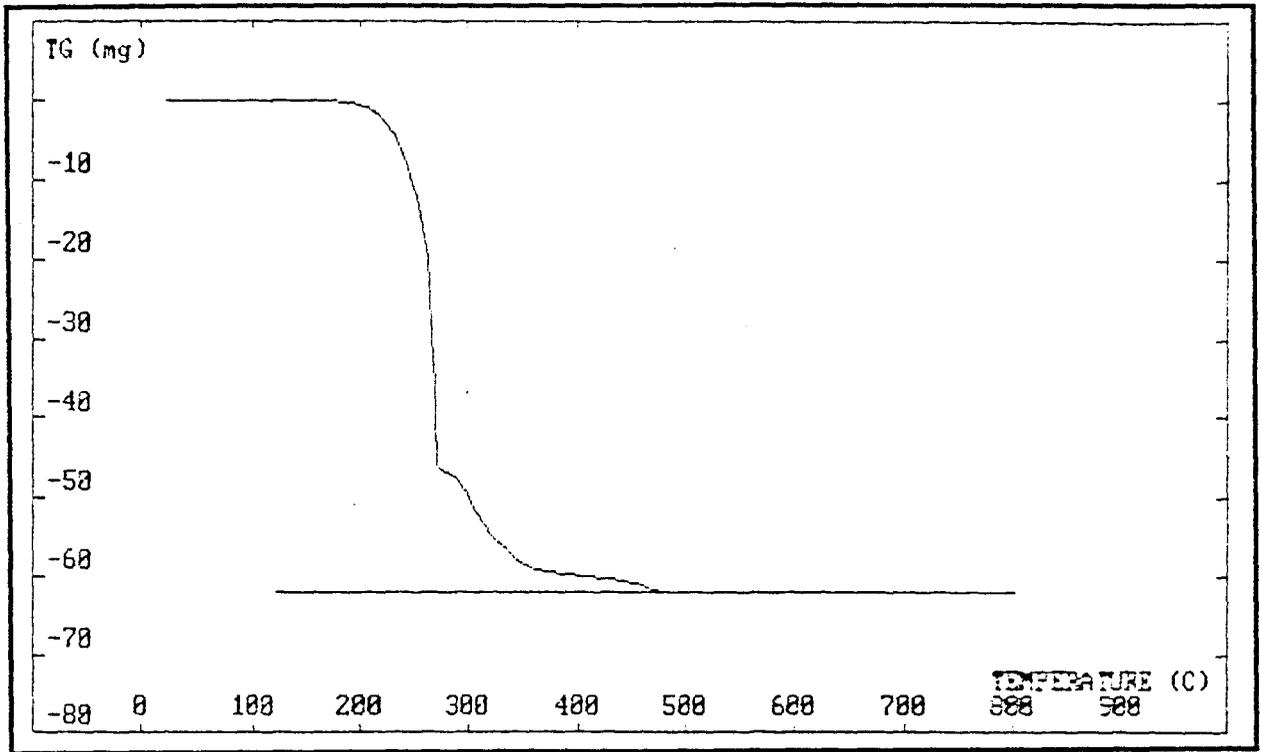
Nous voyons donc qu'il est difficile d'obtenir des pièces non fissurées par coulage en moule. Ceci peut être dû à la présence de défauts dans les moules en plâtre, ou à la vitesse de séchage trop élevée. Aussi, les deux techniques de mise en forme, coulage en moule et pressage isostatique à froid (400 MPa), donnent des résultats identiques après frittage.

Une constatation du même type a été faite par Bowen et al [83] qui n'ont pas observé de différence de comportement lors de la densification par HIP entre les échantillons de même matériau PZT préparés par des techniques de mise en forme différentes (pressage uniaxial, coulage en bande et extrusion). Mais pour des raisons d'opportunité, nous avons choisi pour notre part d'étudier le frittage sur des compacts obtenus par pressage isostatique à froid.

Des essais de pressage uniaxial à froid ont aussi été effectués dans le but de préparer des cibles de diamètres 1 pouce et 3 pouces de poudre 2 PLZT 11 avant et après réaction.

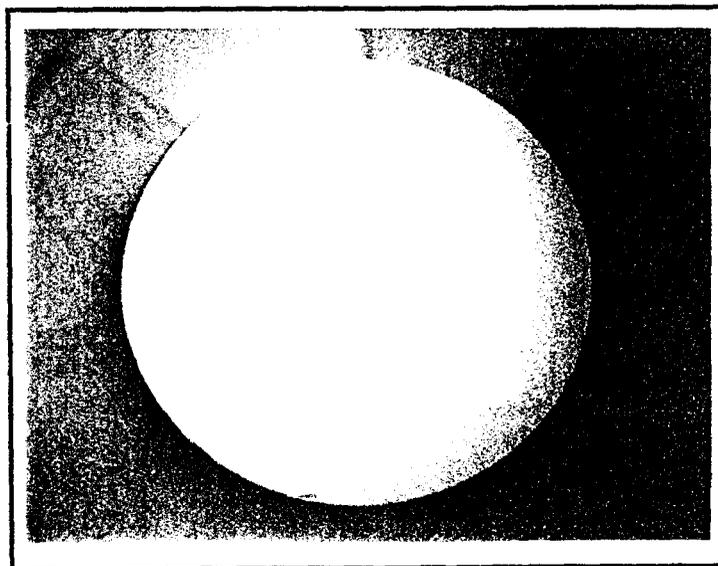
Pour les poudres constituées des mélanges d'oxydes avant réaction, le pressage à 116,2 MPa (6 tonnes pour une pièce d'1 pouce) donne des pièces non fissurées. Les mesures en porosimétrie à Hg indiquent une densité relative de 53,5 %. Les poudres 2 PLZT 11 ayant réagi sont pressées avec difficulté. L'ajout de 4 % de PEG facilite le pressage, mais des pressions inférieures à 6 tonnes pour les pièces de diamètre 1 pouce sont nécessaires. Pour des pressions supérieures, les échantillons n'ont pas de tenue mécanique.

L'analyse gravimétrique du PEG indique qu'un déliantage à 500°C est nécessaire (figure III.4). Celui-ci est effectué pendant 1 heure.



**Figure III.4**  
Analyse thermogravimétrique du PEG

La même pression : 116,2 MPa a été utilisée pour l'obtention de pièces de diamètre 3 pouces (figure III.5).



**Figure III.5**  
Poudre 2 PLZT 11 réagie pressée uniaxialement à froid (116,2 MPa)  
Pièce de diamètre 3 pouces

Les densités relatives de pièces pressées isostatiquement à froid (CIP) à 200 et 400 MPa et pressée uniaxialement (PUF) à 116,2 MPa à partir de poudre 2 PLZT 11 ayant réagi sont déterminées par porosimétrie Hg. Elles sont répertoriées dans le tableau III.5.

2 PLZT 11	Densité relative (%)
PUF 116,2 MPa	52,02
CIP 200 MPa	59,80
CIP 400 MPa	64,51

**Tableau III.5**  
Densités relatives - Echantillons 2 PLZT 11 crus

Les densités relatives augmentent avec la pression.

Pour le pressage isostatique les épaisseurs des crus sont nécessairement importantes. La géométrie des cibles (2 mm d'épaisseur) nécessite une découpe délicate. Il est donc plus judicieux de préparer les cibles de poudre non frittée par pressage uniaxial à froid.

#### IV- FRITTAGE SOUS AIR

Parmi les diverses méthodes de densification des PLZT, le frittage naturel sous air est la plus facile à mettre en oeuvre. Quelques essais ont d'abord été effectués sur les poudres PLZT et 2 PLZT 10 avant d'étudier plus précisément la densification de la poudre 2 PLZT 11.

##### IV-1 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "PLZT"

###### IV-1-1 Partie expérimentale

Des essais sont effectués sur la poudre PLZT 9/65/35 obtenue à partir des réactants existants au laboratoire au début de l'étude.

Leur but est de vérifier si des frittages sous air de longues durées nous permettent d'obtenir des matériaux transparents. Nous avons en outre étudié l'influence d'un excès de 4 % de PbO (frittage en phase liquide), ainsi que l'effet d'un broyage par attrition de courte durée (30 mn).

Les poudres de départ ont été mélangées dans l'éthanol au planétaire durant 4 heures. Après séchage, la poudre est tamisée à 710  $\mu\text{m}$ , puis traitée à 950°C pendant 10 heures. La poudre traitée est broyée au pilon dans un mortier et à nouveau tamisée. Le broyage par attrition est effectué dans l'eau avec des billes de zircone. Cette poudre est séchée et tamisée. Les différentes poudres sont ensuite pressées isostatiquement à froid à 400 MPa ou 200 MPa.

Pour le frittage, les crus sont placés dans des creusets en alumine avec la poudre PLZT comme poudre d'enrobage, et portés à 1250°C, pendant 33 heures. La vitesse de montée en température est de 300°C/heure. Certains échantillons sont frittés à la même température avec des durées allant de 4 heures à 40 heures.

La finesse des poudres est déterminée par analyse granulométrique. Leur morphologie est observée au microscope électronique à balayage, ainsi que les divers échantillons frittés après polissage au micron et attaque à l'acide fluorosilicique. Les densités relatives des échantillons frittés et les divers taux de porosité sont déterminés par porosimétrie mercure.

#### IV-1-2 Résultats et discussion

Les résultats des analyses granulométriques des poudres sont indiqués sur la figure III.6.

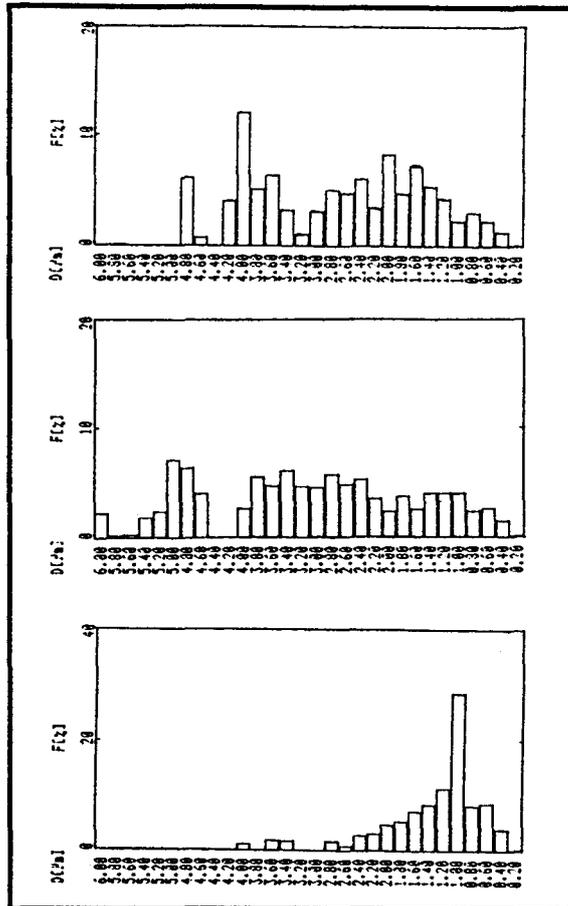
Les poudres PLZT 9/65/35 et PLZT 9/65/35 + 4 % PbO traitées à 950°C/10 h sont constituées d'agglomérats et leur répartition granulométrique est large (figure III.6). La poudre broyée par attrition est plus fine et la répartition est plus étroite.

Les caractéristiques des échantillons frittés à 1250°C pendant 33 heures sont résumées dans le tableau III.6.

(A)  
 $D_{50} = 2,5 \mu\text{m}$   
 [0-5]

(B)  
 $D_{50} = 2,9 \mu\text{m}$   
 [0-6]

(C)  
 $D_{50} = 1 \mu\text{m}$   
 [0-3]



**Figure III.6**

Répartitions granulométriques des poudres

(A) PLZT 9/65/35 traitée à 950°C/10 h ; (B) PLZT 9/65/35 + 4 % PbO traitée à 950°C/10 h ;

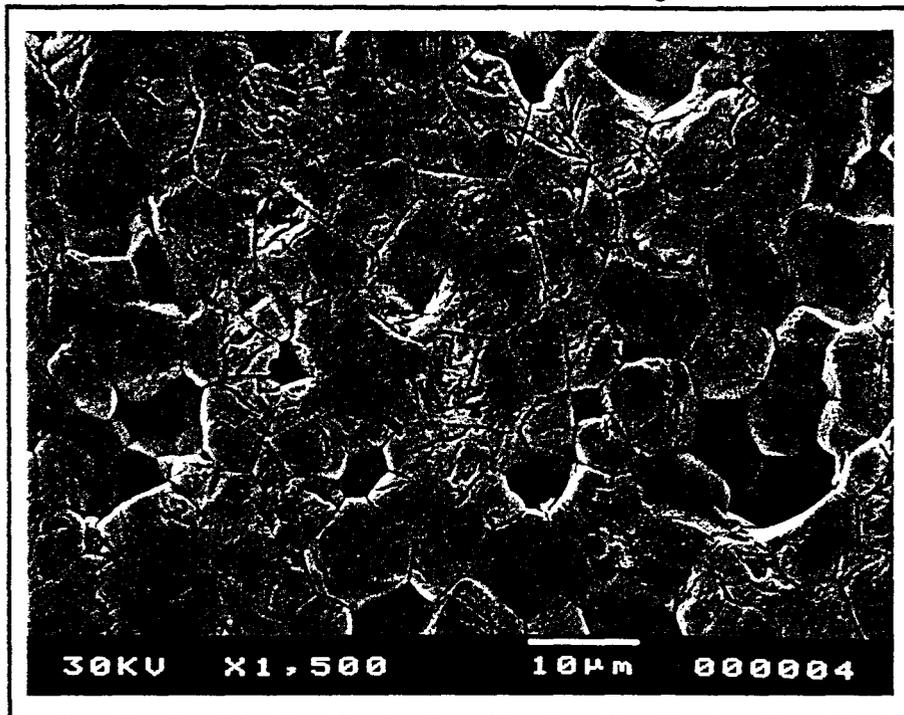
(C) PLZT 9/65/35 traitée à 950°C/10 h et broyée par attrition 30 mn dans l'eau

Poudres	Diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ )	Observations
PLZT CIP 200 MPa	12,2	Poreuse
PLZT CIP 400 MPa	12,2	Moyennement poreuse Présence de grosses porosités
PLZT + 4 % PbO CIP 400 MPa	13,2	Beaucoup de porosité mais pas très grosses
PLZT Attritor 30 mn CIP 400 MPa	9,3	Très grosses porosités

**Tableau III.6**

PLZT 9/65/35 frittées à 1250°C/33 h sous air

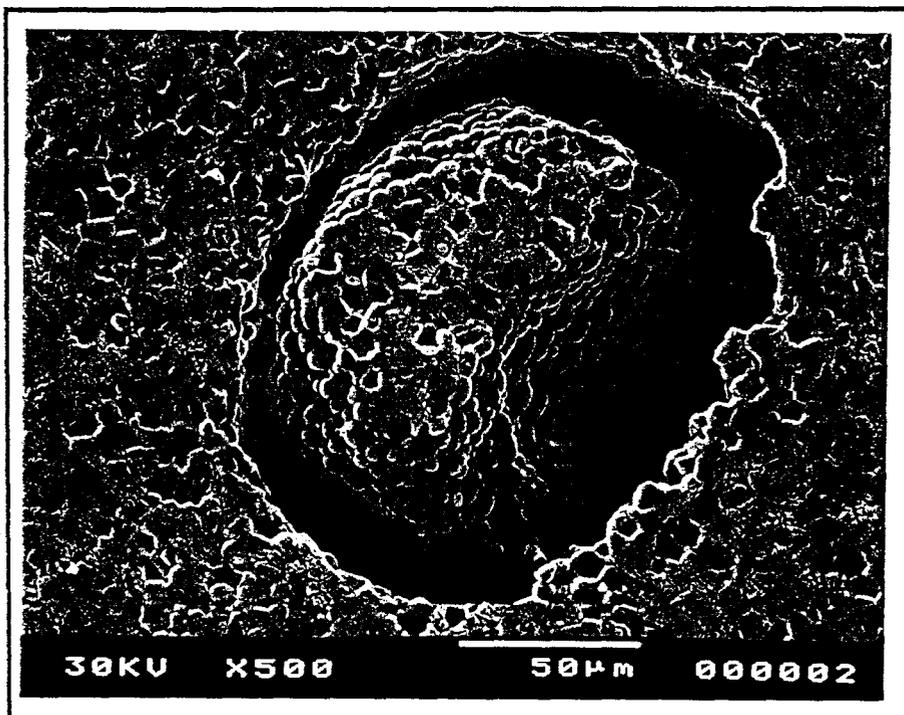
Les microstructures de ces échantillons sont uniformes (figure III.7).



**Figure III.7**

PLZT 9/65/35 réagie 950°C/10 h  
CIP 200 MPa frittée sous air 1250°C/33 h (x 1500)

On remarque la présence de très grosses porosités sur les échantillons dont la poudre est broyée par attrition 30 mn (figure III.8). Ceci peut être causé par la pollution par les pâles de l'attritor (produit polycarboné qui est éliminé lors du frittage).



**Figure III.8**

PLZT 9/65/35 réagie 950°C/10 h broyée par attrition 30 mn dans l'eau  
CIP 400 MPa frittée sous air 1250°C/33 h (x 500)

Les densités relatives des divers échantillons frittés à 1250°C pendant 33 heures (figure III.9) montrent que la poudre non broyée, sans excès de PbO et pressée isostatiquement à froid à 400 MPa donne les meilleurs résultats.

Contrairement à notre attente, le frittage en phase liquide (présence d'un excès de PbO) donne une densité relative inférieure. Nous vérifions ainsi que la pression utilisée pour le pressage isostatique à froid a une influence non négligeable.

La PLZT 9/65/35 pressée isostatiquement à froid à 400 MPa est aussi frittée à 1250°C durant 4 heures et 40 heures.

Nous observons que l'échantillon fritté durant 33 heures donne le meilleur résultat. Pour des durées de frittage plus importantes, on recrée de la porosité et le plomb se vaporise certainement.

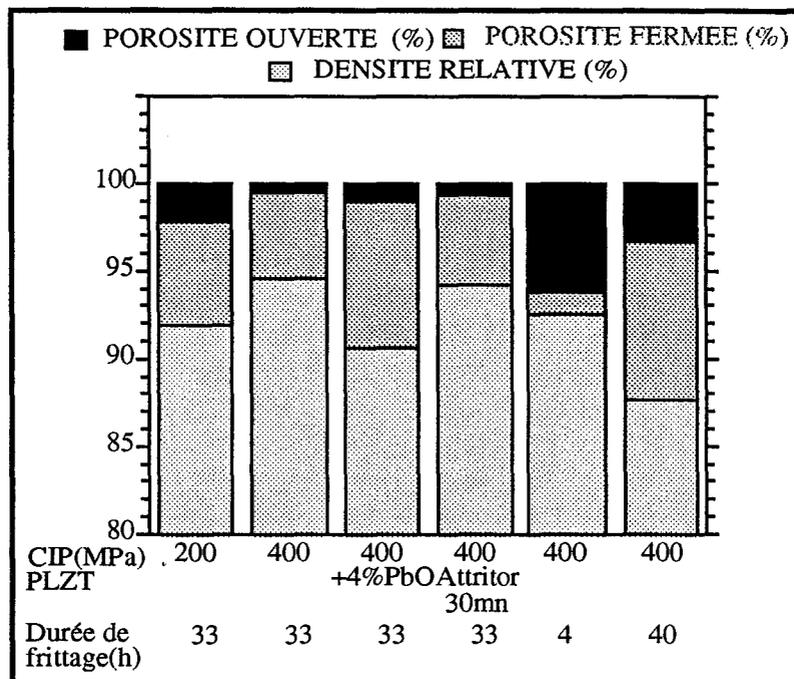


Figure III.9

Résultats de porosimétrie des échantillons PLZT 9/65/35 frittés à 1250°C sous air

Nous concluons d'après ces premiers résultats qu'un frittage sous air, même pendant une durée importante, ne permet pas d'obtenir la densité théorique. Le gaz piégé dans les porosités fermées n'est pas éliminé, même en présence d'une phase liquide. Aussi ces traitements de longue durée favorisent un grossissement des grains (taille > 12 µm).

Par ailleurs, les mauvais résultats obtenus avec la poudre broyée par attrition feront l'objet d'une étude ultérieure.

#### IV-2 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "2 PLZT 10"

##### IV-2-1 Partie expérimentale

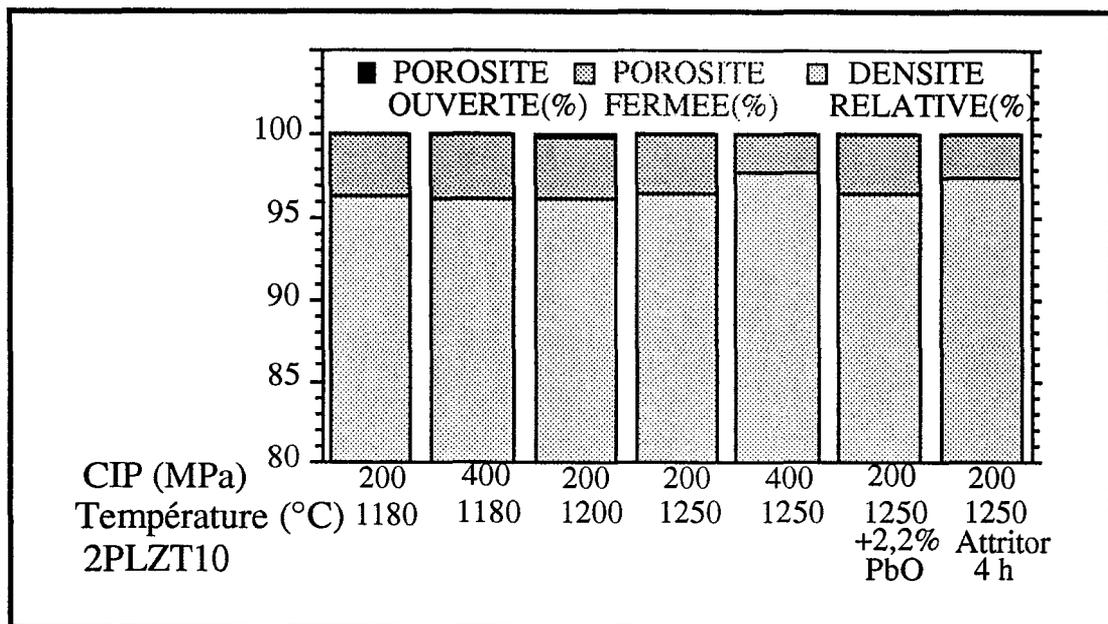
De même que pour la poudre PLZT 9/65/35, différents essais sont effectués, ceci dans le but de déterminer l'influence de paramètres tels que :

- la pression utilisée lors du pressage isostatique,
- la température,
- l'ajout d'un excès de PbO,
- le broyage par attrition,
- la poudre d'enrobage.

Après frittage, les échantillons sont caractérisés par porosimétrie mercure.

#### IV-2-2 Résultats et discussion

Les résultats sont regroupés sur la figure III.10.



**Figure III.10**

Densités des échantillons 2 PLZT 10 frittés sous air

Nous constatons que la densité relative augmente avec la température, ainsi qu'avec la pression utilisée pour le pressage isostatique à froid. Par contre l'ajout d'un excès de PbO n'améliore pas la densité.

Un broyage par attrition améliore légèrement la densité, contrairement à l'essai effectué sur la poudre PLZT 9/65/35, dans ce cas, le produit polycarboné des pâtes est éliminé par flottation. Les durées de broyage sont différentes (4 heures pour la poudre 2 PLZT 10 ; 30 mn pour la poudre PLZT 9/65/35). Une étude plus détaillée de l'influence du broyage sur la densité finale après frittage est nécessaire. Elle sera effectuée sur la poudre 2 PLZT 11 lors du frittage sous vide.

La poudre d'enrobage  $PbZrO_3$  (PZ) est remplacée par un mélange de  $PbZrO_3 + 10\% PbO_2$ .

L'échantillon fritté 4 heures à 1250°C est fissuré en surface. Nous optons désormais pour la poudre d'enrobage  $PbZrO_3$ . Cet effet est vraisemblablement dû à la dissociation de  $PbO_2$  à haute température. Le PbO liquide en grande quantité en surface de l'échantillon est à l'origine de ces fissures.

## IV-3 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "2 PLZT 11"

### IV-3-1 Partie expérimentale

La poudre 2 PLZT 11 a été retenue lors de l'étude de la synthèse de PLZT, pour sa composition la plus proche de la composition théorique. Nous avons constaté, après quelques essais préliminaires, l'impossibilité d'obtenir la densité théorique par frittage sous air.

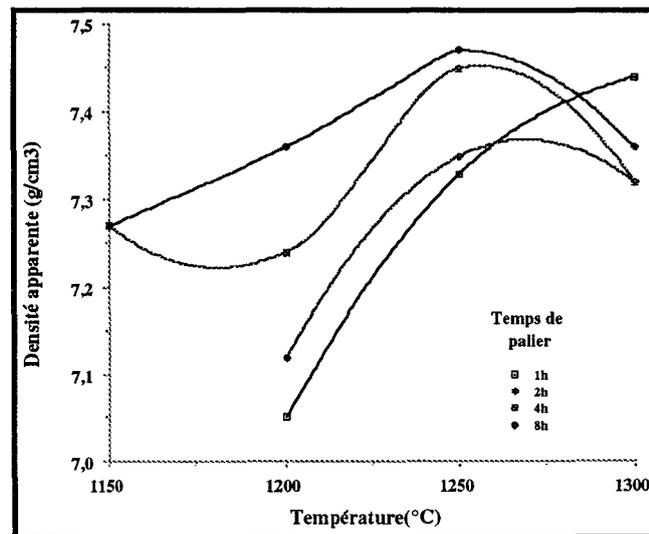
Nous étudions le frittage sous air de la poudre 2 PLZT 11 pressée isostatiquement à froid à 200 MPa, dans le but de préparer des cibles PLZT de densité supérieure à 95 % de la densité théorique, avec un diamètre moyen de grain à 3  $\mu\text{m}$  et de composition stoechiométrique.

Nous avons montré, lors des essais précédents, que le pressage isostatique à froid à 400 MPa donne les meilleurs résultats de densité après frittage. Cependant, vues les dimensions des cibles, une presse de plus grande dimension, mais limitée à 200 MPa est utilisée.

La poudre 2 PLZT 11 pressée à 200 MPa est donc frittée à des températures comprises entre 1150°C et 1300°C avec des durées de palier variant de 1 heure à 8 heures. La vitesse de montée et de descente en température est de 300°C/heure. Après frittage dans la poudre d'enrobage  $\text{PbZrO}_3$ , les caractéristiques suivantes sont relevées : densités, diamètres moyens des grains et compositions.

### IV-3-2 Résultats et discussion

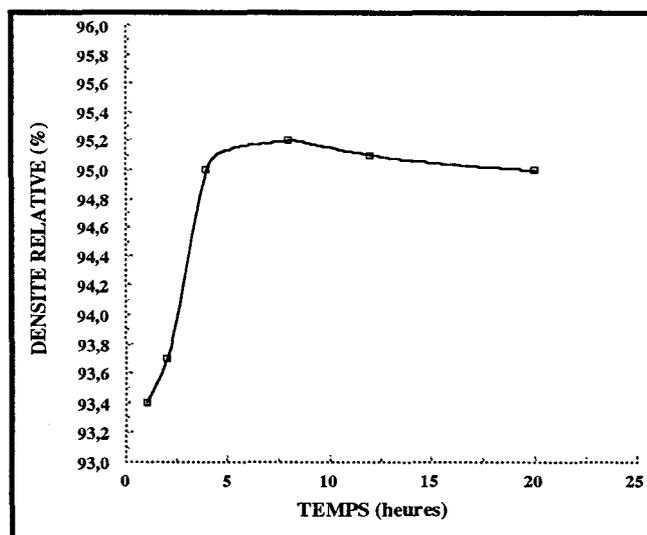
Les densités apparentes des échantillons pressés à 200 MPa sont reportées en fonction de la température de frittage sur la figure III.11. Pour les durées supérieures à 1 heure, les densités augmentent jusque 1250°C, puis diminuent. Les densités maximales sont obtenues pour la température de 1250°C et des durées de 4 et 8 heures. Pour une température supérieure, le phénomène de "recristallisation" apparaît. Il se produit une croissance des gros grains aux dépens de leurs voisins plus petits et apparition de gros pores.



**Figure III.11**

Frittage sous air - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa  
Densité apparente en fonction de la température de frittage  
pour des durées de palier différentes

Le densité relative est exprimée en fonction de la durée de frittage pour la température de 1250°C (figure III.12). Le maximum de densité est relevé pour une durée de 8 heures. Au delà, l'apparition d'une nouvelle porosité et une perte en Pb sont responsables de la légère décroissance.



**Figure III.12**

Frittage sous air - 1250°C - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa  
Densité relative en fonction du temps

Les diamètres moyens des grains sont reportés en fonction de la durée de frittage sur la figure III.13. Le logarithme du diamètre moyen des grains ( $\log D$ ) est aussi exprimé en fonction du logarithme du temps sur la figure III.14. Les équations des droites de régression linéaire, ainsi que les coefficients de corrélation ( $R$ ) sont reportés pour chaque température. Les coefficients de corrélation sont proches de 1 dans tous les cas.

La taille de grain varie selon une équation de croissance normale du type :

$$D^n = Kt$$

où  $D$  est la taille moyenne des grains,  
 $t$  le temps de frittage,  
 $n$  et  $K$  sont des constantes.

Température (°C)	$n$
1150	3,24
1200	2,59
1250	2,58
1300	3,43

**Tableau III.7**

Valeurs de  $n$  pour diverses températures

La valeur de  $n$  à 1200°C (tableau III.7) est identique à celle obtenue par G. Snow [64] pour le frittage sous atmosphère à 1200°C d'une poudre PLZT 9/65/35 préparée par coprécipitation.

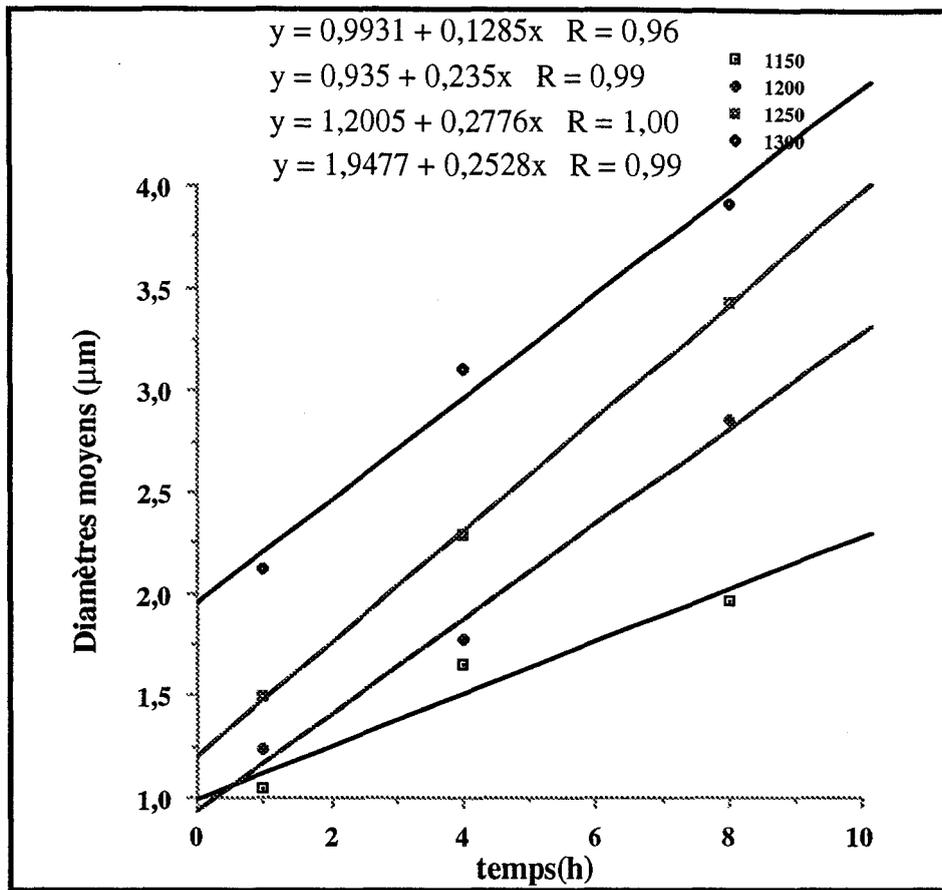


Figure III.13

Frittage sous air - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Diamètre moyen en fonction du temps

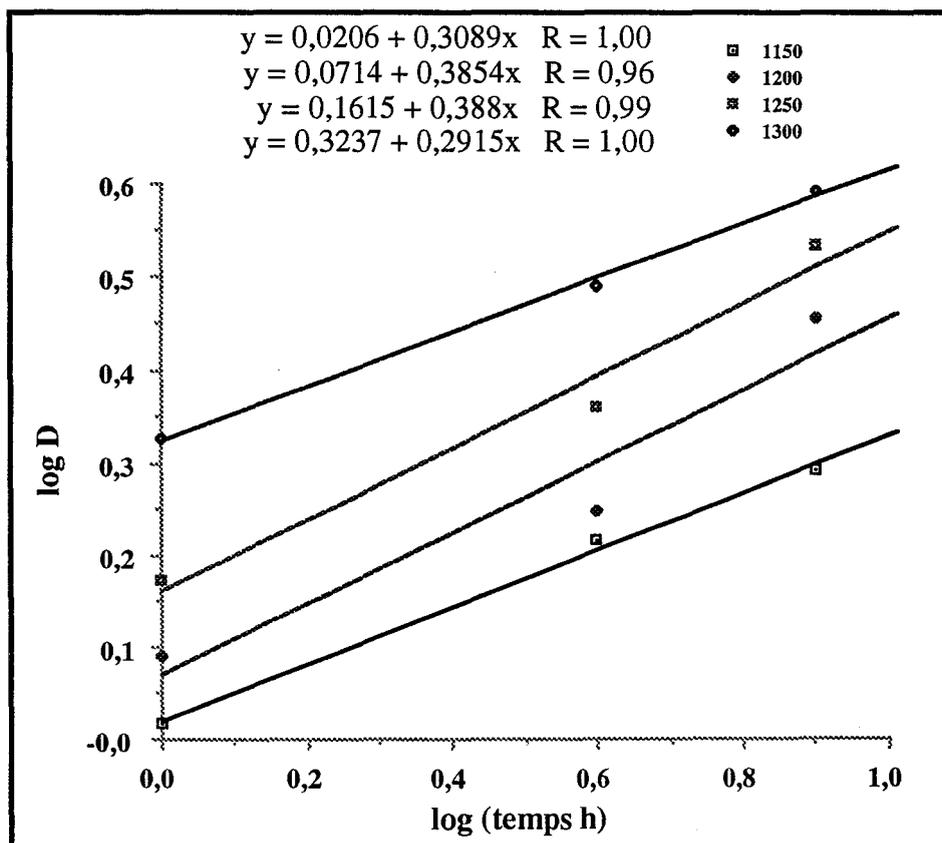
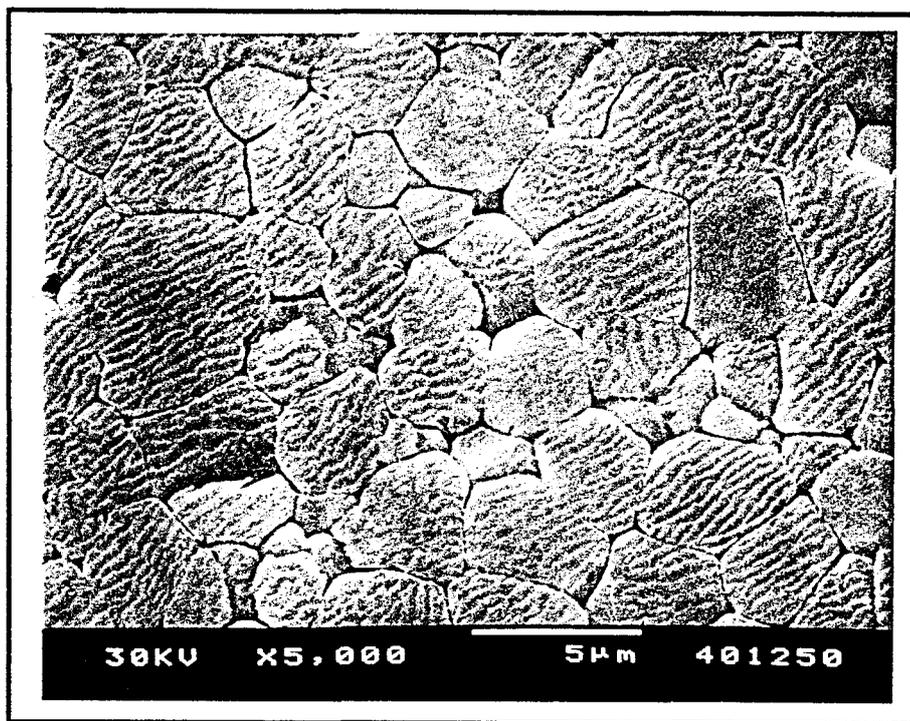


Figure III.14

Frittage sous air - 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Log (diamètre moyen) en fonction du Log (temps)

La microstructure de la poudre 2 PLZT 11 pressée isostatiquement à froid à 200 MPa et frittée à 1250°C/4 h est présentée sur la figure III.15.



**Figure III.15**  
Microstructure de la poudre 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa  
frittée sous air 1250°C/4 h

Les compositions après frittage sont analysées par ICP-OES et les résultats sont reportés dans les tableaux III.8 à III.11. On observe une diminution de la teneur en Pb notamment pour les échantillons frittés durant 8 heures au-dessus de 1200°C.

% en masse / Température (°C)	Pb %	La %	Zr %	Ti %
	58,30 (th)	3,87 (th)	17,93 (th)	5,06 (th)
1150	55,91	3,74	17,45	5,04
		3,73	17,47	5,05
1200	56,99	3,87	17,71	5,03
	57,79	3,88	17,66	5,08
1250	56,80	3,63	17,66	4,86
	57,69	3,70	18,33	5,02
1300	59,38	3,78	18,35	4,96
	58,68	3,80	18,42	4,87

**Tableau III.8**  
Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa frittés 1 heure sous air

% en masse / Température (°C)	Pb %	La %	Zr %	Ti %
	<b>58,30 (th)</b>	<b>3,87 (th)</b>	<b>17,93 (th)</b>	<b>5,06 (th)</b>
1150	58,80	3,73	18,31	5,46
	57,93	3,66	18,19	4,92
1200	58,60	3,81	18,32	4,98
	58,71	3,80	18,34	4,97
1250	58,37	3,85	18,28	5,00
	57,90	3,82	18,41	4,95
1300	57,89	3,79	18,37	4,92
	58,02	3,84	18,36	4,93

**Tableau III.9**

Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa frittés 2 heures sous air

% en masse / Température (°C)	Pb %	La %	Zr %	Ti %
	<b>58,30 (th)</b>	<b>3,87 (th)</b>	<b>17,93 (th)</b>	<b>5,06 (th)</b>
1150	58,11	3,92	17,87	5,07
		3,97	18,02	5,12
1200	57,99	3,85	17,98	5,11
	56,86	3,79	17,82	5,05
1250	58,48	4,02	18,23	4,94
	58,46	4,01	17,54	4,90
1300	58,00	3,79	18,30	4,87
		3,85	18,43	4,93

**Tableau III.10**

Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa frittés 4 heures sous air

% en masse / Température (°C)	Pb %	La %	Zr %	Ti %
	<b>58,30 (th)</b>	<b>3,87 (th)</b>	<b>17,93 (th)</b>	<b>5,06 (th)</b>
1150	57,95	3,79	18,07	5,08
	58,21	3,78	17,86	5,10
1200	57,57	3,81	17,87	5,08
		3,81	17,82	5,02
1250	57,81	3,80	18,39	5,01
		3,78	18,27	4,93
1300	57,32	3,78	18,91	4,92
		3,68	18,37	4,80

**Tableau III.11**

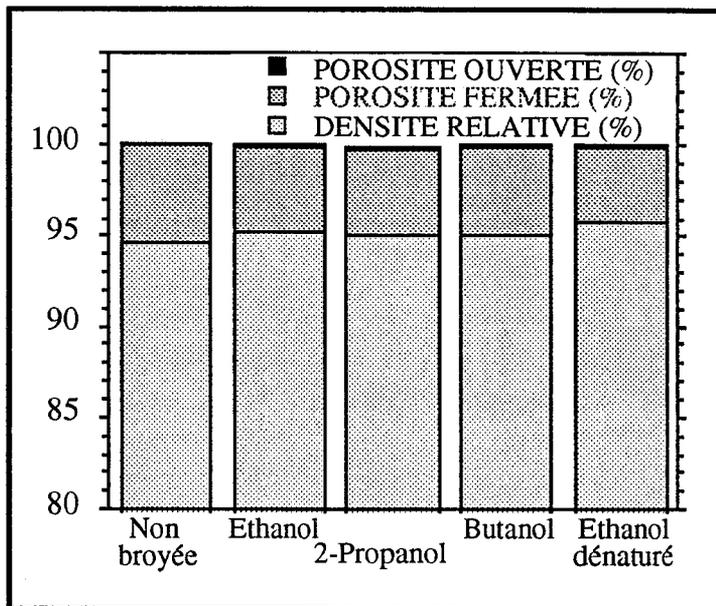
Analyses ICP-OES des échantillons 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa frittés 8 heures sous air

Le traitement thermique (1250°C/4 heures) est donc retenu pour l'obtention des cibles de densité supérieure à 95 % de la densité théorique, avec une taille de grain inférieure à 3 µm et la composition désirée.

#### IV-4 FRITTAGE SOUS AIR DE LA POUDRE "2 PLZT 11" BROYEE DANS DIVERS ALCOOLS

Afin de déterminer l'influence du broyage planétaire de la poudre dans divers alcools, les poudres "2 PLZT 11" broyées au planétaire sont pressées isostatiquement à froid à 370 MPa et frittées sous air à 1250°C pendant 4 heures.

Les poudres ont été caractérisées précédemment (tableau II.31 et II.32). Les densités mesurées par la méthode hydrostatique sont reportées sur la figure III.16.



**Figure III.16**

Densités et taux de porosité des poudres "2 PLZT 11" pressées à 370 MPa et frittées sous air à 1250°C/4 h

Les résultats sont pratiquement identiques quelque soit l'alcool utilisé pour le broyage planétaire.

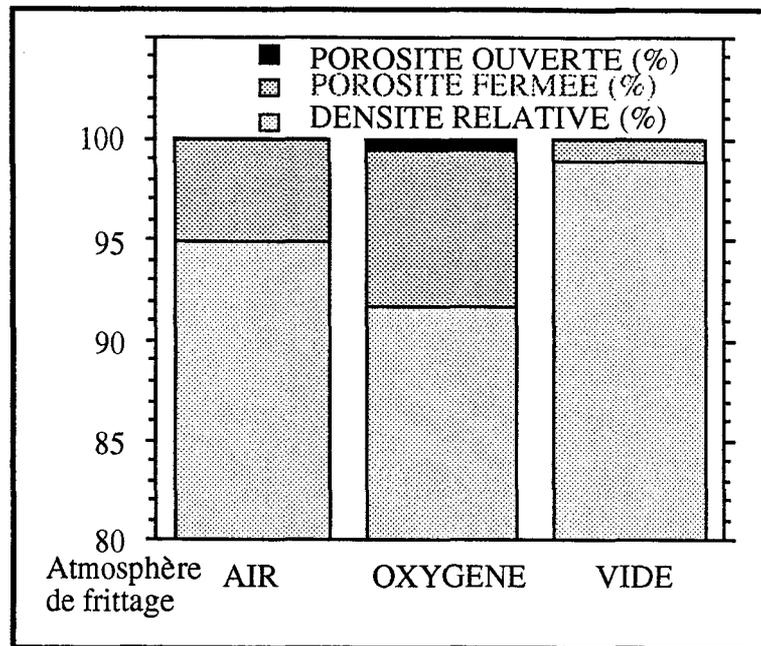
## V- COMPARAISON DE DIVERSES ATMOSPHERES POUR LE FRITTAGE NATUREL

### V-1 PARTIE EXPERIMENTALE

Les poudres 2 PLZT 11 pressées isostatiquement à froid à 200 MPa sont frittées 4 heures à 1250°C sous air, sous oxygène et sous vide ( $\approx 1$  mmHg). Les densités des échantillons frittés sont déterminées par la méthode hydrostatique. Les compositions sont analysées par ICP-OES.

### V-2 RESULTATS ET DISCUSSION

Les densités apparentes et relatives, ainsi que les taux de porosités des échantillons frittés sous diverses atmosphères sont reportés sur la figure III.17.



**Figure III.17**

Densités et taux de porosité des échantillons de poudre 2 PLZT 11, CIP 200 MPa, frittés à 1250°C/4 heures

Les résultats obtenus pour le frittage sous oxygène ne correspondent pas à notre attente. Cet essai n'ayant pas été effectué par nous-même, nous pensons que la température réelle du frittage est inférieure à 1250°C, car l'observation par microscopie électronique à balayage nous indique une taille moyenne de grain petite (1,7 µm) (figure III.18), en comparaison aux échantillons frittés sous air (2,4 µm) (figure III.15) et sous vide (2,8 µm) (figure III.19).

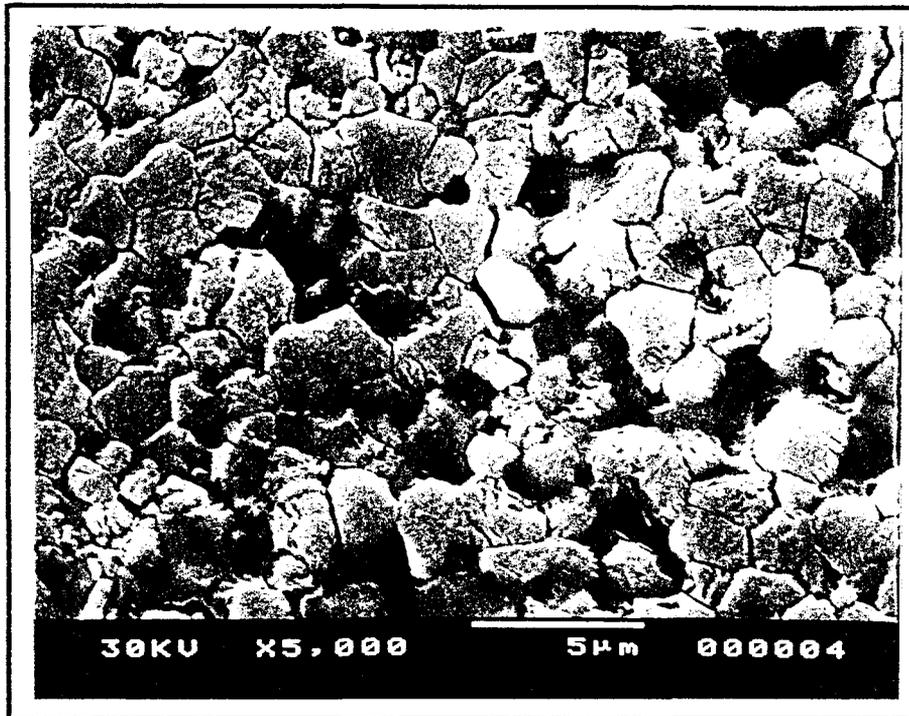
Le frittage sous vide améliore nettement la densification. Nous décidons de développer cette méthode.

Les analyses ICP-OES sont reportées dans le tableau III.12 : nous constatons une légère perte de Pb dans les échantillons frittés sous vide.

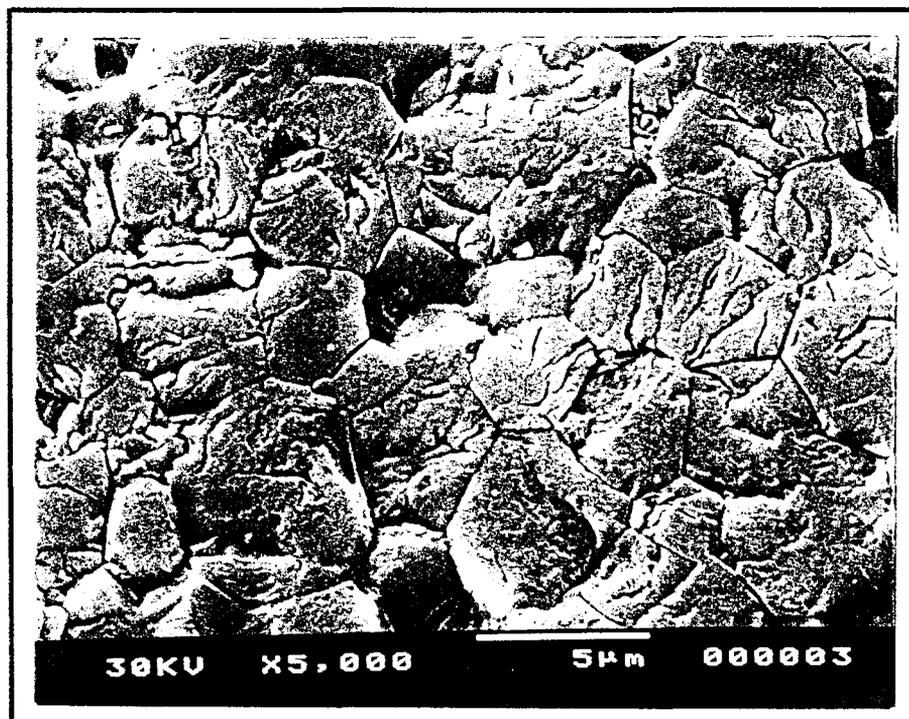
Atmosphère	Pb %	La %	Zr %	Ti %
Théorique	58,30	3,87	17,93	5,06
Air	58,48	4,02	18,23	4,94
	58,46	4,01	17,54	4,90
Oxygène	59,33	3,75	18,46	4,78
	59,10	3,71	18,56	4,91
Vide	57,52	4,08	18,34	4,78
	57,54	4,13	18,47	4,98

**Tableau III.12**

Analyses ICP-OES des échantillons de poudre 2 PLZT 11, CIP 200 MPa, frittés à 1250°C/4 heures



**Figure III.18**  
Microstructure de la poudre 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa  
frittée sous O<sub>2</sub> 1250°C/4 h



**Figure III.19**  
Microstructure de la poudre 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa  
frittée sous vide 1250°C/4 h

## VI- FRITTAGE SOUS VIDE

Nous rappelons que les principaux objectifs de cette étude sont l'élaboration de cibles à microstructure contrôlée et l'obtention de matériaux transparents.

Le frittage sous air nous a permis d'atteindre le premier objectif. Nous développons dorénavant une étude du frittage sous vide pour répondre au deuxième objectif, mais aussi dans le but de préparer des cibles complètement denses.

### VI-1 ESSAIS DANS UN FOUR ADAMEL

La poudre 2 PLZT 11 est pressée isostatiquement à froid (400 MPa) en échantillons crus de forme parallélépipédique ou cylindrique de petites dimensions pour répondre à la faible capacité volumique du four utilisé. Les différents traitements thermiques et les caractéristiques obtenues sont répertoriées dans le tableau III.13.

La variation des paramètres temps et température, ainsi qu'une consolidation par préfrittage 1 heure sous oxygène, n'a pas permis l'obtention d'échantillons translucides non fissurés. La taille du four impose de très petites dimensions pour les échantillons, et rend impossible l'utilisation de poudre d'enrobage. Ceci semble favoriser la croissance d'une croûte poreuse épaisse par rapport à la taille de l'échantillon. Des coefficients de dilatation différents entre le coeur de l'échantillon et la croûte (compositions différentes) sont à l'origine de tensions de contrainte qui favorisent la fissuration. On observe sur un échantillon fritté sous vide à 1180°C pendant 12 heures (figure III.20) une croûte épaisse ( $\approx 900 \mu\text{m}$ ) ainsi que la présence de fissures importantes.

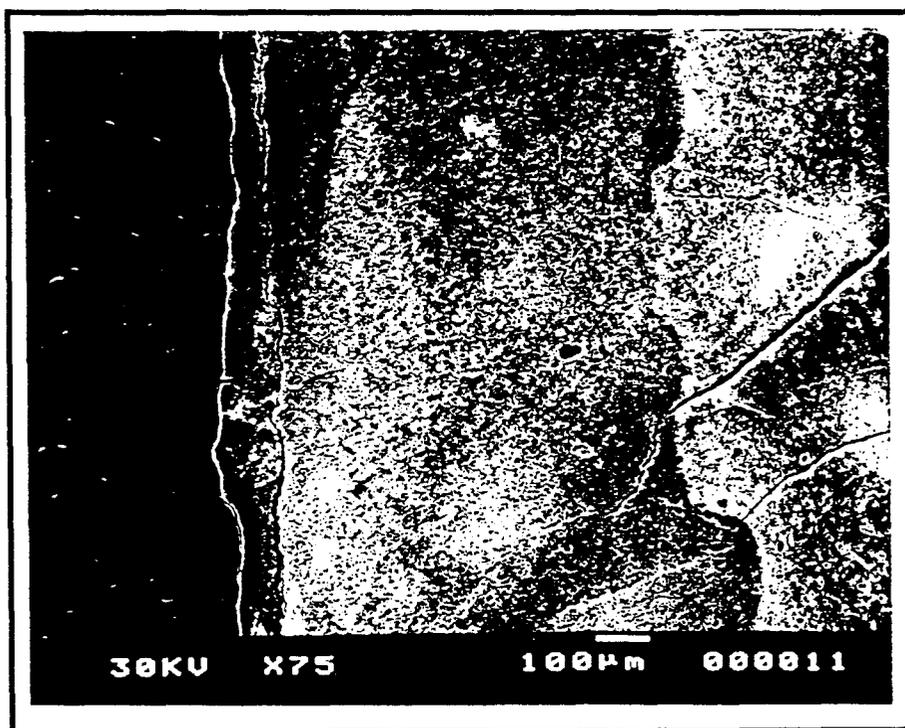
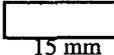


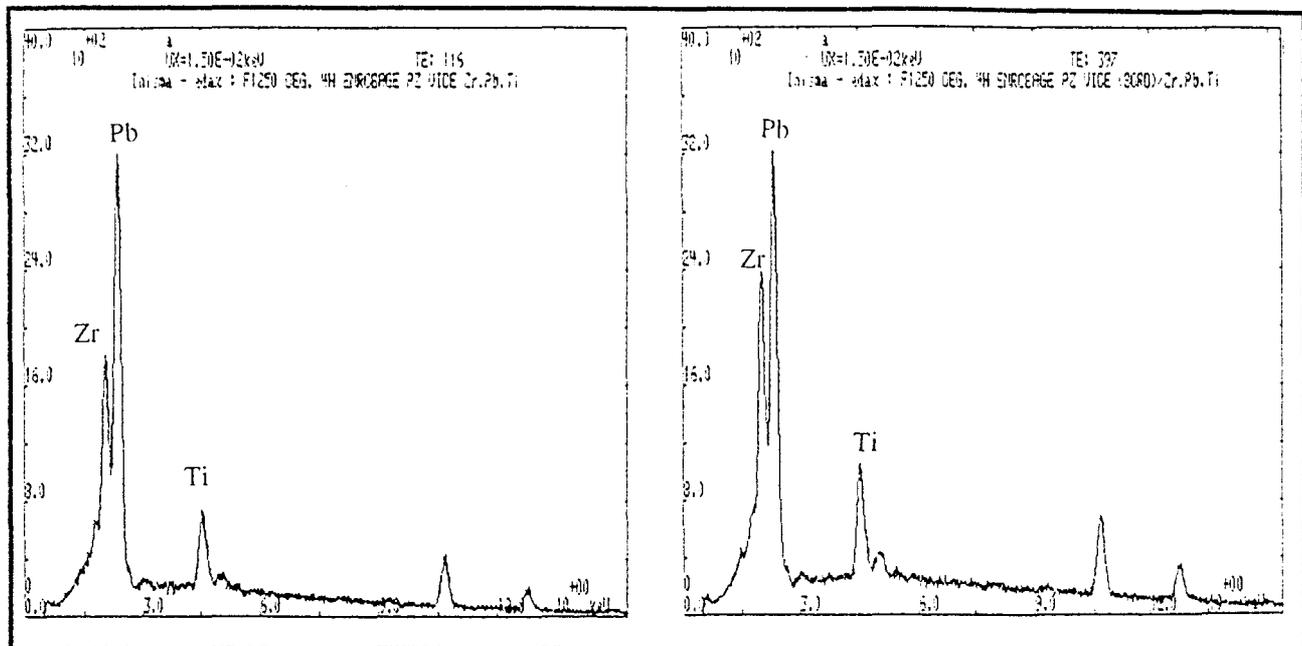
Figure III.20

2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide 1180°C/12 h dans le four Adamel

Echantillon	Température	Temps de palier	Temps de montée et de descente	Caractéristiques
2 PLZT 11 CIP 400 MPa  5 mm 15 mm	1250°C	4 h	240 mn	Fissuré Translucide
2 PLZT 11 CIP 400 MPa + enrobage PZ CIP 1000 bars 	1180°C	4 h	240 mn	Fissuré Translucide Enrobage fissuré
2 PLZT 11 CIP 400 MPa 	1180°C	12 h	240 mn	Fissuré - Translucide
	1180°C	16 h	240 mn	Fissuré - Translucide
2 PLZT 11 CIP 400 MPa Ø 6 mm 	1150°C	12 h	240 mn	Non fissuré Peu translucide
2 PLZT 11 CIP 400 MPa 	1150°C	16 h	480 mn	Fissuré Translucide
2 PLZT 11 CIP 400 MPa préfrittée 1100°C/1h sous O <sub>2</sub> 	1150°C	16 h	480 mn	Non fissuré Légèrement translucide
2 PLZT 11 CIP 400 MPa préfrittée 1100°C/1h sous O <sub>2</sub> 	1150°C	16 h	480 mn	Fissuré Légèrement translucide
2 PLZT 11 broyée 4 h éthanol CIP 400 MPa préfrittée 1100°/1h sous O <sub>2</sub> 	1150°C	16 h	480 mn	Fissuré Légèrement translucide
2 PLZT 11 CIP 400 MPa préfrittée 1100°/1h sous O <sub>2</sub> 	1150°C	2 h	240 mn	Non fissuré au coeur mais fissuré sur les bords Légèrement translucide
2 PLZT 11 broyée 4 h éthanol CIP 400 MPa préfrittée 1100°/1h sous O <sub>2</sub> 	1180°C	2 h	240 mn	Fissuré Légèrement translucide
2 PLZT 11 broyée 4 h éthanol CIP 400 MPa préfrittée 1100°/1h sous O <sub>2</sub> 	1100°C	2 h	240 mn	Non fissuré Légèrement translucide

**Tableau III.13**

2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittées sous vide (1 mmHg) dans le four ADAMEL



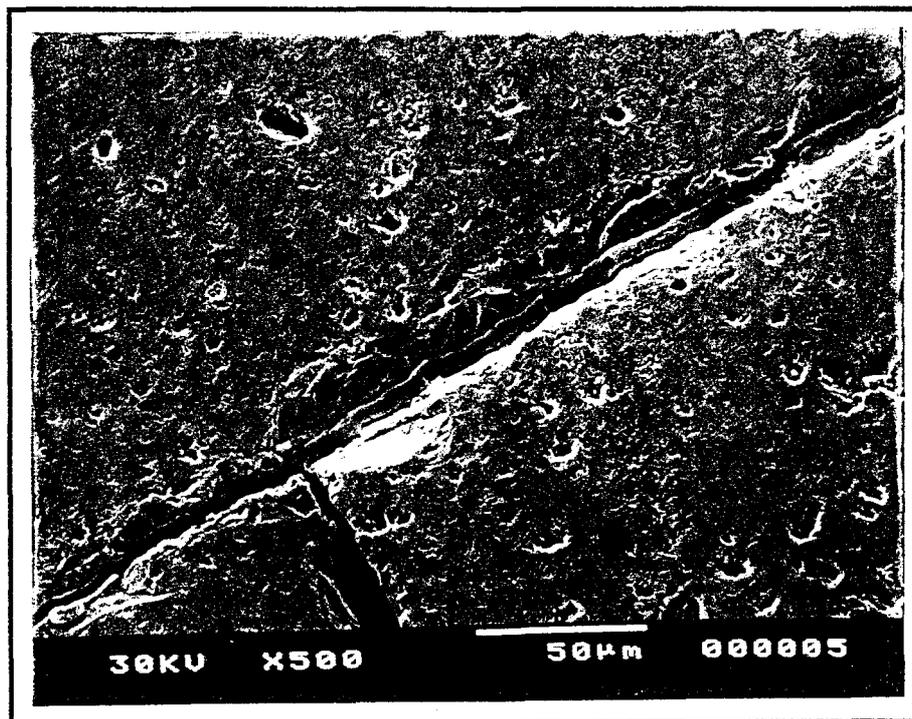
(a)

(b)

**Figure III.23**

Spectres EDX de l'échantillon 2 PLZT 11 - CIP 400 MPa fritté sous vide 1250°C/4 heures  
 (a) centre de l'échantillon ; (b) bord de l'échantillon

Lors d'une observation par microscopie électronique à balayage, il semble que les fissures contiennent une phase vitreuse peut être plus riche en Pb (figure III.24).



**Figure III.24**

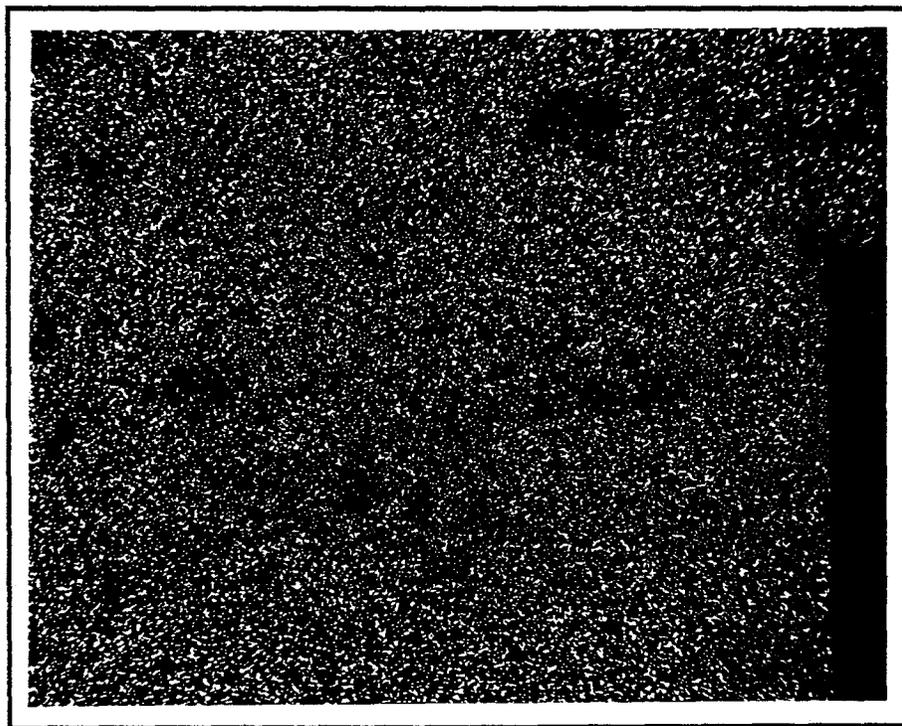
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa  
 frittés sous vide (1 mmHg) 1180°C/16 h - fissure

Cependant la cartographie X de plusieurs éléments autour d'une fissure nous indique qu'il ne se trouve pas davantage de Pb autour de la fissure (figures III.25 et III.26).



**Figure III.25**

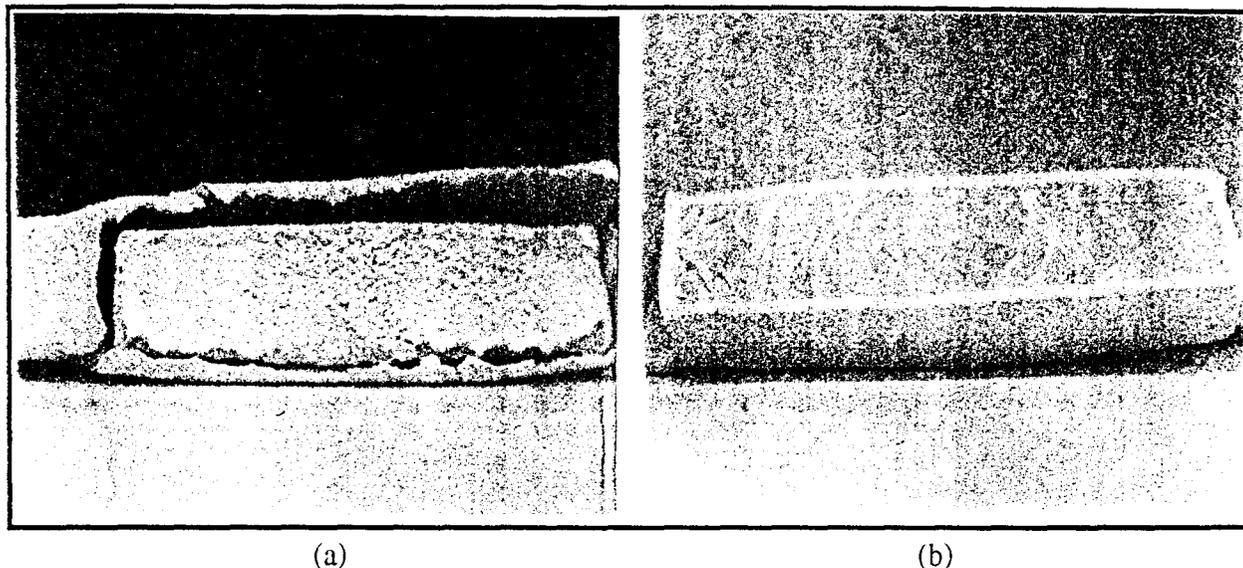
2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1180°C/16 h  
Grandissement : x 1500 - SEI



**Figure III.26**

2 PLZT 11 - CIP 400 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1180°C/16 h  
Grandissement : x 1500 - Image X : Pb M $\alpha$

Afin d'essayer de remédier au problème nous avons pressé de la poudre d'enrobage ( $\text{PbZrO}_3$ ) autour du cru. L'enrobage s'est fissuré à son tour et l'échantillon était identique aux autres (figure III.27).



**Figure III.27**

Echantillon enrobé de  $\text{PbZrO}_3$  après frittage sous vide  $1180^\circ\text{C}/4$  h dans le four ADAMEL  
(a) enrobage fissuré ; (b) face polie

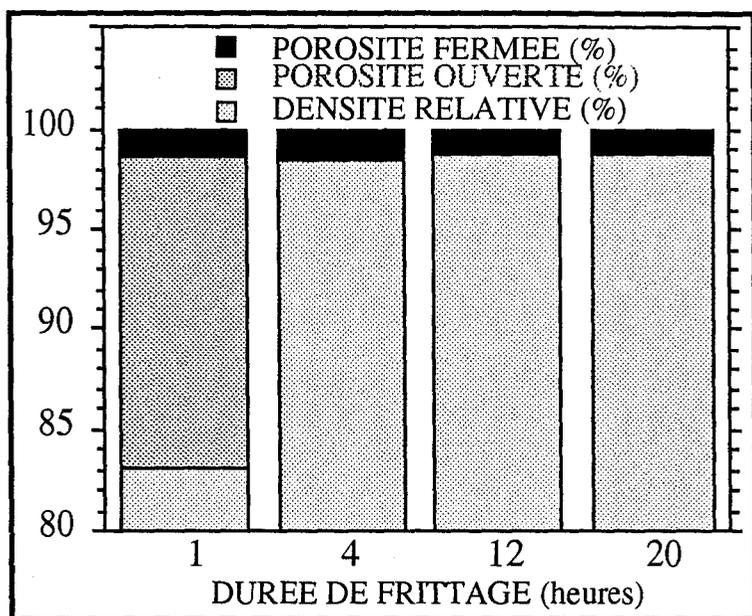
Suite à ces différents essais, nous avons modifié un four de grandes dimensions afin de travailler sous vide.

## VI-2 DETERMINATION DES PARAMETRES TEMPS ET TEMPERATURE

### VI-2-1 Influence du temps

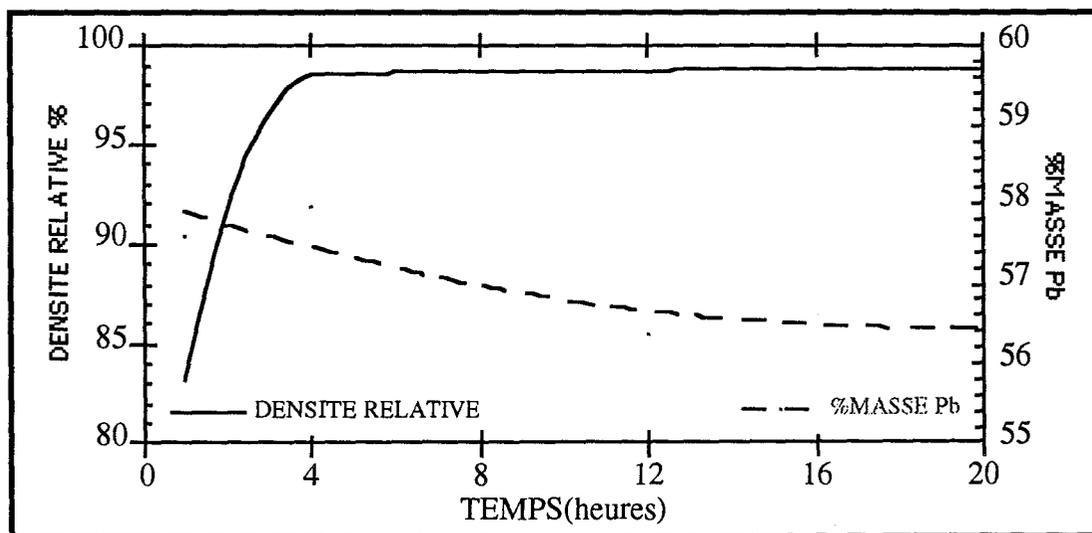
La poudre 2 PLZT 11 est pressée isostatiquement à froid à 200 MPa en cylindre de 20 mm de diamètre environ et 15 mm de hauteur. Les échantillons sont insérés dans un creuset d'alumine de 26 mm de diamètre intérieur et 35 mm de hauteur. Les échantillons sont enrobés de poudre  $\text{PbZrO}_3$  et frittés sous vide (1 mmHg) à  $1250^\circ\text{C}$  de 1 heure à 20 heures. Les échantillons obtenus sont entourés d'une croûte poreuse. Celle-ci est éliminée par polissage.

Les densités et les taux de porosité sont reportés sur la figure III.28. La densité relative et les teneurs en Pb sont reportées pour diverses durées de frittage (figure III.29). On remarque que la densité n'évolue plus après 12 heures de frittage et les teneurs en Pb sont sensiblement identiques pour les échantillons frittés durant 12 heures et 20 heures.



**Figure III.28**

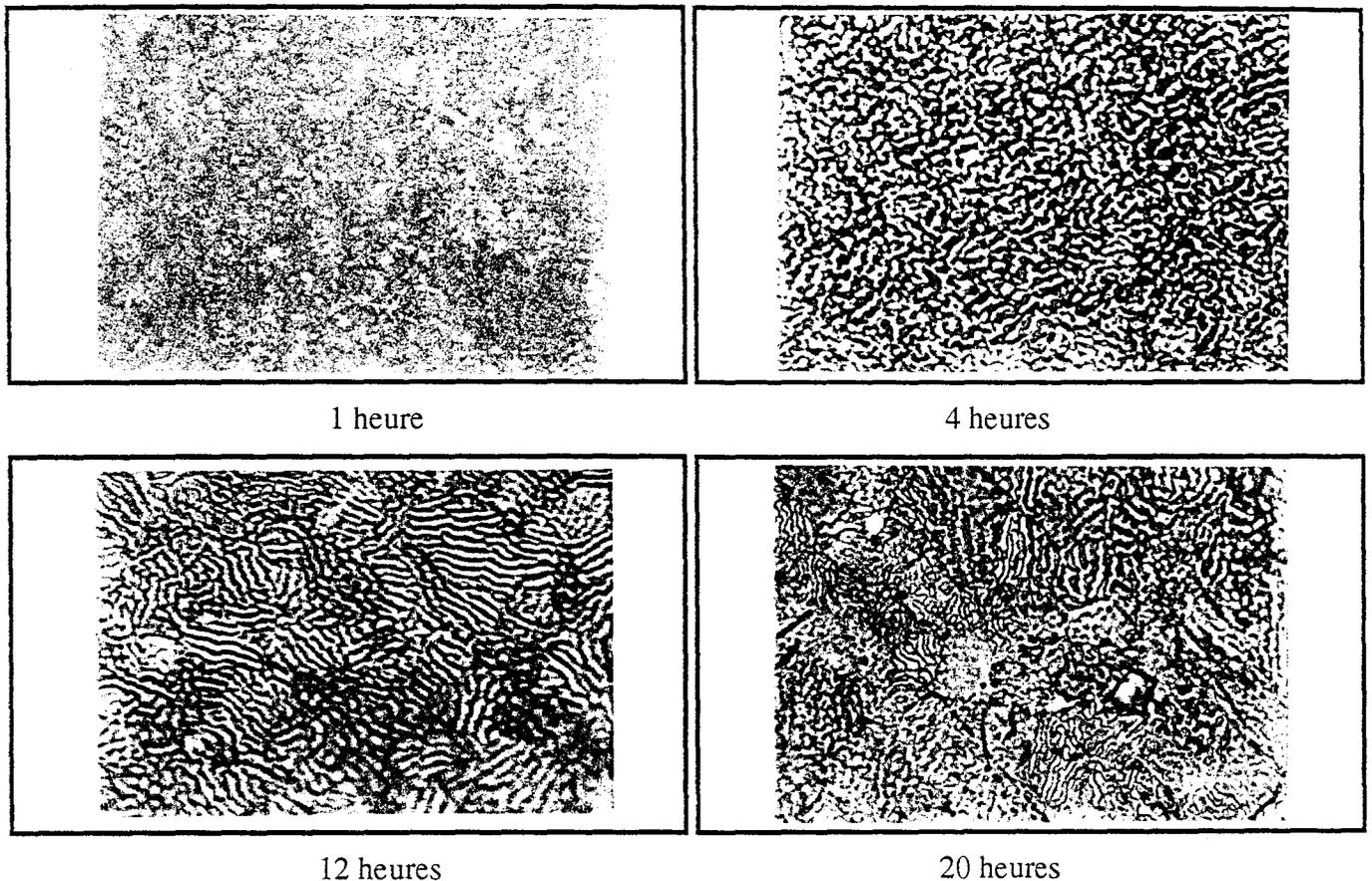
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittées sous vide (1 mmHg) à 1250°C  
Influence de la durée de frittage



**Figure III.29**

2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittées sous vide à 1250°C  
Densité relative et teneur en Pb en fonction de la durée de frittage

Les échantillons attaqués à l'acide fluorosilicique après polissage (figure III.30) sont observés par microscopie optique. Leur microstructure est uniforme. Les domaines ferroélectriques sont révélés par l'attaque chimique.



**Figure III.30**

2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Frittage sous vide (1 mmHg) à 1250°C  
Echantillons polis et attaqués chimiquement - Grandissement 1000

L'observation par microscopie électronique à balayage des échantillons fracturés (figure III.31 et III.32) révèle une rupture en partie transgranulaire, ce qui laisse présager d'une présence moindre de défauts critiques aux joints de grain et donc d'une meilleure densification. Par ailleurs l'attaque chimique permet la mise en évidence des domaines ferroélectriques mais ne fait pas apparaître les joints de grain. Ceci est une indication de l'absence de phase aux joints de grains.

Aussi nous avons testé une attaque thermique à 1150°C sur un échantillon fritté sous air à 1250°C pendant 20 heures. Celle-ci n'a pas mis en évidence les joints de grain. L'observation micrographique, effectuée près de porosités a montré que cette attaque est inefficace.

Le diamètre moyen des grains est tout de même mesuré sur les échantillons fracturés et reporté en fonction de la durée de frittage (figure III.33).



Figure III.31

Microstructure : 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1250°C/12 h

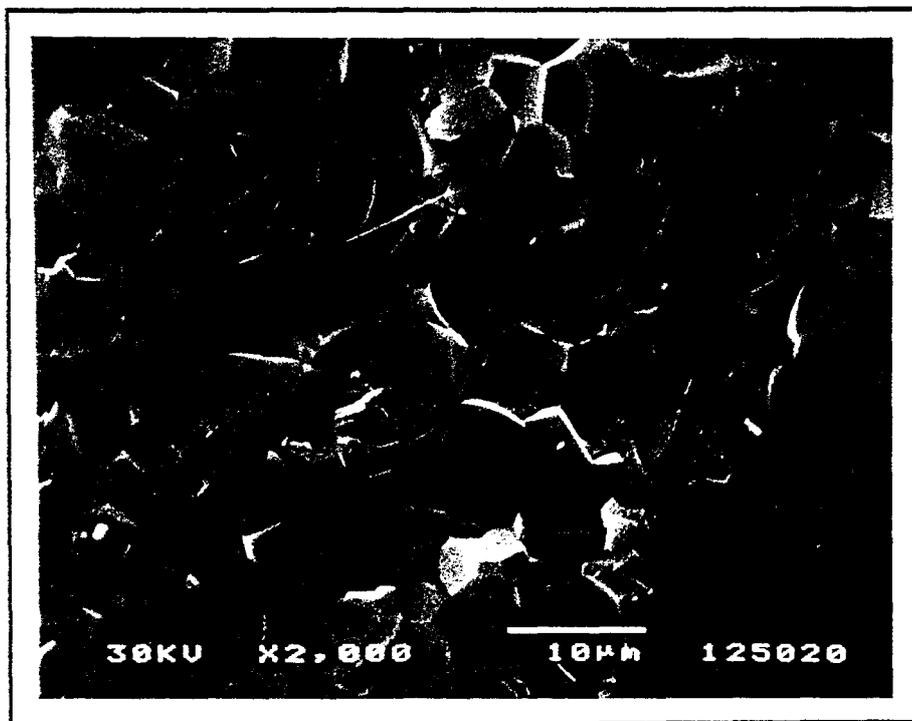
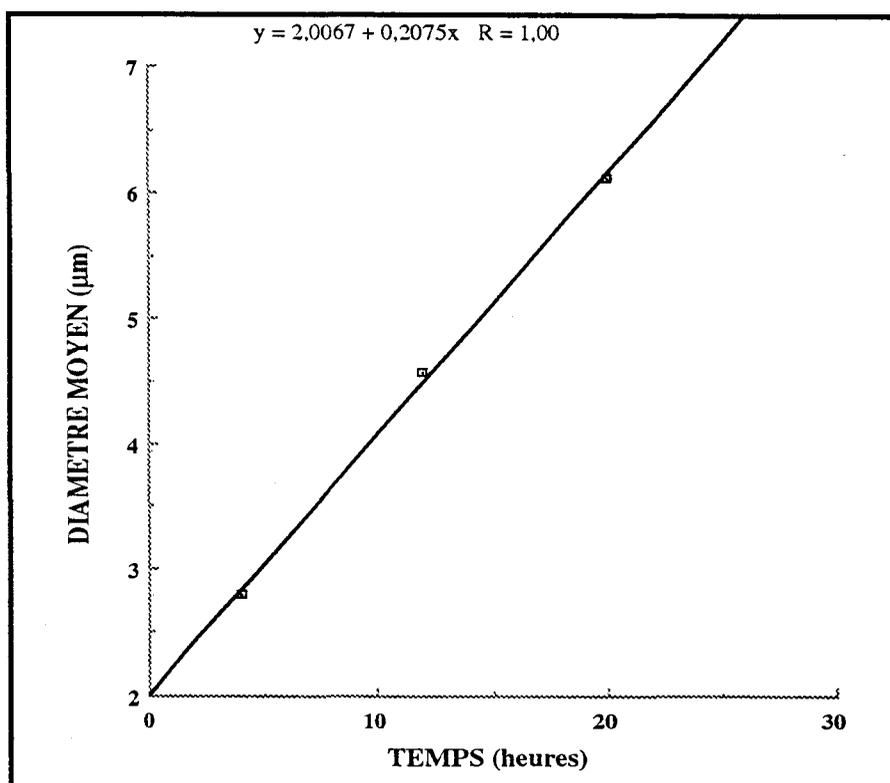


Figure III.32

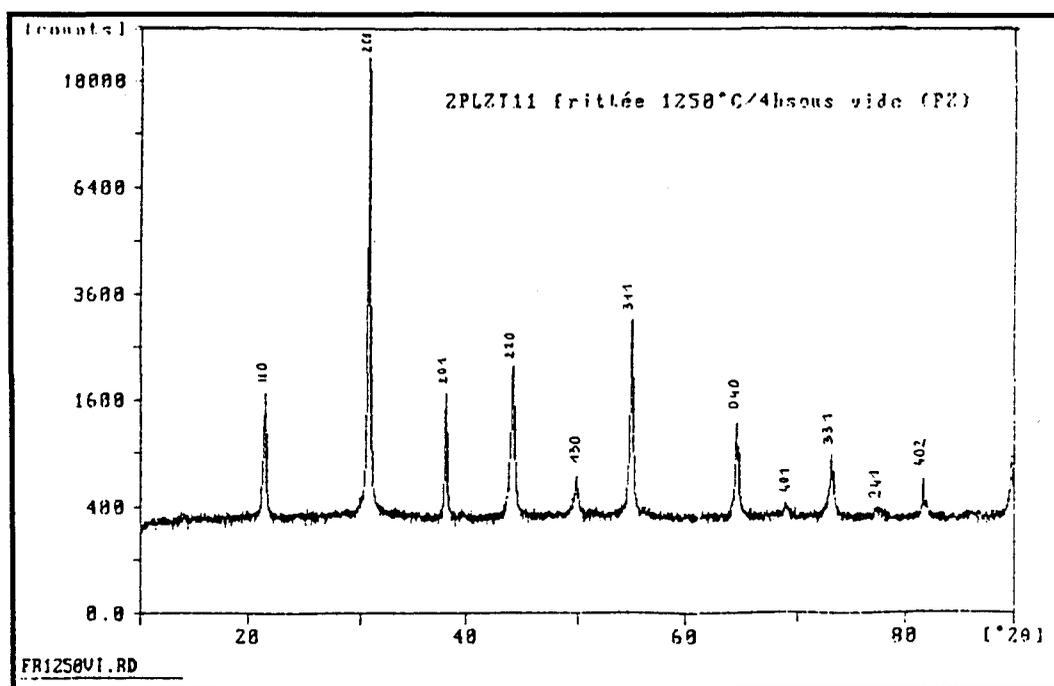
Microstructure : 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous vide (1 mmHg) 1250°C/20 h



**Figure III.33**

2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Frittage sous vide 1250°C  
Diamètre moyen en fonction de la durée de frittage

Celui-ci augmente linéairement avec le temps. L'analyse par diffraction des rayons X (figure III.34) montre que la structure est orthorhombique ( $a = 5,785 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,784 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,076 \text{ \AA}$ ), mais  $a$  est pratiquement égal à  $b$ . Les détails de l'indexation sont reportés en annexe 7.



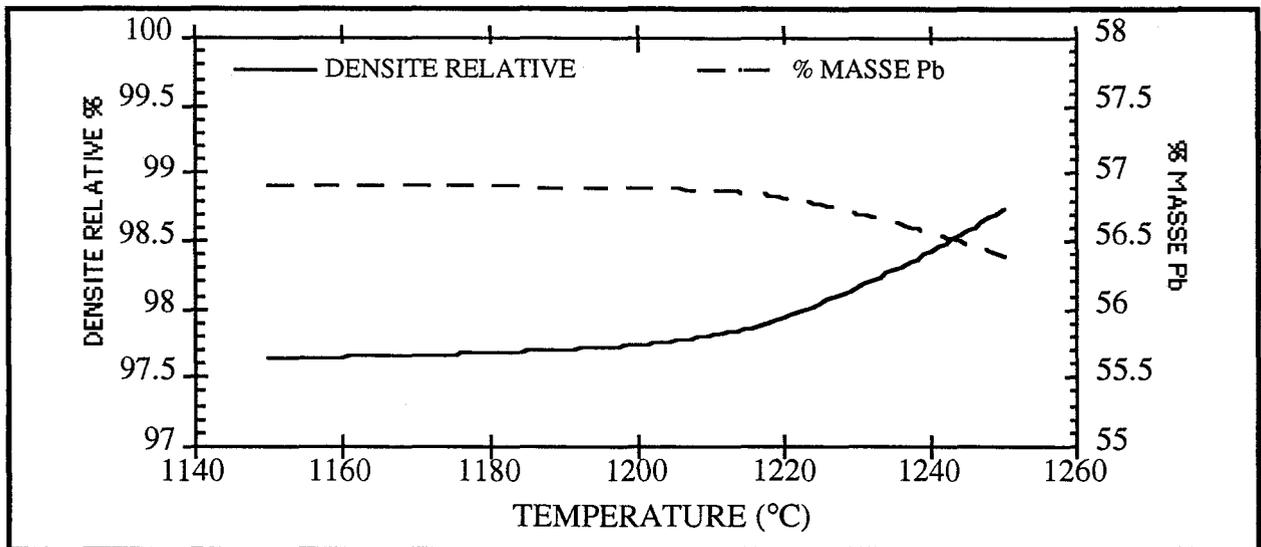
**Figure III.34**

Diffractogramme de la 2 PLZT 11 frittée à 1250°C/4 heures sous vide

## VI-2-2 Influence de la température de frittage

La poudre 2 PLZT 11 pressée à 200 MPa est frittée pendant 12 heures.

La densité relative et la teneur en Pb sont tracées en fonction de la température de frittage (figure III.35). La densité est maximale pour une température de frittage de 1250°C. Les conditions opératoires ne nous ont pas permis d'étudier des températures supérieures, aussi nous ne souhaitons pas favoriser une croissance exagérée des grains. De même une température supérieure de frittage provoquerait un défaut en Pb, comme le montre la figure III.35.



**Figure III.35**

2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Frittage sous vide 12 heures  
Densité relative et teneur en Pb en fonction de la température de frittage

Les observations des micrographies des échantillons frittés à 1150°C et 1220°C durant 12 heures indiquent des fractures intergranulaires. Les diamètres moyens des grains sont reportés dans le tableau III.14. Ils augmentent fortement avec la température.

Température de frittage (°C)	Diamètre moyen des grains (µm)
1150	3,3
1220	3,6
1250	4,5

**Tableau III.14**

2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - frittée sous vide 12 heures  
Diamètre moyen des grains en fonction de la température de frittage

## VI-3 INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DU BROYAGE

### VI-3-1 Influence de la teneur en PbO

#### *Partie expérimentale*

Afin de déterminer l'influence d'un excès ou d'un défaut de PbO sur le frittage sous vide de la poudre 2 PLZT 11, nous avons préparé différents mélanges avec un défaut de 3 % en masse de PbO et des excès de 3 à 20 % de PbO. Les poudres mélangées sont séchées puis traitées à 950°C pendant 6 heures. Elles sont ensuite broyées au mortier, tamisées à 710 µm et caractérisées. Elles sont pressées isostatiquement à froid à 200 MPa et frittées sous vide à 1250°C pendant 12 heures. Le retrait lors du frittage est mesuré. Au cours du frittage sous vide, il y a formation d'une croûte poreuse, que nous avons éliminée par polissage.

#### *Résultats et discussion*

Les résultats de caractérisation des poudres 2 PLZT 11 avec défaut ou excès de PbO sont présentés sur les figures III.36 à III.38.

On observe un grossissement des particules avec l'augmentation de la teneur en PbO, et nous notons une diminution de la surface spécifique (figures III.36 et III.37). La densité des poudres est reportée sur la figure III.38.

Les caractéristiques des échantillons frittés sous vide à 1250°C pendant 12 heures sont reportées dans le tableau III.15.

Poudre % de PbO en excès ou en défaut	Observation	Epaisseur de la croûte (%)	Densité relative (%)	Perte en masse croûte comprise (%)	Retrait croûte comprise (%)
- 3	opaque	mal définie ≈ 22,2	67,70	21,74	7
0	translucide	10,95	98,74	25,07	17,7
+ 3	translucide	15,48	99,32	21,95	15,8
+ 5	translucide	25,28	98,83	32,07	16
+ 10	translucide fissurée	24,44	-	34,66	15,8
+ 20	translucide	* 0	99,02	* 12,06	16,6

\* L'échantillon avec un excès de 20 % de PbO fait partie d'un lot pour lequel le vide a été cassé involontairement au cours du traitement. Il n'a pas de croûte et n'est pas fissuré contrairement à l'échantillon avec 10 % de PbO en excès.

#### **Tableau III.15**

##### Caractéristiques des échantillons

2 PLZT 11 ± PbO - CIP 200 MPa - frittés sous vide 1250°C/12 heures

Nous remarquons que l'épaisseur de la croûte augmente avec l'ajout de PbO (figure III.39). L'échantillon avec un défaut de 3 % en PbO n'est pas dense et il est opaque. Le retrait lors du frittage pour cet échantillon est très faible (7 %). L'échantillon avec 10 % d'excès de PbO est fissuré.

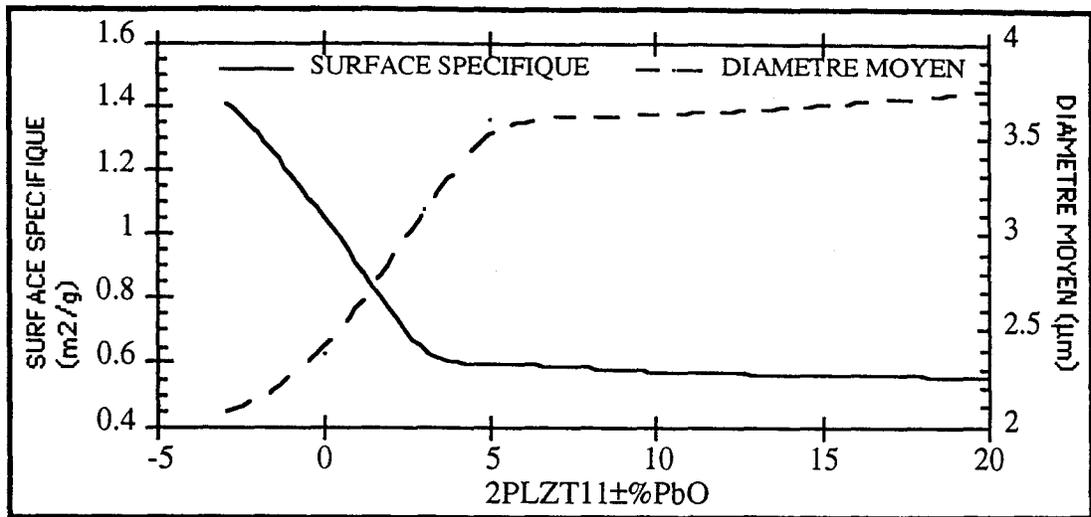


Figure III.36

Granulométrie et surface spécifique de la poudre 2 PLZT 11 - Influence de l'excès de PbO

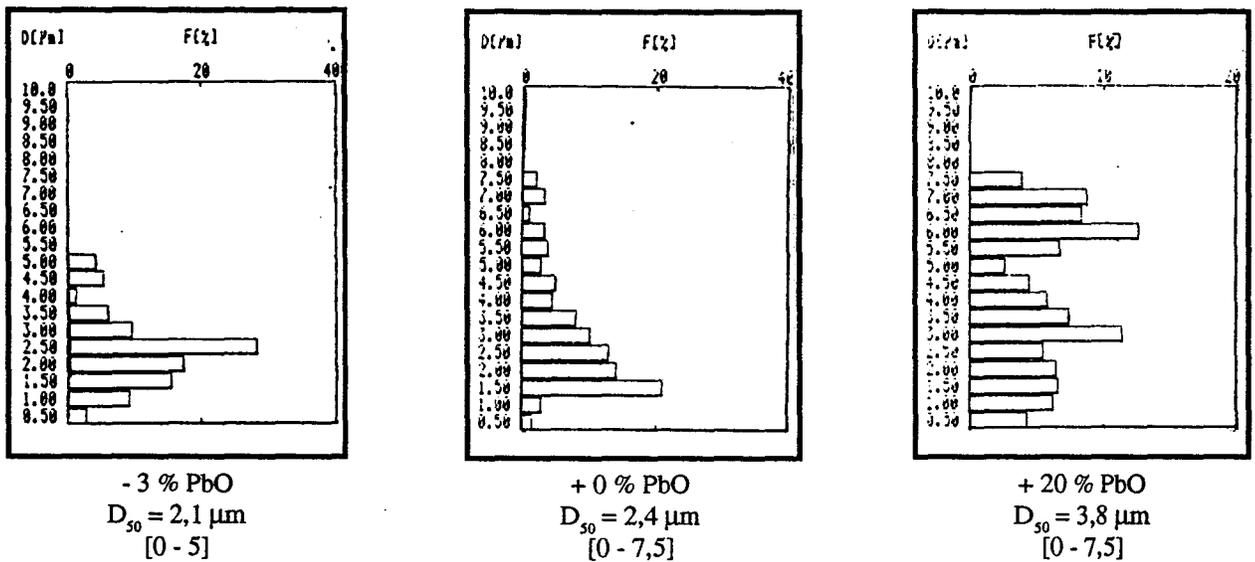


Figure III.37

Répartition granulométrique des poudres 2 PLZT 11 ± PbO

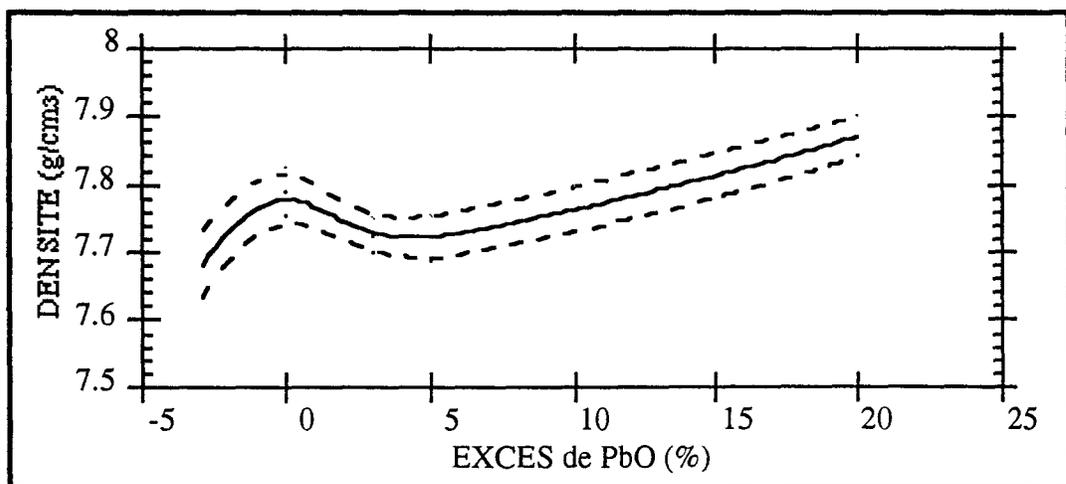
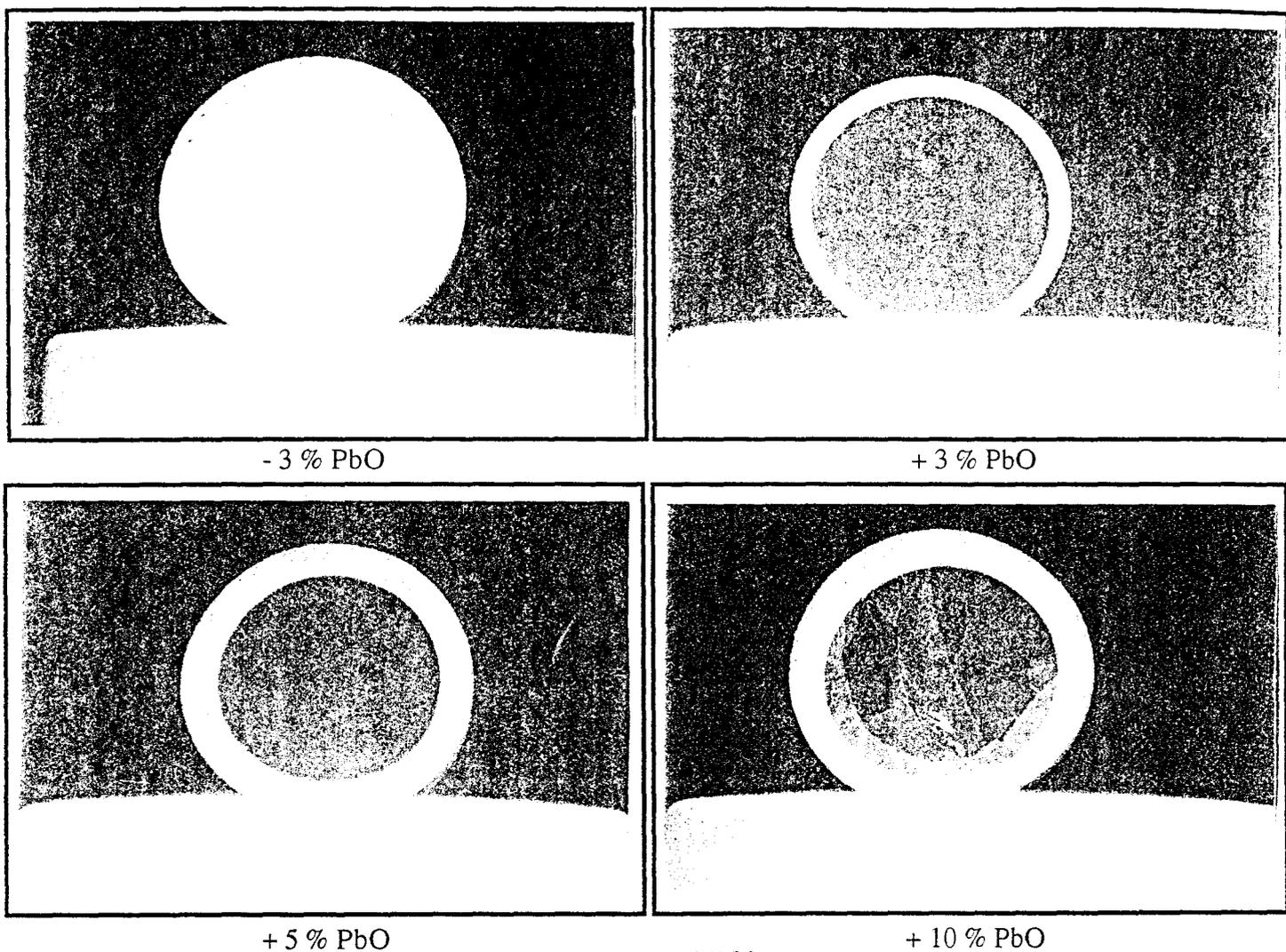


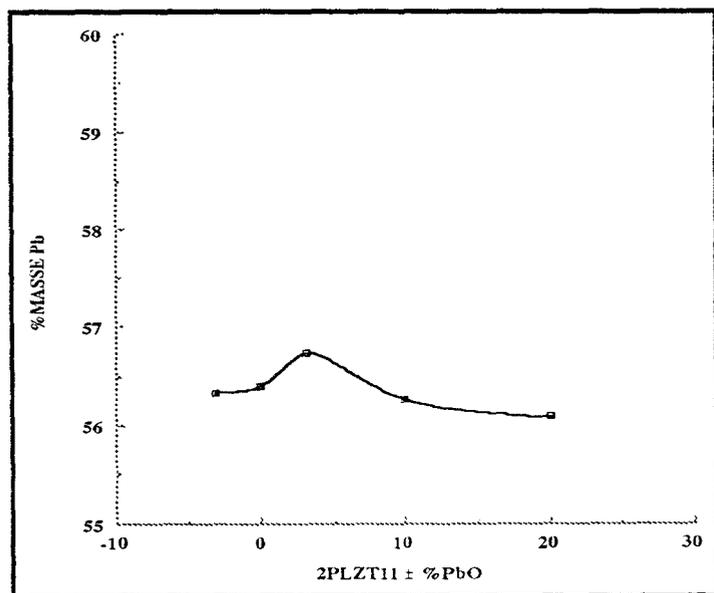
Figure III.38

Densités des poudres avec défaut ou excès de PbO



**Figure III.39**

2 PLZT 11 avec excès ou défaut de PbO - CIP 200 MPa - frittées sous vide 1250°C/12 heures



**Figure III.40**

Résultats IPC-OES  
2 PLZT 11 ± PbO - CIP 200 MPa  
frittées sous vide (1 mmHg)  
1250°C/12 heures

Les teneurs en Pb déterminées par analyses ICP-OES sont reportées sur la figure III.40.

La teneur maximale est obtenue pour l'échantillon avec 3 % de PbO en excès. La teneur élevée en Pb explique certainement sa couleur fortement orangée (présence de PbO au joint de grain). Un traitement thermique plus long permettrait d'éliminer le Pb présent aux joints de grain, mais favoriserait la croissance des grains.

Les échantillons sont fracturés et observés par microscopie électronique à balayage. La rupture est intergranulaire pour l'échantillon avec 3 % d'excès de PbO (figure III.41), transgranulaire pour les échantillons avec 5 et 10 % d'excès de PbO (figures III.42 et III.43). La taille moyenne des grains est identique pour les compositions sans et avec 3 % d'excès de PbO (4,5  $\mu\text{m}$ ), et supérieure pour la composition avec 5 % d'excès de PbO (6,1  $\mu\text{m}$ ). Ceci est en relation avec l'augmentation de la taille des particules de la poudre avec l'ajout de PbO.

L'échantillon avec 20 % d'excès de PbO a un diamètre moyen de grain de 4,5  $\mu\text{m}$ , mais cet échantillon n'a pas été fritté dans les mêmes conditions puisque le vide s'est cassé en cours de traitement (figure III.44).

Il semble donc que l'ajout de l'oxyde de plomb ne soit pas favorable dans le cas du frittage sous vide. L'importance croissante de la croûte poreuse avec l'ajout de PbO entraîne une perte de matière plus importante et favorise une fissuration de la céramique dense du coeur de l'échantillon. Par ailleurs l'ajout de PbO favorise une croissance des grains. Pour les faibles ajouts (3 %), l'amélioration de la densité du produit semble être en relation avec l'oxyde de plomb présent aux joints de grains, qui rend la céramique orange et ne permettrait pas la transmission de la lumière. Aussi, un défaut en oxyde de plomb est réellement néfaste à la densification lors du frittage sous vide.

### VI-3-2 Influence du broyage

#### *Broyage par attrition*

Nous avons montré (Partie II - Chapitre V) que le broyage par attrition dans H<sub>2</sub>O permet d'augmenter la surface spécifique de la poudre 2 PLZT 11 et de diminuer la taille des particules. Ces poudres pressées isostatiquement à froid à 400 MPa sont frittées sous vide à 1250°C pendant 12 heures.

Poudre 2 PLZT 11 Durée de broyage par attrition (heure)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)	Perte en masse croûte comprise (%)	Retrait croûte comprise (%)
0,5	7,769	99,03	13,53	14,05
1	7,759	98,90	13,23	14,44
2	7,730	98,53	12,90	14,53
3	7,700	98,15	9,93	15,20
4	7,676	97,84	11,41	16,04

**Tableau III.16**

Caractéristiques des échantillons de poudre 2 PLZT 11 broyée par attrition - CIP 400 MPa - après frittage sous vide 1250°C/12 heures

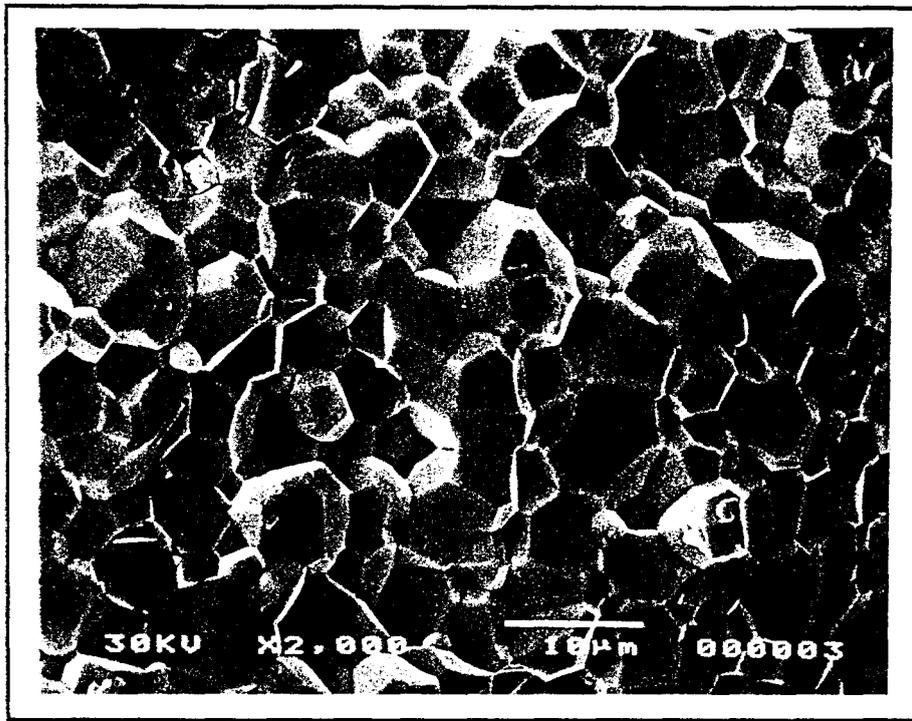


Figure III.41

2 PLZT 11 + 3 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures



Figure III.42

2 PLZT 11 + 5 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures

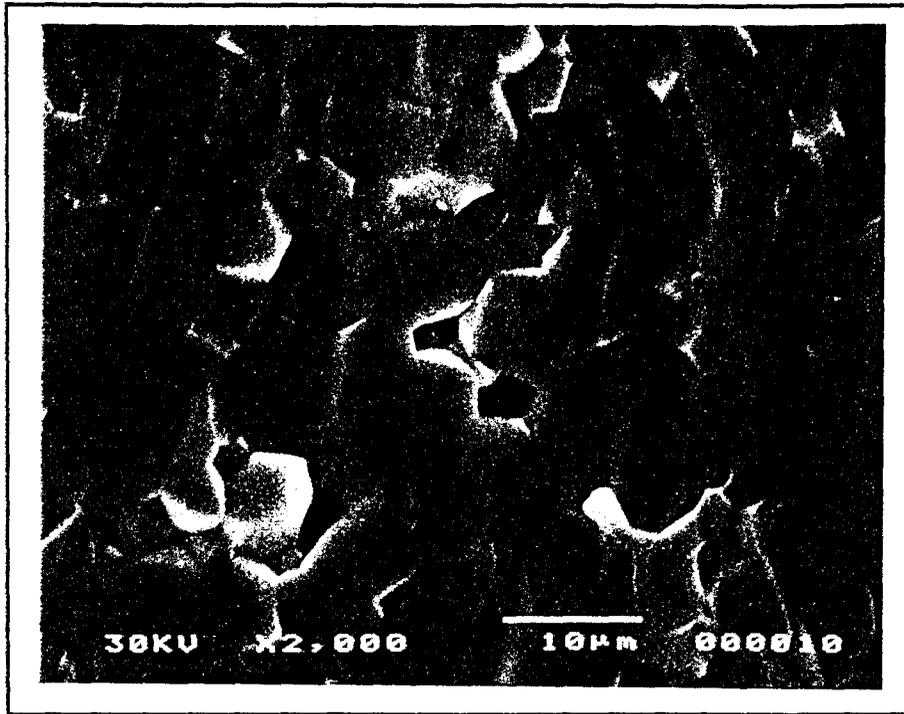


Figure III.43

2 PLZT 11 + 10 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures

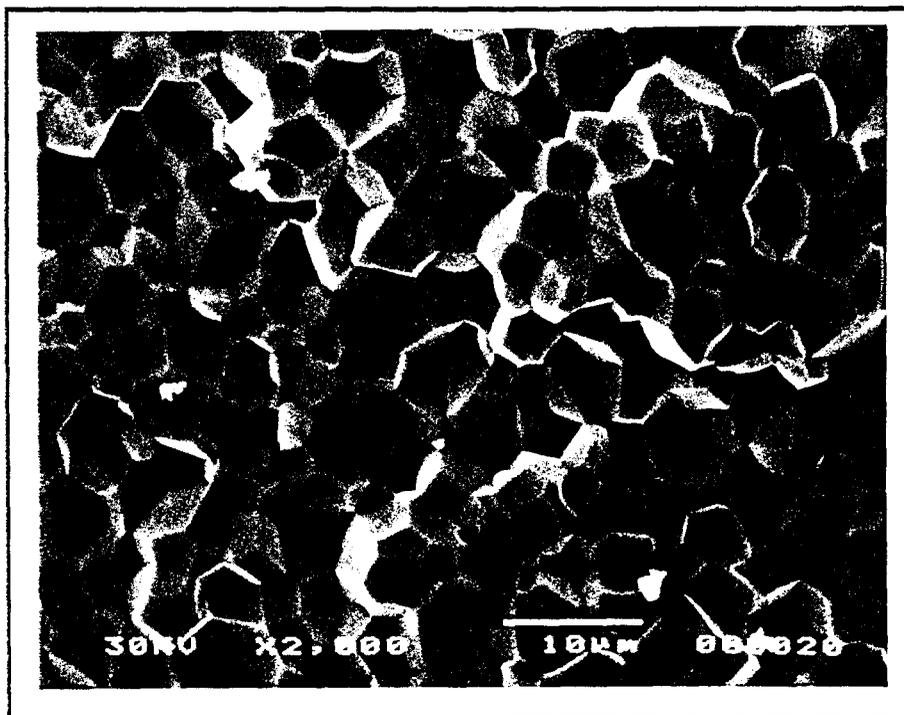


Figure III.44

2 PLZT 11 + 20 % PbO - CIP 200 MPa - frittée sous vide 1250°C/12 heures

Nous constatons que le retrait augmente avec le temps de broyage, alors que la perte en masse diminue (tableau III.16). La densité relative diminue linéairement avec la durée d'attrition (coefficient de régression linéaire  $R = 1$ ). Ceci est liée à la diminution de la densité de la poudre broyée par attrition (tableau II.26) causée par la pollution des billes de broyage en zircon.

Des poudres 2 PLZT 11 broyées par attrition durant 30 mn ont été pressées à 200 MPa et frittées à 1250°C durant 12 heures. La densité relative obtenue après frittage est de 99,73 (densité apparente : 7,824 g/cm<sup>3</sup>) alors que la poudre 2 PLZT 11 non broyée donne dans les mêmes conditions une densité de 98,74.

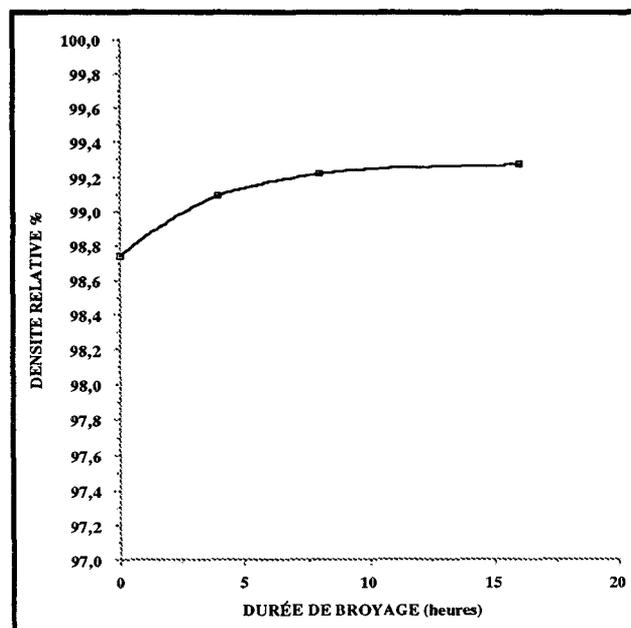
Nous notons donc :

- une augmentation de la densité avec la diminution de la pression utilisée lors du pressage isostatique à froid,
- une augmentation de la densité relative grâce à un broyage par attrition de 30 mn.

Une durée d'attrition plus longue avec un pressage de 200 MPa ne nous donnerait pas de meilleurs résultats puisque la densité de la poudre diminue avec le temps d'attrition.

#### *Broyage planétaire*

L'influence du temps de broyage planétaire de la poudre 2 PLZT 11 a été étudiée précédemment (deuxième partie, chap. VI). Ces poudres ont été pressées isostatiquement à froid à 200 MPa et frittée sous vide à 1250°C durant 12 heures. Les densités sont mesurées après frittage et élimination de la croûte poreuse et reportées en fonction de la durée de broyage (figure III.45). On note une augmentation de la densité avec la durée d'attrition, mais celle-ci reste inférieure à la densité d'un échantillon obtenu à partir d'une poudre broyée par attrition durant 30 mn.



**Figure III.45**

2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Frittage sous vide 1250°C/12 heures  
Densité relative en fonction de la durée de broyage planétaire

## VI-4 AMELIORATIONS DU PROCEDE

### VI-4-1 Densité

Plusieurs essais ont été effectués afin d'améliorer le taux de densification. Tous les échantillons sont frittés sous vide à 1250°C durant 12 heures. Les résultats (tableau III.17) sont comparés aux essais précédents.

Poudre	Pressage isostatique (MPa)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)
2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 h	200	7,75	98,74
2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 h broyée 4 heures au planétaire	200	7,77	99,09
2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 h broyée 30 mn par attrition (H <sub>2</sub> O)	200	7,82	99,73
	400	7,77	99,03
2 PLZT 11 réagie à 950°C/10 h broyée 4 heures au planétaire	200	7,84	99,87
	400	7,81	99,58
2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 h broyée 4 h (planétaire) + réagie à 950°C/6 h broyée 4 heures au planétaire	400	7,77	99,09

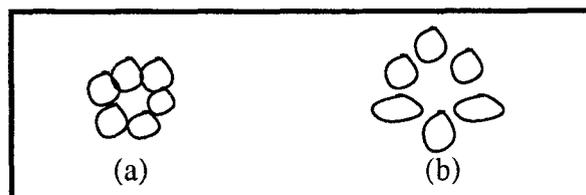
**Tableau III.17**

Caractéristiques de poudres 2 PLZT 11 pressées isostatiquement à froid et frittées sous vide à 1250°C/12 heures

Nous constatons que dans les cas cités, les échantillons pressés isostatiquement à froid à 200 MPa donnent de meilleures densités que les échantillons pressés à 400 MPa. Ceci est contraire aux résultats obtenus lors du frittage sous air des poudres PLZT (figure III.9) avec des durées de frittage importantes et des poudres 2 PLZT 10 (figure III.10).

Ce résultat est lié au taux de porosités fermées non négligeable dans le cas des échantillons pressés à 400 MPa.

Une certaine quantité de petits pores, dès le moment où l'on considère qu'ils sont occlus, et donc non connectés au réseau de pores par des canaux, ne peut être dégazée (figure III.46). ces petits pores non connectés au réseau sont nombreux dans l'échantillon pressé à 400 MPa.



**Figure III.46**

Représentation des pores pour diverses pressions  
(a) 400 MPa ; (b) 200 MPa

Le pore est en équilibre lorsque le gaz occlus atteint la pression  $P = 2\gamma/R$  où  $\gamma$  est la tension de surface et  $R$  le rayon moyen du pore. La pression dans le pore en équilibre est donc d'autant plus forte que le pore est petit. Cette pression conduit à un taux limite de densification.

Les meilleurs résultats sont obtenus (tableau III.18) pour la poudre après réaction à 950°C/6 heures, broyée par attrition 30 mn et pour la poudre obtenue à 950°C/10 heures, broyée au planétaire durant 4 heures.

Poudre	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre moyen des particules (µm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
2 PLZT 11 réagie 950°C/6 h par attrition (30 mn)	7,535 ± 0,026	1,1	2,3
2 PLZT 11 réagie 950°C/10 h par planétaire (4 h)	7,585 ± 0,049	1,9	1,6

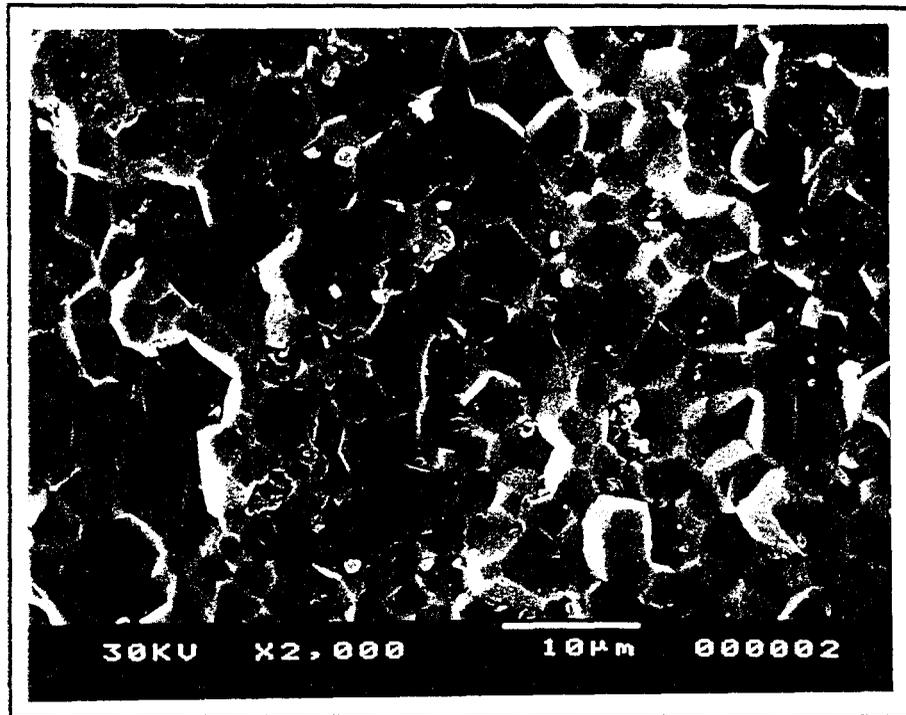
**Tableau III.18**  
Caractéristiques des poudres 2 PLZT 11 donnant les meilleures densités après frittage sous vide 1250°C/12 heures

Les densités de ces poudres sont plus faibles que la densité de la poudre 2 PLZT 11 (7,79 ± 0,036 g/cm<sup>3</sup>). Il semble donc qu'un léger défaut en Pb soit à l'origine des meilleures densités obtenues pour le frittage sous vide. Les diffractogrammes RX des échantillons 2 PLZT 11 et 2 PLZT 11 après réaction à 950°C/10 h broyée 4 heures au planétaire sont identiques. Ces échantillons ont été pressés isostatiquement à froid à 200 MPa et frittés sous vide à 1250°C durant 12 heures et fracturés puis observés par microscopie électronique à balayage. Les fractures sont en grande partie transgranulaire. Les tailles de grains sont de 4,3 µm et 4,2 µm respectivement (figure III.47).

#### VI-4-2 Tentative pour éviter la formation de la croûte

Nous avons constaté que tous les échantillons frittés sous vide présentent une croûte sauf ceux obtenus quand le vide s'est cassé en cours de traitement. Pour reproduire ce phénomène, nous avons effectué un frittage sous vide de la poudre 2 PLZT 11 pressée isostatiquement à 200 MPa, à la température de 1250°C. Après 1 heure et 15 mn de palier, nous avons poursuivi le frittage à la pression atmosphérique. La durée totale du palier à 1250°C est de 12 heures. L'échantillon obtenu a une croûte poreuse très fine, mais sa densité est plus faible (98,29 %) que celle d'un échantillon identique fritté sous vide durant 12 heures (98,74 %). Par ailleurs, l'échantillon dont le traitement est partiellement effectué sous vide est plus orangé que le second. Nous suggérons donc que le frittage effectué totalement sous vide facilite l'évaporation de l'oxyde de plomb liquide présent aux joints de grain.

D'autres résultats [65] nous indiquent qu'un traitement à 1150°C pendant 30 mn permet l'obtention d'une densité importante. Ce traitement effectué sur la poudre 2 PLZT 11 pressée à 200 MPa a donné un échantillon de densité relative de 68,15 %. Ce n'est donc pas comparable.



**Figure III.47**

Microstructure : 2 PLZT 11 réagie à 950°C/10 h, broyée 4 heures au planétaire dans l'éthanol, CIP 200 MPa et frittée sous vide 1250°C/12 heures

#### VI-5 FRITTAGE SOUS VIDE POUR D'AUTRES COMPOSITIONS

Différentes compositions sont étudiées afin d'optimiser les propriétés piézoélectriques et électro-optiques.

Les paramètres de synthèse et de frittage sous air de compositions PLZT proches de la zone morphotropique ont été étudiées lors d'une étude précédente [53]. Les oxydes de base utilisés pour l'élaboration de ces poudres PLZT sont :

- PbO BL105 Métaleurop,
- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck (art. 12220),
- ZrO<sub>3</sub> Criceram UPH18,
- TiO<sub>3</sub> Criceram UPH6.

Les caractéristiques de ces oxydes sont rappelées dans les tableaux II.9 et II.10. Les compositions étudiées correspondent à la formulation  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_z)_{1-x-y-z}□_{x/4}O_3$  (tableau III.19).

Mélange n°	x La %	y Zr %	z Ti %
1	1	57,04	42,96
2	2	54,89	45,11
3	2	51,89	48,11
4	2	57,89	42,11
5	6	60,42	39,58
6	6	57,42	42,58
7	6	63,42	36,58
8	7	62,32	37,68
9	7	59,32	40,68
10	7	65,32	34,68
11	8	65,11	34,89
12	8	62,11	37,89
13	8	68,11	31,89
14	9	67,87	32,13
15	9	64,87	35,13
16	9	70,87	29,13

**Tableau III.19**  
Compositions étudiées et quantités d'oxydes relatives à chaque composition

Ces poudres sont pressées à 400 MPa et frittées sous air à 1250°C durant 4 heures. Les compositions avec 8 % de lanthane (11, 12, 13) et la composition avec 7 % de lanthane (8) sont frittées sous vide à 1250°C durant 12 heures. La croûte poreuse des échantillons frittés sous vide est éliminée. Les densités des échantillons frittés sous air sont reportées dans le tableau III.20. Les densités des échantillons frittés à la fois sous air et sous vide sont comparées dans le tableau III.21.

Composition	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )
1	7,767
2	7,672
3	7,687
6	7,676
7	7,566
9	7,655
10	7,673
14	7,580
15	7,531
16	7,544

**Tableau III.20**  
Densités après frittage sous air

Composition	Frittage sous air 1250°C/4 heures		Frittage sous vide 1250°C/12 heures	
	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)
8	7,677	97,40	7,853	99,63
11	7,606	96,73	7,842	99,73
12	7,627	97,05	7,832	99,66
13	7,638	96,73	7,851	99,43

**Tableau III.21**  
Comparaison des densités après frittage sous air et sous vide

Les diamètres moyens des grains des échantillons frittés à 1250°C durant 12 heures sous vide sont légèrement supérieures aux diamètres moyens des grains d'échantillons frittés durant 4 heures sous air (tableau III.22 et figures III.48 à III.49).

Composition	Diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ )	
	Frittage sous air 1250°C/4 h	Frittage sous vide 1250°C/12 h
8	2,3	2,4
11	2,7	3

**Tableau III.22**

Comparaison des diamètres moyens des grains après frittage sous air et sous vide

Tous ces échantillons sont caractérisés électriquement et certains sont caractérisés optiquement (Chapitre IX).

## VII- LE PRESSAGE UNIAXIAL A CHAUD

De nombreux auteurs ont préparés des céramiques PLZT par pressage uniaxial à chaud [1] [28] [32] [73] [74] [75] [77] à partir de poudres obtenues par mélange d'oxydes. Les céramiques sont complètement denses et ont une microstructure uniforme.

Des essais de pressage uniaxial à chaud sous air sont effectués dans le but de comparer cette technique avec le frittage sous vide.

### VII-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous nous sommes basés sur les travaux de Thouy et al [32] (tableau III.3), mais le pressage uniaxial à chaud est effectué sous air.

La poudre 2 PLZT 11 pressée isostatiquement à froid à 400 MPa est préfrittée sous oxygène à 1100°C durant 1 heure. Les échantillons sont découpés en cylindre et rectifiés (épaisseur : 4 mm, diamètre : 8 mm).

Du MgO grossier ( $> 180 \mu\text{m}$ ) est placé entre le moule en alumine et l'échantillon PLZT pour éviter l'adhérence de ce dernier.

Deux essais sont effectués :

- n°1 - 1200°C / 15 heures / 2 MPa  
vitesse de montée et descente en température : 3,33°C/mn
- n°2 - 1200°C / 12 heures / 8 MPa  
vitesse de montée et descente en température : 3,33°C/mn  
vitesse de descente rapide  
charge libérée rapidement

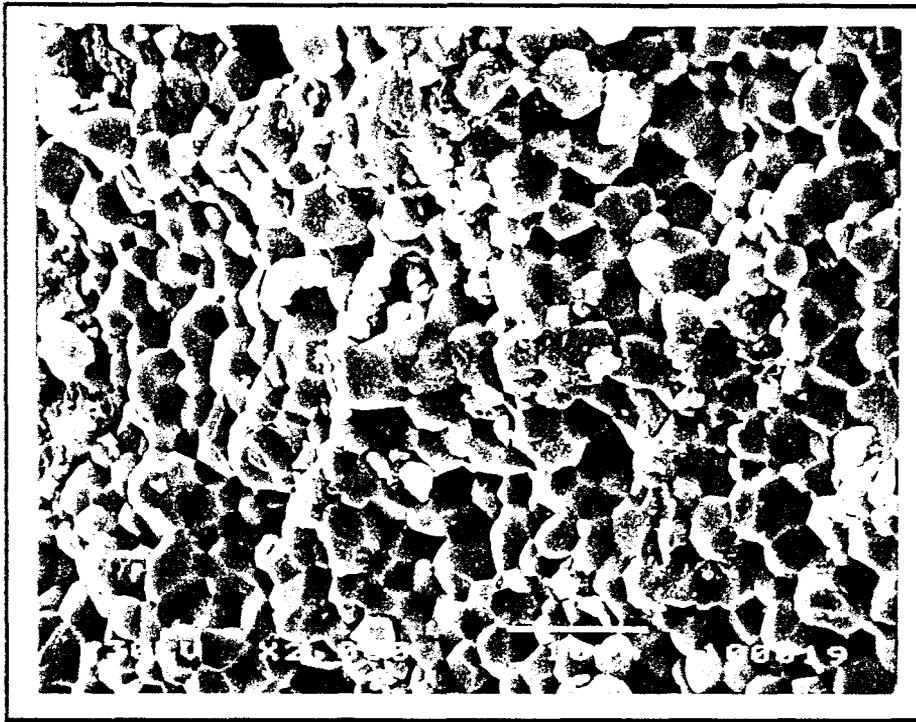


Figure III.48  
Composition 11 frittée sous air 1250°C/4 heures

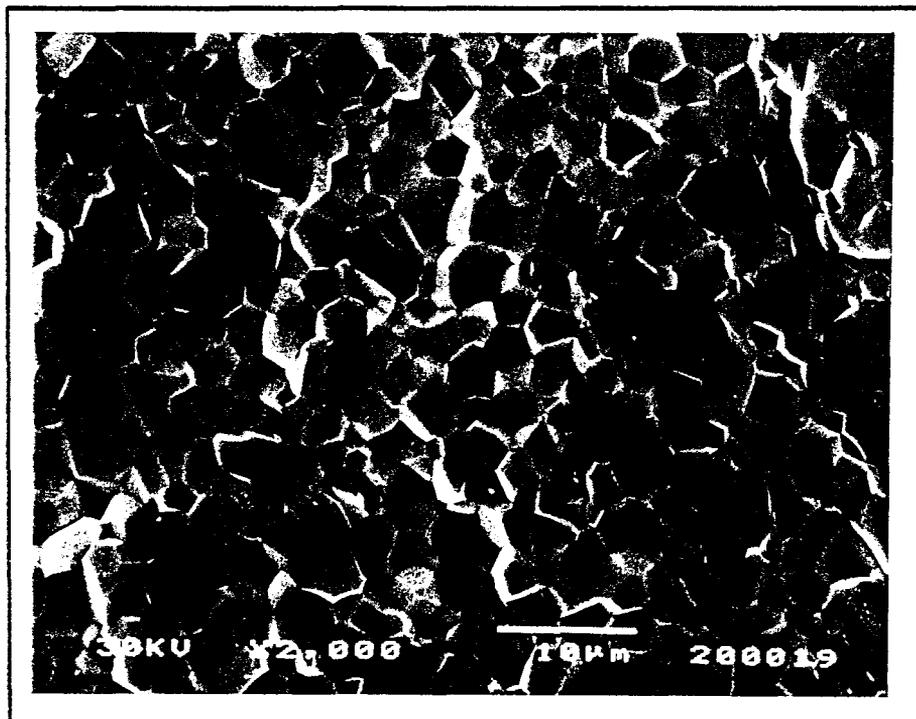


Figure III.49  
Composition 11 frittée sous vide 1250°C/12 heures

## VII-2 RESULTATS ET DISCUSSION

L'échantillon obtenu lors de l'essai n°1 est opaque, de couleur orange avec des points blancs. Il n'est pas fissuré.

L'analyse, par diffraction RX, indique la présence de MgO en surface. L'échantillon obtenu lors de l'essai n°2 est du même type.

Les échantillons sont polis pour éliminer le MgO. Les densités et la porosité sont déterminées (tableau III.23).

Echantillon	Porosités ouvertes (%)	Porosités fermées (%)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)
1200°C/2 MPa/15 h	0,53	4,17	7,48	95,30
1200°C/8 MPa/12 h	0	2,93	7,62	97,07

**Tableau III.23**

Densités des échantillons 2 PLZT 11 préfrittés sous O<sub>2</sub>  
et pressés uniaxialement à chaud sous air

Vus les résultats obtenus lors du 2<sup>ème</sup> essai, il serait souhaitable de travailler à une pression supérieure. Ne disposant pas d'une presse adéquate, nous n'avons pas poursuivi cette étude.

## VIII- LE PRESSAGE ISOSTATIQUE A CHAUD

### VIII-1 BUT DU TRAVAIL

L'objet de cette étude est la réalisation de matériaux transparents à grains fins. Deux méthodes sont étudiées :

- l'encapsulation plus HIP,
- le frittage plus HIP (post-HIP).

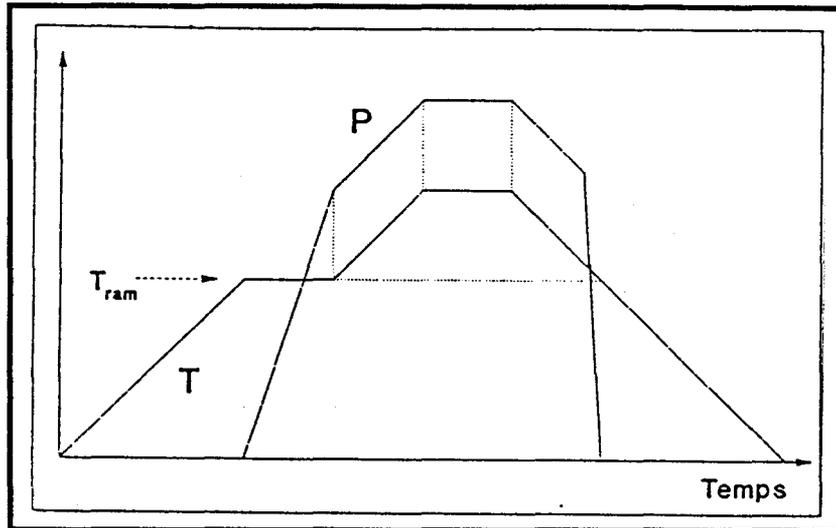
### VIII-2 ENCAPSULATION PLUS HIP

Afin d'éviter la pénétration du gaz dans la porosité ouverte de l'échantillon, il est nécessaire de l'encapsuler sous vide dans un récipient parfaitement étanche aux gaz qui se déforme sous l'effet de la température et de la pression. La capsule peut être métallique ou en verre.

L'usage d'une capsule métallique nécessite de résoudre les problèmes techniques de souder sous vide et induit une contamination de la poudre céramique par les éléments métalliques lors du traitement thermique. Nous avons donc choisi la capsule de verre. Deux techniques ont été utilisées :

- la méthode de la capsule de verre,
- la méthode de la poudre pressée.

Deux types de verres sont utilisés en fonction de la température de frittage souhaitée ; en effet, le choix de la composition du verre est critique car la capsule doit se ramollir à une température légèrement inférieure à la température de frittage et garder une viscosité suffisamment élevée durant la densification pour éviter l'écoulement du verre et la mise à nu de l'échantillon. Le cycle de HIP avec encapsulation de verre [82] est présenté sur la figure III.50. Nous n'avons aucune donnée quant au pressage isostatique à chaud avec encapsulation de PLZT.



**Figure III.50**  
Cycle de HIP avec encapsulation de verre

Les verres sélectionnés sont :

- le "Pyrex" (Corning) dont la température de ramolissement est 821°C,
- le "89 SpV" (Corning) spécialement élaboré par la firme pour obtenir une température de ramolissement de 1050°C.

#### VIII-2-1 Essai avec encapsulation : verre "89SpV"

Le premier essai a été effectué sur la poudre PLZT 9/65/35 + 4 % PbO. Afin d'éviter tout problème de diffusion, nous avons inséré une barrière de diffusion entre la céramique et la capsule de verre 89SpV. Cette barrière de diffusion est constituée de la poudre identique à celle de l'échantillon, mais qui a subi un recuit à 700°C durant 10 h afin d'augmenter la taille des particules. La température de recuit a été choisie pour éviter toute modification de sa composition par évaporation de Pb.

Les conditions de pressage isostatique à chaud étaient :

vitesse de chauffe de 10°/mn jusque 1100°C, application d'une pression de 100 MPa, élévation de la température et de la pression jusque 1200°C et 120 MPa, durée de palier de 1 heure, vitesse de refroidissement de 10°/mn, atmosphère utilisée : Ar.

Cet essai est réalisé dans la presse isostatique à chaud avec un four en Molybdène. L'échantillon obtenu est fissuré au coeur. Ceci peut être dû à la présence d'une phase liquide (excès de PbO) lors du frittage.

### VIII-2-2 Essai avec poudre pressée : verre "89SpV"

Différents échantillons de poudre 2 PLZT 11 sont pressés isostatiquement à froid à 200 et 400 MPa. Le verre 89SpV, broyé au planétaire (diamètre de poudre inférieur à 68  $\mu\text{m}$ ) est pressé isostatiquement à froid à 200 MPa autour des échantillons crus. La couche de verre est grésifiée par un traitement thermique réalisé dans un four sous air : la vitesse de chauffe est de 2°C/mn jusque 1000°C, la durée de palier est d'1 heure et la vitesse de refroidissement est de 10°C/mn.

Le cycle de HIP est réalisé dans les conditions suivantes :

vitesse de chauffe de 10°C/mn jusque 1000°C, application d'une pression de 30 MPa, maintien 1 heure, puis élévation de la pression jusque 50 MPa et maintien 30 mn, vitesse de refroidissement 10°C/mn.

Un échantillon 2 PLZT 11 pressé à 200 MPa, n'est pas réduit, mais il est fortement fissuré. Nous pensons que les vitesses de montée et de descente en température sont trop élevées.

### VIII-2-3 Essais avec encapsulation Pyrex

Les seules données dont nous disposons sur le pressage isostatique à chaud avec encapsulation de PZT indiquent une température de 700°C et 900°C, une pression de 200 MPa et un maintien de 2 heures [76].

A ces températures, le Pyrex peut être utilisé, la limite de travail étant de 1000°C. Nous avons choisi le cycle suivant : 950°C/185 MPa/2 h.

Cet essai est réalisé dans la presse isostatique à chaud de l'INISMa (Four Molybdène). La vitesse de montée en température et de 10°C/mn, la vitesse de descente est de 1°C/mn.

Les poudres suivantes :

- n°1 - PLZT 9/65/35 réagie à 950°C/10 heures, broyée 4 heures au planétaire
- n°2 - 2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 heures, broyée 4 heures au planétaire, réagie à nouveau à 950°C/6 heures et rebroyée 4 heures au planétaire
- n°3 - 2 PLZT 11 réagie à 950°C/10 heures, broyée 4 heures au planétaire

sont pressées isostatiquement à froid à 400 MPa, puis insérées dans une capsule en Pyrex avec une barrière de diffusion. Après désaération par chauffage sous vide, la capsule est scellée sous vide. La capsule est recuite à 550°C (vitesse de montée : 2°C/mn).

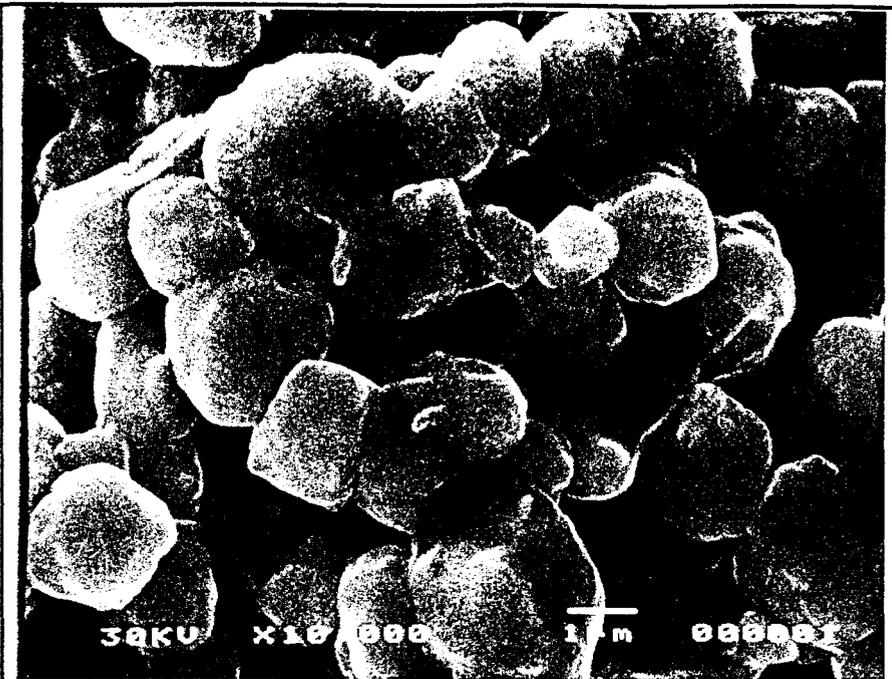
La température n'était pas homogène à l'intérieur de l'enceinte.

L'échantillon n°1 se trouvait en haut où la température de palier était de 950°C.

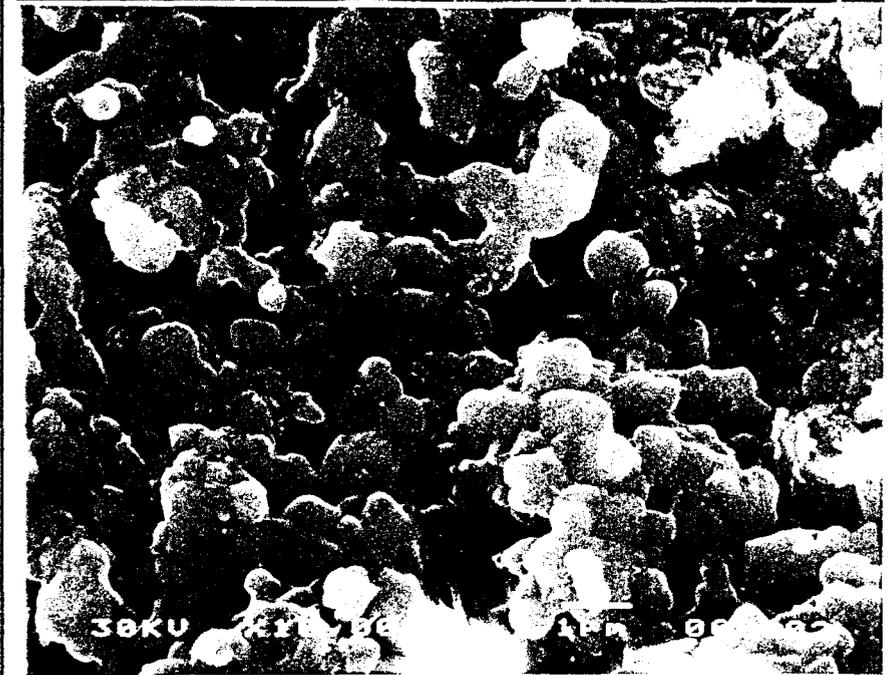
L'échantillon n°2 se trouvait au centre.

L'échantillon n°3 se trouvait en bas où la température de palier était de 850°C.

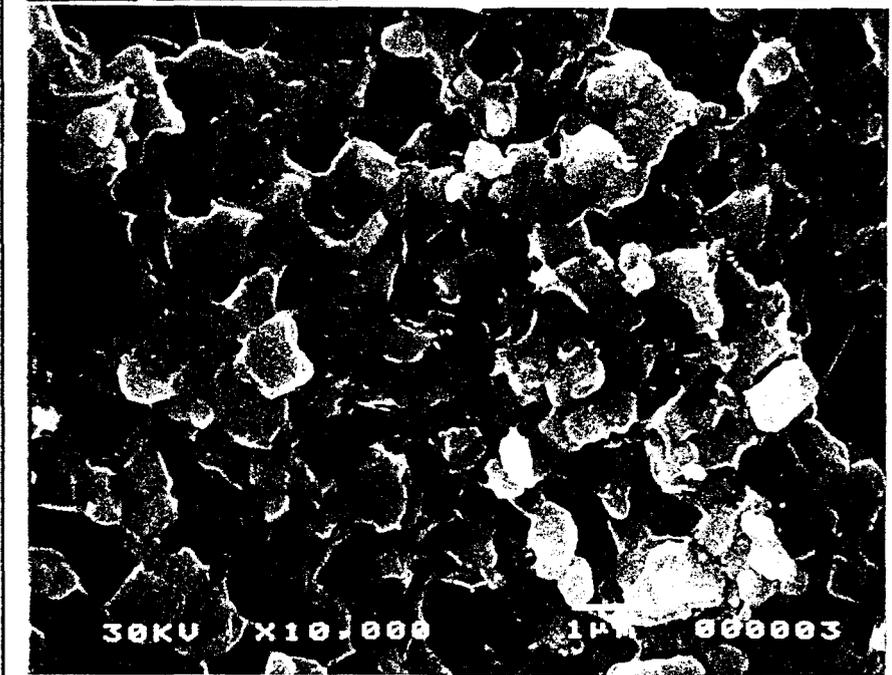
Les échantillons ne sont pas fissurés. Il semble donc qu'un refroidissement plus lent (1°C/mn) soit plus judicieux. Les échantillons ne sont pas denses ; ceci est constaté sur les micrographies des échantillons n°1, n°2 et n°3 présentées sur les figures III.51. Nous pensons que la température choisie était trop faible. L'échantillon pressé isostatiquement à 950°C a une taille de grain supérieure aux autres échantillons.



Echantillon N°1



Echantillon N°2



Echantillon N°3

**Figure III.51**  
Echantillons après HIP  
avec encapsulation  
Pyrex

#### VIII-2-4 Conclusion

Les différents essais de pressage isostatique à chaud avec encapsulation ne sont pas probants. Nous pensons qu'il serait souhaitable de développer cette étude par des essais à plus haute température et pression, par exemple 1100°C/185 MPa et des vitesses de descente en température plus lente ( $\approx 1^\circ\text{C}/\text{mn}$ ), et donc l'utilisation du verre "89SpV".

#### VIII-3 FRITTAGE NATUREL ET POST-HIP

Dans cette technique, les échantillons doivent être prédensifiés jusqu'à fermeture des pores avant de parfaire la densification par compression isostatique à chaud.

##### VIII-3-1 Problèmes liés au post-HIP sous argon

Des essais de frittage plus HIP sous argon d'échantillons PZT ont été effectués précédemment [72]. Les échantillons étaient réduits. Nous avons réoxydé les échantillons par un traitement thermique d'une heure à 900°C sous oxygène. La teneur en oxygène est analysée après frittage, post-HIP et recuit sous oxygène.

L'analyse de l'oxygène avec un spectromètre en dispersion de longueur d'onde (WDS) est possible si :

- l'échantillon est bien plat,
- la surface analysée est grande,
- le nombre de mesures et les temps de comptage sont importants.

Pour cette mesure, le cristal utilisé est le stearate de Pb, la surface analysée : 60 x 60  $\mu\text{m}$ , le nombre de points : 15, la tension 20 kV et le temps de mesure : 100 s.

Après intégration du pic, du fond et leur différence, les analyses ont données les résultats indiqués dans le tableau III.24.

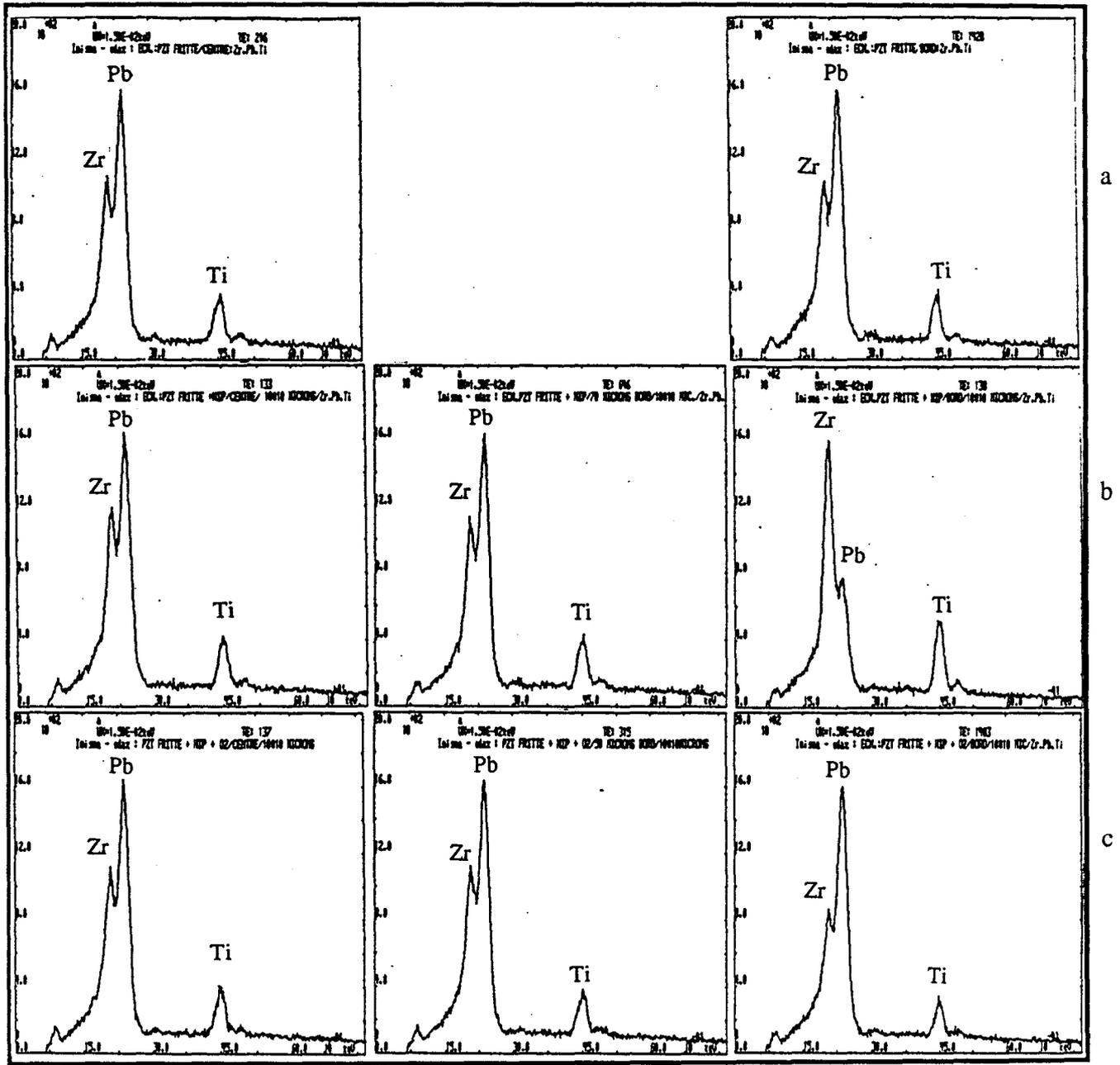
	PZT frittée	PZT frittée + post-HIP	PZT frittée + post-HIP + recuit O2
coups / s	192,65	183,84	195,84
Déviat ion standard (%)	1,38	2	1,27

**Tableau III.24**  
Comparaison des teneurs en oxygène

Les échantillons sont donc réoxydés après ce traitement thermique.

Nous constatons sur les spectres EDX (figure III.52) un défaut de Pb sur le bord (épaisseur < 70  $\mu\text{m}$ ) de l'échantillon fritté et ayant subi un traitement de post HIP. Au delà de 70  $\mu\text{m}$  du bord, les teneurs en Pb, Zr et Ti sont identiques à celles du centre. Après recuit, le défaut en Pb, au bord de l'échantillon est en partie comblé.

Les compositions des échantillons frittés et frittés + post-HIP + recuit sont identiques au centre des échantillons.



centre

50 ; 70  $\mu\text{m}$

bord

**Figure III.52**

Spectres EDX des échantillons PZT

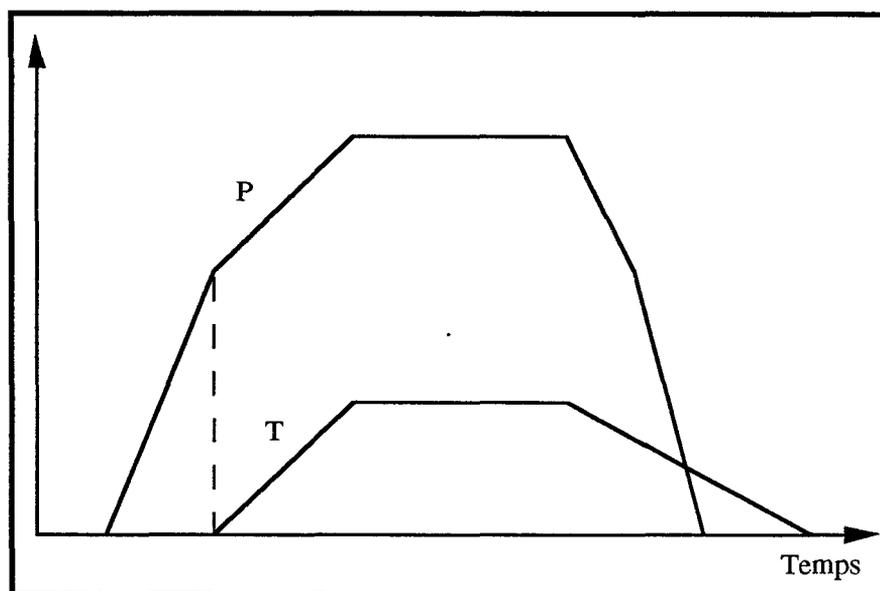
a : fritté ; b : fritté + HIP ; c : fritté + HIP + recuit ( $\text{O}_2$ )

Ces résultats nous permettent d'envisager des post-densifications sous argon des échantillons PLZT.

On pourra remédier à la réduction lors du traitement de post-HIP sous argon par un recuit sous oxygène. Il est bien entendu qu'à chaque cycle de HIP devra correspondre une durée de recuit adéquate.

### VIII-3-2 Post-HIP de PLZT

Des échantillons de poudre 2 PLZT 11 pressée isostatiquement à froid à 200 MPa, sont préfrittés à 1250°C pendant 4 heures sous : air, oxygène ou vide (1 mmHg). Le cycle de post-HIP est présenté sur la figure III.53.



**Figure III.53**  
Cycle de post-HIP

Trois traitements de post-HIP sont effectués :

- Post-HIP n°1 = 1150°/ 60 MPa/1 heure,
- Post-HIP n°2 = 1150°/115 MPa/1 heure,
- Post-HIP n°3 = 1150°/200 MPa/1 heure.

Dans tous les cas, les vitesses de montée et de descente en température sont de 10°C/mn. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.25.

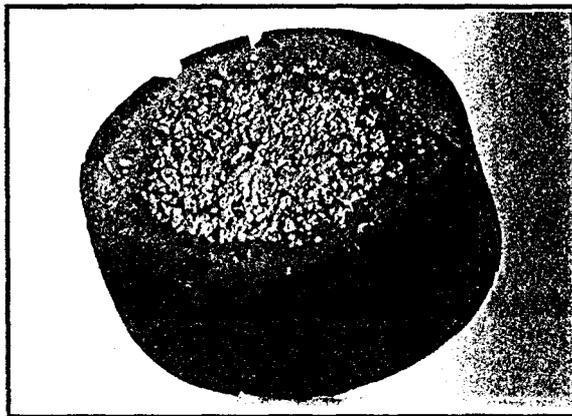
Frittage 1250°C/4 h Atmosphère	Post-HIP 1150°C/1 heure							
	Avant HIP		60 MPa		115 MPa		200 MPa	
	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative (%)						
Oxygène	7,19	91,7	7,28	92,8	fissuré	-	fissuré	-
Air	7,26	92,5	7,26	92,5	fissuré	-	fissuré	-
Vide	7,76	98,9	7,76	98,9	7,78	99,2	fissuré	-

**Tableau III.25**  
Densités après post-HIP (Ar)

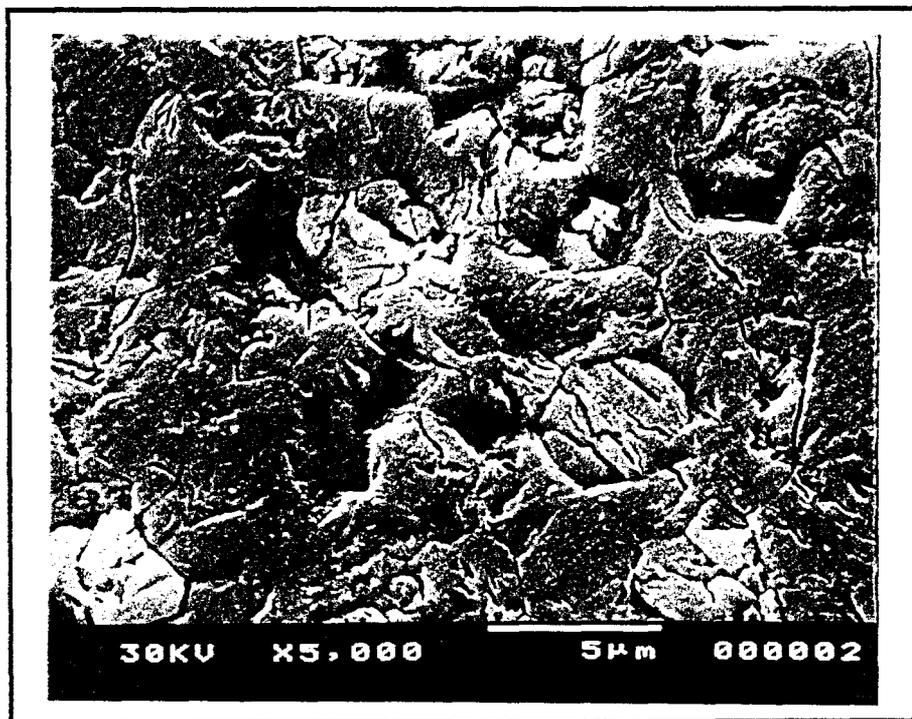
Les échantillons après post-HIP 1150°/200 MPa/1 heure sont fissurés. On observe aussi en surface de l'échantillon du Pb (figure III.54). L'échantillon préfritté sous vide est également fissuré, mais les zones en dehors des fissures sont denses, comme le montre les microstructures des figures III.55 et III.56. Comme on pouvait s'y attendre, l'échantillon préfritté sous vide est le plus dense. Les résultats de diffraction RX des échantillons après post-HIP et recuit à 900°C durant 2 heures sous oxygène indiquent tous la phase PLZT.

Nous pensons que la fissuration est due à un refroidissement trop rapide qui provoque des déformations dans l'échantillon. Il conviendrait donc d'effectuer d'autres essais avec des vitesses beaucoup plus lentes.

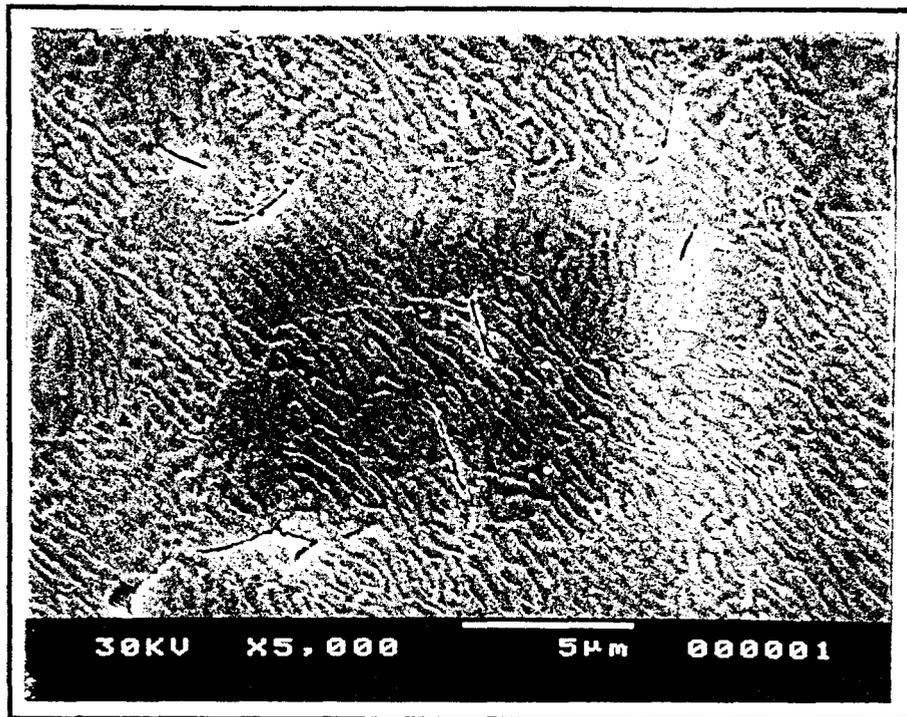
Le préfrittage sous vide donne les meilleurs résultats. L'intérêt d'utiliser cette technique - préfrittage sous vide et post-HIP sous Ar - serait une limitation de la croissance des grains. Pour cela, le temps et la température de préfrittage sous vide seraient réduits au minimum nécessaire à la fermeture des porosités ouvertes.



**Figure III.54**  
2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Préfrittée (O<sub>2</sub>),  
post-HIP 1150°C/200 MPa/1 heure



**Figure III.55**  
Microstructure 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Préfrittée sous O<sub>2</sub> (1250°C/4 heures)  
Post-HIP 1150°C/200 MPa/1 heure sous Ar - Recuit à 900°C/2 heures sous O<sub>2</sub>



**Figure III.56**

Microstructure 2 PLZT 11 - CIP 200 MPa - Préfritée sous vide (1250°C/4 heures)  
 Post-HIP 1150°C/200 MPa/1 heure sous Ar - Recuit à 900°C/2 heures sous O<sub>2</sub>

## IX- CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES PLZT MASSIVES

### IX-1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

#### IX-1-1 Préparation des échantillons

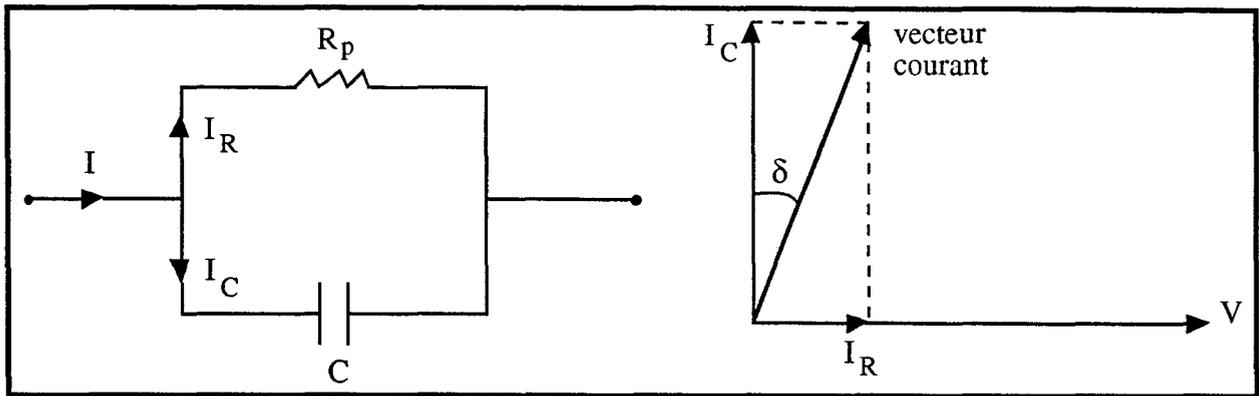
Afin d'étudier les propriétés diélectriques et piézoélectriques de nos matériaux, nous avons préparé des condensateurs cylindriques plans. Pour cela nous avons trépané sous eau les produits frittés en cylindres de diamètre 12 mm, puis les avons débités en disques d'épaisseur 0,5 mm environ, à l'aide d'une scie à fil diamanté. Après polissage ou rectification dans le but d'éliminer les défauts occasionnés lors de la coupe, les pastilles sont nettoyées à l'acétone et séchées. Nous avons métallisé ces pastilles par sérigraphie à la laque d'argent pour réaliser les électrodes. Un recuit est effectué à 500°C.

#### IX-1-2 Propriétés diélectriques

##### IX-1-2-1 *Pertes diélectriques*

Dans tout matériau, il existe des processus dissipatifs qui traduisent le retard entre l'excitation du champ électrique alternatif et la réponse de la polarisation induite à la même fréquence. Ces pertes sont traduites par la tangente d'un angle de perte :  $\text{tg } \delta$ .

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{R_p C w} = \frac{G_p}{w C} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$



**Figure III.57**  
Circuit équivalent et représentation vectorielle

Dans la représentation vectorielle, le vecteur courant d'un condensateur parfait est déphasé d'un angle égal à  $\pi/2$  par rapport au vecteur tension (c'est-à-dire  $\text{tg } \delta = 0$ ). L'angle de perte est déterminé grâce à un pont automatique de capacité (général radio type 1657) à une fréquence de 1600 Hz.

#### IX-1-2-2 Permittivité relative

La permittivité relative du matériau ou constante diélectrique est reliée à la capacité diélectrique par l'expression suivante :

$$\epsilon_r = Ce / \epsilon_0 \cdot S$$

avec  $\epsilon_0$  permittivité du vide =  $1/36\pi \cdot 10^9 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$   
 $S$  surface des électrodes  
 $C$  capacité sous 1 V à 1,6 kHz  
 $e$  épaisseur du diélectrique

#### IX-1-2-3 Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est le critère généralement utilisé pour montrer le caractère ferroélectrique d'un corps. Il correspond à la visualisation de la courbe  $P = f(E)$ . La méthode utilisée est celle de Sawyer et Tower, c'est-à-dire : application d'une tension alternative à la fréquence de 50 Hz aux bornes de la céramique préalablement métallisée sur les deux faces, celle-ci étant mise en série avec un condensateur de capacité nettement plus élevée (1000 x). Une fréquence plus basse peut être utilisée afin d'obtenir la courbe de première polarisation et d'éviter l'échauffement du matériau. Ce cycle permet de déterminer la polarisation à saturation ( $P_{\text{sat}}$ ), la polarisation rémanente ( $P_r$ ) et le champ coercitif à polarisation nulle ( $E_c$ )

#### IX-1-3 Propriétés piézoélectriques

##### IX-1-3-1 Généralités

L'effet piézoélectrique constitue un moyen pour exciter les ondes élastiques et ainsi déterminer l'interaction de la résonance mécanique avec le phénomène électrique. On représente généralement un corps piézoélectrique vibrant au voisinage de la résonance principale par le circuit électrique équivalent de la figure III.58

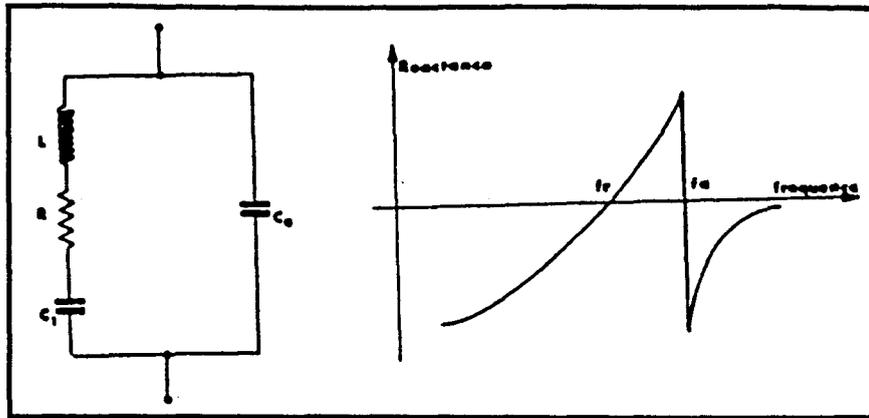


Figure III.58

Circuit équivalent pour un corps piézoélectrique près de la résonance principale

Les valeurs de  $L$  et  $C_1$  sont telles qu'à la fréquence de résonance ( $f_r$ ) les impédances  $2\pi f_r L$  et  $1/2\pi f_r C_1$  sont égales et de signes opposés.

A cette fréquence, l'impédance totale de cette branche est déterminée par la résistance mécanique  $R$ , qui est comparativement très petite ; cette branche motionnelle est ainsi en parallèle avec la capacité  $C_0$ .

La fréquence au minimum d'impédance ou "à champ nul" est appelée fréquence de résonance ( $f_r$ ) ; la fréquence au maximum d'impédance est la fréquence d'antirésonance ( $f_a$ ).

La constante de fréquence  $N$  est le produit de la fréquence de résonance par le diamètre du disque  $N = f_r \cdot \varnothing$  (Hz.m).

Nous rappelons que le coefficient de couplage électromécanique d'une céramique caractérise son aptitude à transformer l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement. Il peut prendre différentes valeurs selon la forme de l'échantillon, la direction de polarisation et le mode de vibration. Le  $k_p$  correspond au coefficient de couplage électromécanique mesuré dans le mode radial. Il est calculé à partir des fréquences de résonances ( $f_r$ ) et d'antirésonance ( $f_a$ ) dans le mode radial ( $k_r$ ) d'après la relation proposée par Marutake et Ikida [89] :

$$k_r^2 = \frac{K}{2} \cdot \left( \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \right)$$

$$\text{ou } k_r = p \sqrt{1 - \left( \frac{f_r}{f_a} \right)^2}$$

$K$  et  $p$  sont des constantes qui dépendent du coefficient de Poisson  $\sigma$ . Pour les céramiques de type PZT,  $\sigma$  et  $K$  prennent les valeurs suivantes :

$$0,27 < \sigma < 0,33$$

$$2,51 < K < 2,55$$

avec  $K$  moyen égal à 2,53,  $p = 1,125$ .

Le facteur de qualité mécanique ( $Q_m$ ) est une autre caractéristique piézoélectrique importante. Il mesure les pertes mécaniques dans la céramique. Il est obtenu par la détermination de l'impédance minimale ( $Z_m$ ) à la résonance fondamentale. Cette mesure peut être accomplie par substitution de

l'échantillon test par une résistance variable et l'ajustement pour un courant égal au courant dans l'échantillon à  $f_r$ .  $Q_m$  est donné par la relation [90] :

$$\frac{1}{Q_m} = 2\pi f_r RC \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

avec C : capacité à 1 kHz

R : résistance à la résonance

La constante de charge piézoélectrique  $d_{33}$  caractérise directement l'effet piézoélectrique :

$$d_{33} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe 3}}{\text{contrainte appliquée suivant l'axe 3}}$$

en pC.N<sup>-1</sup>.

La mesure est effectuée sur un piézomètre PM35 de Take Control. On utilise l'effet piézoélectrique direct : une contrainte oscillante (0,1 N ; 100 Hz) est appliquée perpendiculairement aux électrodes et les charges en surface sont mesurées au moyen d'un condensateur de forte capacité shuntant l'échantillon.

### IX-1-3-2 Conditions expérimentales

L'étude du déphasage entre les signaux transmis et appliqués en fonction de la fréquence sous une faible tension permet la mesure des fréquences de résonance ( $f_r$ ) et d'antirésonance ( $f_a$ ). L'allure de la courbe ainsi obtenue est représentée en figure III.59.

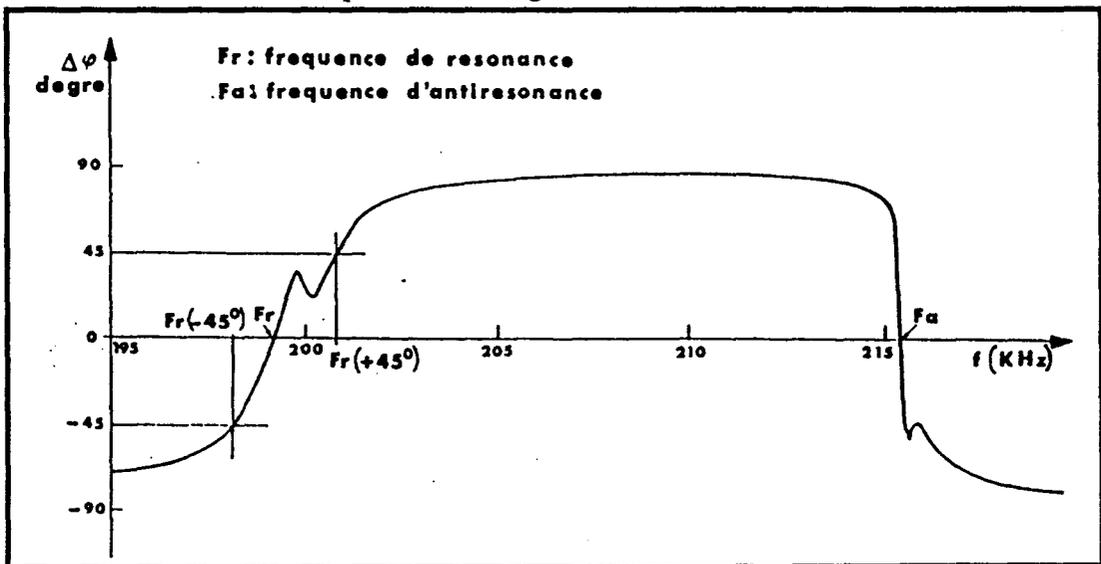


Figure III.59

Courbe représentative de la variation de la phase en fonction de la fréquence

Pour réaliser ces mesures, il est nécessaire d'effectuer au préalable une polarisation des pastilles céramiques afin de les rendre piézoélectriques.

Les conditions de polarisation sont les suivantes :

- montée et descente d'application du champ, faites dans les mêmes conditions : 1 mn,
- le champ de polarisation égal à environ 2 à 3  $E_c$  (V/mm), maintenu pendant 1 à 2 heures (valeurs exactes indiquées dans le tableau III.26),
- température 20°C.

En relevant les valeurs des fréquences de résonance et d'antirésonance, ainsi que la résistance équivalente pour  $f_p$ , nous pouvons déterminer  $N$ ,  $k_p$ ,  $Q_m$ .

#### IX-1-4 Résultats et discussion

Les résultats des échantillons frittés à 1250°C durant 4 heures sous air sont reportés dans le tableau III.26. On vérifie que les compositions avec 9 % at de La (14, 15, 16, 2 PLZT 11) ont un coefficient de couplage électromécanique  $k_p$  nul. La composition 8 (7/59,3/40,7) possède le  $k_p$  le plus élevé parmi les compositions étudiées. La constante diélectrique est plus importante pour les teneurs en La élevées.

Caractéristiques	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\epsilon_r$ à 1,6 kHz	605	1190	1050	757	1635	2090	1630	2260	2485	2432	4992	3500	4230	4575	5500	4560
tg $\delta$ à 1,6 kHz	0,009	0,011	<0,002	0,006	0,024	0,018	0,026	0,025	0,015	0,016	0,023	0,026	0,02	0,027	0,033	-
Champ coercitif $E_c$ (V/mm)	720	820	1550	820	653	774	650	537	620	470	360	485	410	164	145	-
Polarisation rémanente ( $\mu C.cm^2$ )	41,8	42	30	40,4	35,2	32,5	30,5	36	30	34	29,8	26,5	29,5	3,3	4	-
Constante de fréquence $N$ (kHz.mm)	2221	1940	2212	2197	1986	2018	2186	1943	1984	2047	2015	2089	2112	-	-	-
Coefficient de couplage électromécanique $K_p$	0,56	0,65	0,49	0,57	0,62	0,63	0,51	0,67	0,63	0,60	0,62	0,57	0,58	-	-	-
Facteur de qualité mécanique $Q_m$	63	50	75	67	85	45	74	80	36	95	50	58	43	-	-	-
Constante piézoélectrique $d_{33}$ (pC/N)	210	420	275	230	490	600	300	600	650	480	650	650	550	3	18	8
Conditions de polarisation (Tension - Durée)	1200V 1h	1000V 1h	2000V 1h	1200V 1h30	1200V 1h30	950V 1h30	900V 1h30	1000V 1h30	1300V 1h	900V 1h	900V 1h	1000V 1h	1000V 1h30	1000V 1h30	1500V 1h30	2000V 2h

**Tableau III.26**  
Caractéristiques générales des céramiques frittées sous air à 1250°C/4 heures

Les résultats des échantillons frittés à 1250°C durant 12 heures sous vide sont reportés dans le tableau III.27. Dans le but d'obtenir un coefficient de couplage électromécanique élevé associé à un état de transparence, nous avons choisi les compositions avec 8 % at de La ainsi que la composition avec la meilleure valeur de  $k_p$ . L'augmentation de la densité grâce au frittage sous vide permet l'amélioration des caractéristiques piézoélectriques et notamment de la valeur de  $k_p$  (tableau III.28). Les cycles d'hystérésis des échantillons 15, 2 PLZT 11 et 8 frittés sous vide sont présentés sur la figure III.60.

Caractéristiques	8	11	12	13
$\epsilon_r$ à 1,6 kHz	2385	4945	4133	4420
tg $\delta$ à 1,6 kHz	0,021	0,043	0,044	0,040
Champ coercitif $E_c$ (V/mm)	576	340	562,5	375
Polarisation rémanente ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	34,7	30	26,45	29
Constante de fréquence N (kHz.mm)	1773	1936	1968	1909
Coefficient de couplage électromécanique $K_p$	0,72	0,67	0,61	0,63
Facteur de qualité mécanique $Q_m$	62	40	35	56
Constante piézoélectrique $d_{33}$ (pC/N)	655	700	590	560
Conditions de polarisation	1300V 1h	900V 1h	1100V 1h30	800V 1h30

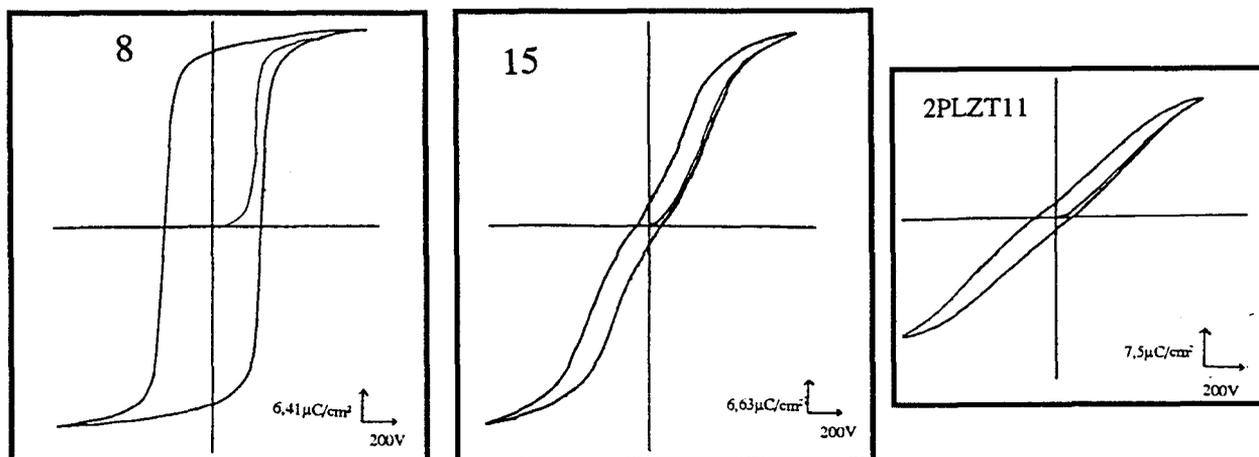
**Tableau III.27**

Caractéristiques générales des céramiques frittées sous vide à 1250°C/12 heures

Compositions	Frittage (air) 1250°C/4 h		Frittage (vide) 1250°C/12 h	
	Densité relative (%)	$K_p$	Densité relative (%)	$K_p$
8	97,40	0,67	99,63	0,72
11	96,73	0,62	99,73	0,67
12	97,05	0,57	99,66	0,61
13	96,73	0,58	99,43	0,63

**Tableau III.28**

Comparaison du coefficient de couplage électromécaniques des échantillons frittés sous air et sous vide



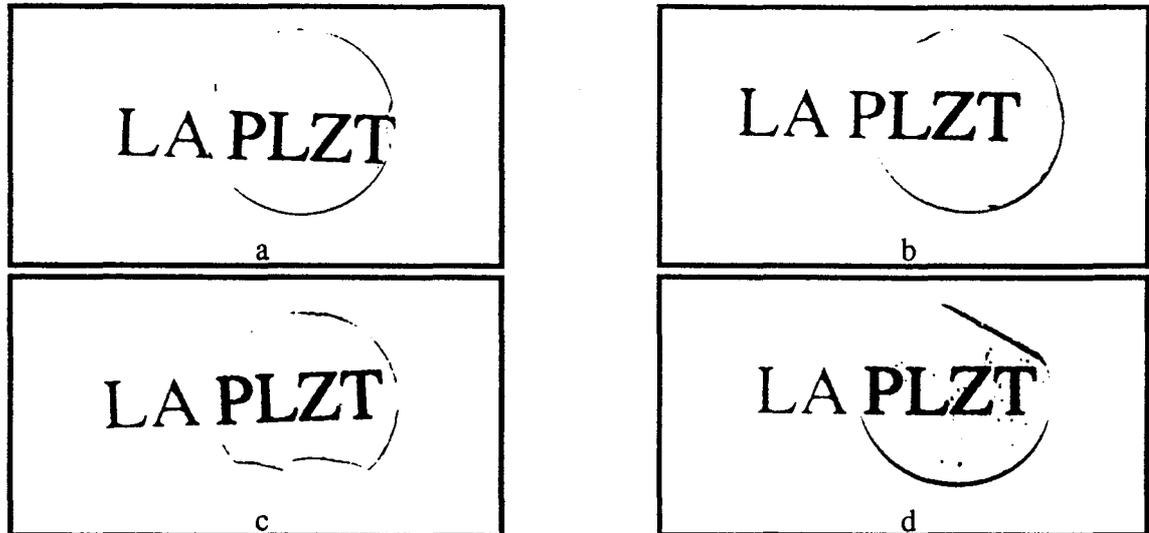
**Figure III.60**

Cycles d'hystérésis des échantillons frittés sous vide à 1250°C/12 heures

## IX-2 CARACTERISATIONS OPTIQUES

### IX-2-1 Préparation des échantillons

Les pastilles découpées en tranche sont rectifiées et polies au micron sur les deux faces. Les échantillons 11, 12, PLZT 9/65/35 après réaction à 950°C/10 heures broyée au planétaire 4 heures (CIP 400 MPa) et 2 PLZT 11 après réaction à 950°C/6 heures broyée par attrition 30 mn dans H<sub>2</sub>O (CIP 200 MPa), frittés sous vide à 1250°C durant 12 heures, sont présentés sur la figure III.61 : nous pouvons vérifier leurs transparence dans le visible.



**Figure III.61**

Céramiques frittées sous vide : 1250°C/12 heures, polies au  $\mu\text{m}$

a : 11, épaisseur = 0,44 mm ; b : 12, épaisseur = 0,36 mm

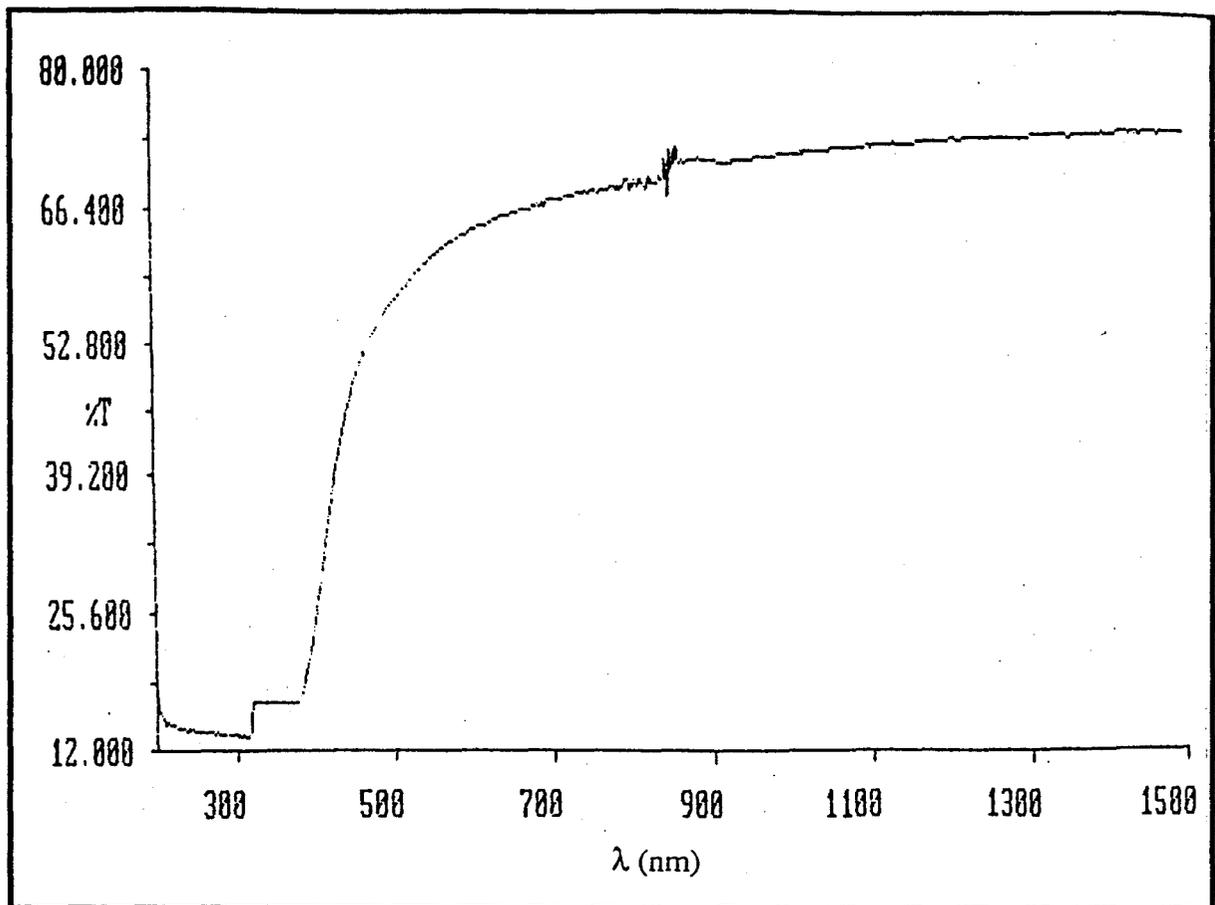
c : PLZT 9/65/35 réagie à 950°C/10 h, broyée 4 heures au planétaire, CIP 400 MPa, épaisseur = 0,32 mm  
d : 2 PLZT 11 réagie à 950°C/6 h, broyée 30 mn par attrition dans H<sub>2</sub>O, CIP 200 MPa, épaisseur = 0,53 mm

### IX-2-2 Résultats

La transmission en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon 2 PLZT 11 d'épaisseur 0,53 mm, mesurée avec le spectromètre  $\lambda 9$  de Perkin Elmer, est représentée sur la figure III.62. L'échantillon possède une transmission de 64,1 % à  $\lambda = 610$  nm. Cette valeur est reportée sur la figure III.63 en comparaison avec les autres techniques de préparation des PLZT.

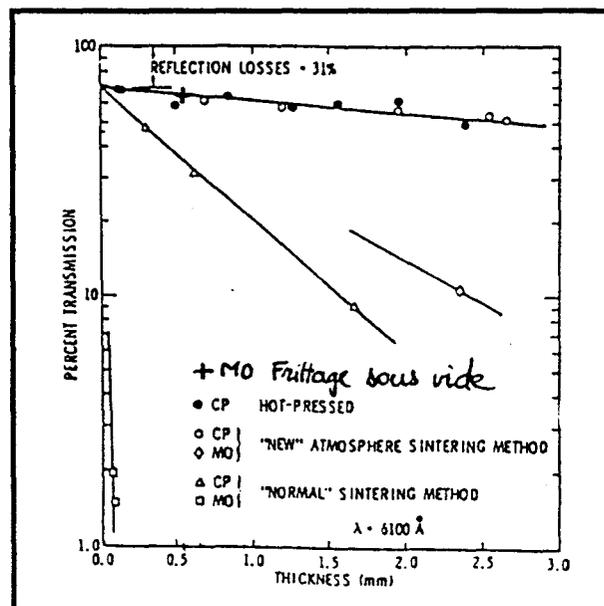
Nous constatons que le résultat est tout à fait comparable aux résultats d'échantillons PLZT 9/65/35 préparés par coprécipitation et pressage à chaud ou coprécipitation et frittage sous atmosphère (G. Snow [64]). Les valeurs des échantillons obtenus par mélange d'oxyde et frittage sous atmosphère ou frittage normal sont bien inférieures.

La courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon 11 d'épaisseur 0,66 mm est présentée sur la figure III.64. La transmission est de 64 % à 1500 nm, 46,5 % à 610 nm et s'annule à 380 nm (longueur d'onde de coupure :  $\lambda_c$ ). Le gap peut être estimé par la relation  $\epsilon_g = hc/\lambda_c = 1,24/\lambda_c$ . Il est de 3,26 eV pour la composition 11. Nous avons reporté sur la figure III.65, la transmission à 610 nm pour différentes épaisseurs et nous en déduisons que la transmission de l'échantillon 11 pour une épaisseur de 0,53 mm est de 60,8 %. Cette valeur est inférieure à la transmission de la composition 2 PLZT 11 (9/65/35) qui est de 64,1 %.



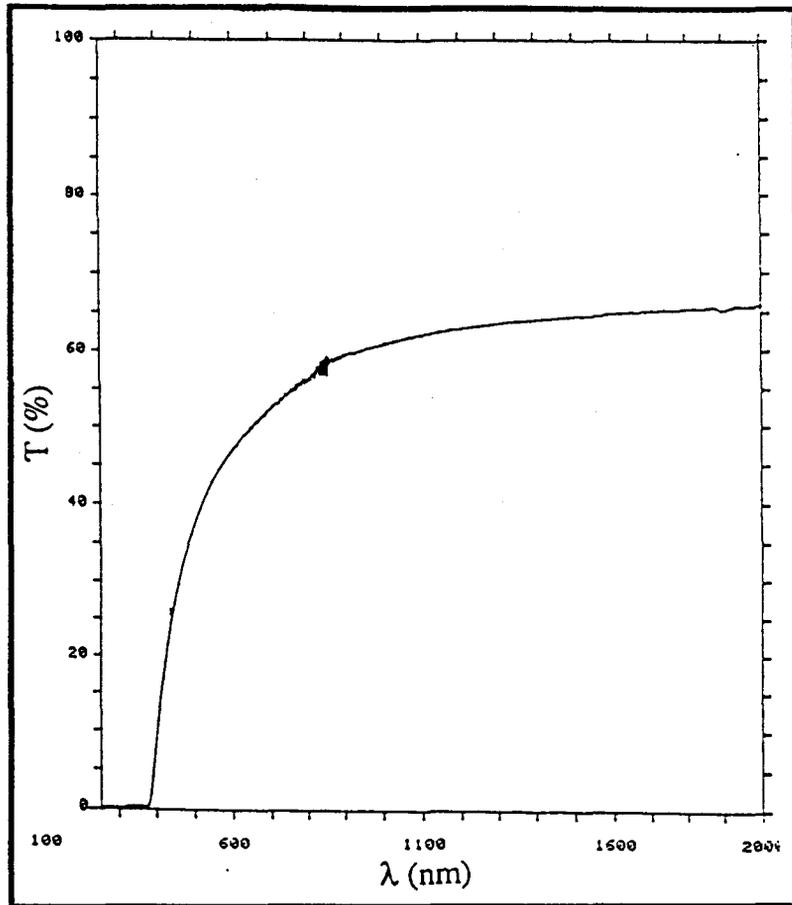
**Figure III.62**

Courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde : échantillon: 2 PLZT 11  
broyée par attrition 30 mn dans H<sub>2</sub>O, CIP 200 MPa, frittée sous vide 1250°C/12 heures  
Épaisseur : 0,53 mm



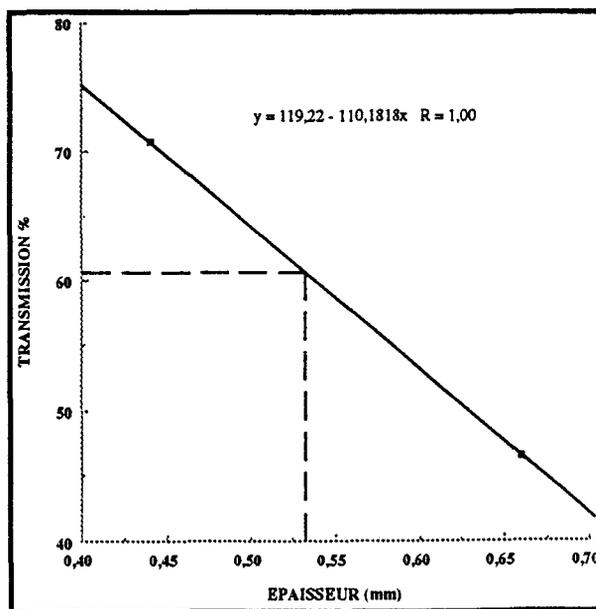
**Figure III.63**

Comparaison du frittage sous vide de poudre obtenue par mélange d'oxyde avec les autres techniques présentées dans la littérature pour la composition PLZT 9/65/35



**Figure III.64**

Courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde de l'échantillon 11 fritté à 1250°C/12 heures sous vide et d'épaisseur 0,66 mm



**Figure III.65**

Transmission en fonction de l'épaisseur de l'échantillon 11 fritté sous vide à 1250°C/12 heures

### IX-3 DISCUSSION

La composition 11 (8/65,11/34,89) présente des propriétés piézoélectriques intéressantes ( $K_p = 0,67$ ) compatibles avec un état de transparence. Nous pensons qu'il serait intéressant de déterminer son coefficient électrooptique et de développer de nouvelles compositions en faisant varier les concentrations des éléments de base dans une région très proche de cette composition, ou d'y incorporer de nouveaux éléments de substitution.

### X- CONCLUSION

Les différentes techniques de mise en forme et de densification étudiées nous ont permis d'élaborer des cibles de différentes densités pour le dépôt par pulvérisation cathodique ; notamment :

- des cibles de poudre avant réaction, pressée uniaxialement à froid à 116,2 MPa, de densité relative de l'ordre de 50 %,
- des cibles de poudre ayant réagi pressée uniaxialement à froid à 116,2 MPa avec ajout de 4 % de PEG,
- des cibles de céramique frittée sous air (1250°C/4 h) ayant une densité relative supérieure à 95 %, une taille de grain inférieure à 3  $\mu\text{m}$  et la composition stoechiométrique.

Nous avons par ailleurs montré que lors du frittage sous air, la taille de grain varie selon l'équation de croissance normale  $D^n = Kt$ .

Des céramiques massives transparentes ayant d'excellentes caractéristiques piézoélectriques qui serviront de matériaux de référence sont préparés par la technique de frittage sous vide dont les paramètres ont été optimisés.

Le traitement thermique retenu (1250°C/12 heures) permet l'obtention de céramique de densité relative égale à 98,74 % avec une taille moyenne de grain de 4,6  $\mu\text{m}$ .

Un ajout de PbO n'est pas favorable dans le cas de frittage sous vide ; d'une part il favorise une croissance des grains, d'autre part la présence de PbO aux joints de grains ne permet pas la transmission de la lumière.

Des échantillons transparents de densités relatives égales à 99,73 % et 99,87 % sont obtenus après frittage sous vide à 1250°C durant 12 heures, pour les échantillons :

- 2 PLZT 11 ayant réagi à 950°C/6 heures, broyée par attrition 30 mn dans  $\text{H}_2\text{O}$ , pressée isostatiquement à froid à 200 MPa,
- 2 PLZT 11 ayant réagi à 950°C/10 heures, broyée au planétaire 4 heures dans l'éthanol, pressée isostatiquement à froid à 200 MPa.

Des compositions autres que la 9/65/35 sont étudiées, parmi celles-ci la composition 8/65,11/34,89 présente un  $K_p$  de 0,67 associé à un état de transparence.

## **QUATRIEME PARTIE**

**DEPOT DE CERAMIQUE EN COUCHE MINCE  
PAR PULVERISATION CATHODIQUE  
RF MAGNETRON**

## I- OBJECTIF

Nous cherchons à obtenir un dépôt de PLZT d'une bonne adhérence sur le substrat, et de mêmes structure et stoechiométrie que le matériau cible. Dans ces conditions, les propriétés requises pour les applications en électronique de ce dépôt devraient être obtenues.

La première étape de cette recherche consiste en une étude systématique des caractérisations des dépôts. Elle comprend :

- la détermination de la composition des couches déposées en fonction notamment des conditions de dépôt, le contrôle de l'uniformité de la composition aussi bien en épaisseur que sur la totalité de la surface du film déposé sur substrat de grand diamètre et l'obtention de la stoechiométrie désirée,
- la détermination de la structure cristalline des couches (comparaison avec la cible correspondante),
- l'évolution de la structure lors de recuits.

La technique de dépôt utilisée est la pulvérisation cathodique RF magnétron. Ce choix est dû à la possibilité d'obtenir une croissance épitaxiale. Une comparaison des différentes méthodes est présentée dans le tableau IV.1 [91].

(\*) Indice de qualité du moins bon (1) au meilleur (10)

Méthode	Vitesse de dépôt (Å/mn)	Epitaxie (*) 1-10	Stoechiométrie (*) 1-10	Humide/ sèche H/S	Température (°C)		Coût élevé (E) faible (F)	Problèmes divers
					Substrat	Recuit		
Pulvérisation RF	5-50	8	3	S	Tamb-700	500-700	E	ions négatifs
Pulvérisation magnétron	50-300	5	5	S	Tamb-700	500-700	E	surface de cible
Pulvérisation RF magnétron	50-100	9	5	S	Tamb-700	500-700	E	
Pulvérisation par faisceau d'ions	20-100	9	8	S	Tamb-700	500-700	E	uniformité
Evaporation	100-1000	7	4	S	Tamb-700	500-700	E	contrôle de vitesse
Dépôt laser	50-1000	9	6	S	Tamb-700	500-700	E	débris uniformité
Sol-gel	1000 Å / couche	2-8	9	H	Tamb	450-800	F	revêtements multiples
MOD	3000 Å / couche	2	9	H	Tamb	500-800	F	température de recuit élevée
MOCVD	50-1000	5	7	S	400-800	600	E	température de substrat élevée

**Tableau IV.1**

Comparaison des différentes méthodes de préparation des films minces ferroélectriques de type PZT [91]

De l'ensemble de ces méthodes, ce sont les techniques de dépôt par voie sol-gel et pulvérisation cathodique réactive qui ont donné les meilleurs résultats en terme de qualité cristalline des couches déposées [92]. Cependant les travaux publiés, présentés au paragraphe II.2 indiquent des propriétés non optimisées.

La pulvérisation cathodique a été préférée à l'évaporation thermique car c'est avant tout un effet de transfert de moment cinétique entre l'ion incident et un des atomes de la cible : elle ne dépend donc que faiblement des liaisons chimiques de la source et il est possible théoriquement de déposer une couche mince dont la composition est exactement la même que celle de la cible, même si le matériau de celle-ci comporte un élément volatil (cas du plomb).

Aussi la condensation du matériau éjecté est très différente dans la pulvérisation et l'évaporation. En effet, la croissance d'une couche mince évaporée se fait à partir de germes microscopiques se fixant préférentiellement sur les accidents microgéométriques du substrat. Par contre, la croissance d'une couche mince pulvérisée se fait à partir d'un plus grand nombre de centres de nucléation créés par le plasma : dépôt de charges, bombardements par des particules électrisées. Ce type de croissance permet à la coalescence intergranulaire d'intervenir rapidement, ce qui fait que la couche pulvérisée devient continue pour une épaisseur plus faible que la couche évaporée [93] [4].

## II- ETAT DE L'ART

### II-1 PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON

#### II-1-1 Présentation

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite ( $10^{-1}$  à  $10^2$  Pa). Le principe de cette technique est illustré sur la figure IV.1.

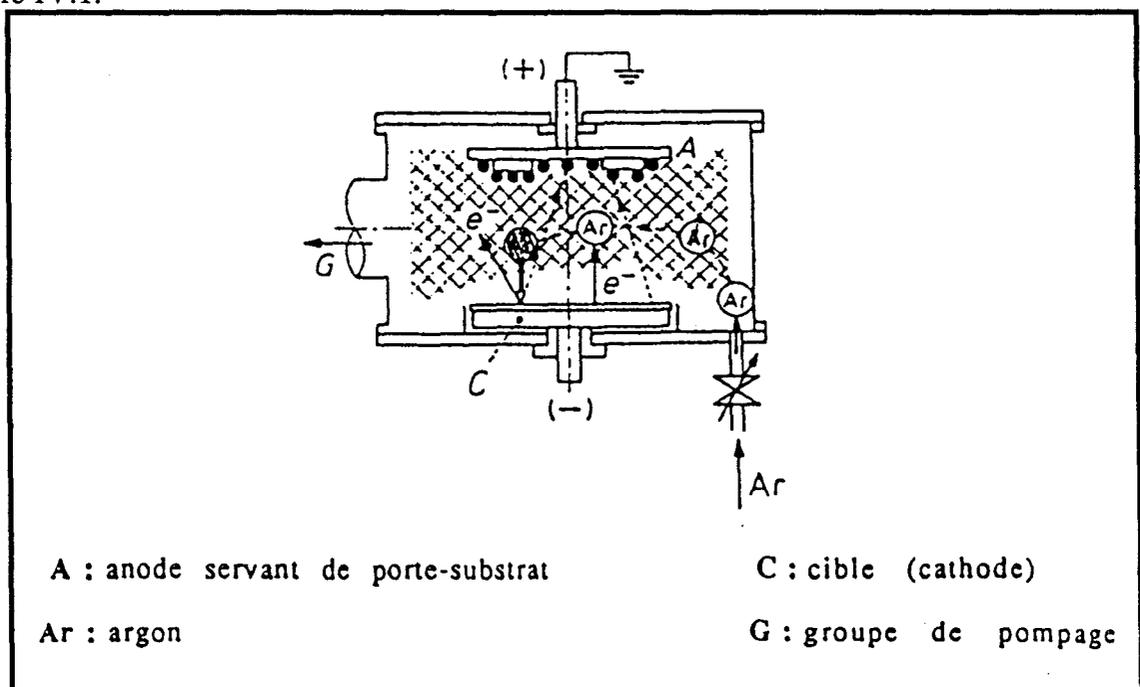


Figure IV.1

Schéma de principe d'une enceinte de pulvérisation

Le matériau à déposer est appelé matériau cible. Il est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas, l'anode sert de porte-substrat. Elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite son utilisation.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 et  $10^2$  Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage lumineux localisé entre les deux électrodes. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur. Il contient alors des électrons qui sont attirés par l'anode et des ions positifs qui sont accélérés vers la cathode et la bombardent ; sous l'effet de l'impact ionique, les atomes constituant la cathode sont éjectés et viennent se condenser sur le substrat pour former la couche mince.

La pulvérisation cathodique est dite réactive quand un gaz réactif avec la cible est introduit dans l'enceinte en plus du gaz rare. Ce gaz réagit avec les atomes pulvérisés et forme le composé sur le substrat.

Le procédé de pulvérisation en radio-fréquence ou diode RF est utilisé lorsque l'on veut déposer des matériaux non conducteurs. On utilise pour cela une tension alternative pour que la cible puisse écouler les charges apportées par les ions.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation classique qui permet d'accroître la vitesse de dépôt. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible.

Dans ce cas, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

## II-1-2 Les différentes étapes du dépôt

Les différentes étapes du dépôt sont :

### - la création du plasma :

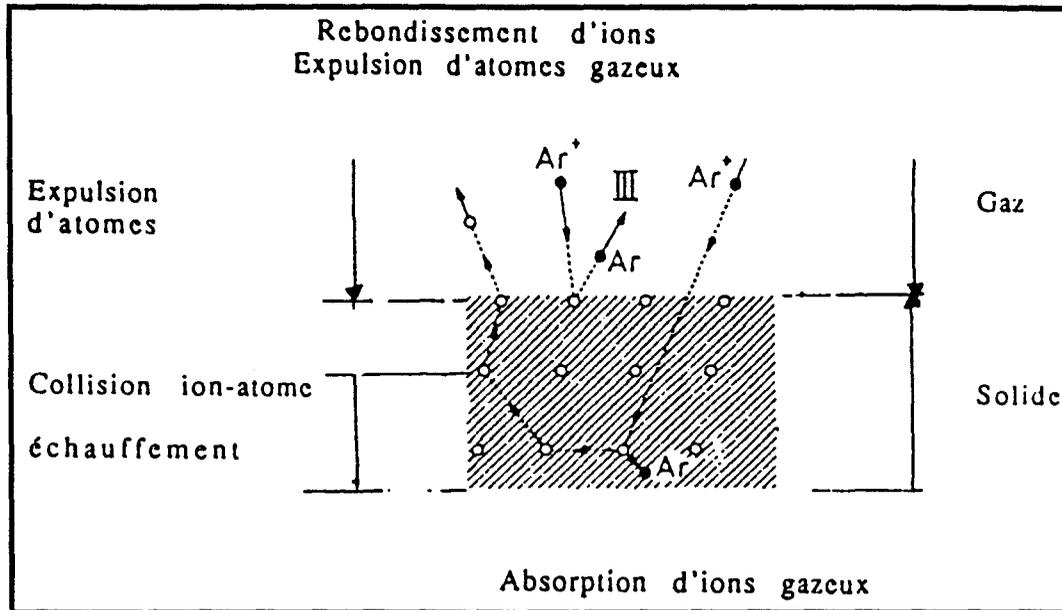
Le plasma est obtenu à partir d'une décharge électrique lumineuse. Il s'agit plus particulièrement de la décharge anormale établie entre une anode et une cathode, stable entre 0,1 et quelques centaines de Pa et capable de fournir une densité de puissance de  $10^{-2}$  à quelques watts par  $\text{cm}^2$  sur la cathode.

### - le mécanisme de pulvérisation :

Le plasma créé contient des ions  $\text{Ar}^+$  et des électrons. Les ions  $\text{Ar}^+$  atteignent la cible (cathode) avec une énergie comprise entre 0,1 et 10 KeV. Une partie de ces ions est rétrodiffusée élastiquement, mais la plupart transfèrent leur énergie à la cible et l'on peut observer l'éjection d'atomes de surface selon le processus schématisé sur la figure IV.2.

L'ion incident d'argon pénètre dans le réseau atomique de la cible, cède sa quantité de mouvement aux atomes qu'il rencontre et les déplace. La perturbation ainsi créée se propage de proche en proche sur les atomes voisins jusqu'à l'expulsion d'un atome en surface.

La pulvérisation est d'abord un phénomène de collision et parfois ensuite un processus thermique d'évaporation.



**Figure IV.2**  
Mécanisme de pulvérisation

*\* Le seuil de pulvérisation*

Le seuil de pulvérisation est l'énergie minimale que la particule incidente doit posséder pour provoquer l'éjection d'un atome. L'énergie de seuil d'un grand nombre de métaux est en général inférieur à 20 eV. Cette valeur est 3 à 4 fois plus grande que la chaleur de sublimation des matériaux.

*\* Le rendement de pulvérisation*

L'effet de pulvérisation est caractérisé par une grandeur appelée rendement de pulvérisation S.

$$S = \frac{\text{nombre d'atomes éjectés}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

Il dépend :

- de la nature de la cible (notamment il augmente au fur et à mesure que la couche électronique externe des atomes se remplit),
- de la nature des particules incidentes (plus le numéro atomique de la particule incidente est élevé, plus son volume et sa masse seront importants ; cela permet une plus grande probabilité d'interaction avec les premières couches de la cible, donc de transférer l'énergie près de la surface, et d'autre part de transmettre une énergie supérieure lors de la collision),
- de l'angle d'incidence.

- le transfert des espèces de la cible vers le substrat :

Le transfert des espèces s'effectue sous une pression comprise entre  $10^{-2}$  et 10 Pa. La plupart des particules pulvérisées sont neutres, il n'y aurait qu'environ 1 % de particules éjectées sous forme d'ions.

Le composé chimique pulvérisé est restitué sur le substrat par suite de recombinaisons intervenant plus vraisemblablement à la surface du dépôt en cours de formation.

D'autres particules énergétiques provenant des réflexions des ions qui bombardent la cible, arrivent sur les substrats. Bien que peu nombreuses, elles peuvent s'incorporer dans la couche mince si leur énergie est suffisante. Mais les particules majoritaires arrivant sur l'anode sont les électrons secondaires provenant de la cathode qui ont traversé l'espace interélectrode sans effectuer de collisions. L'impact de ces électrons rapides provoque une élévation de la température des substrats et de la couche mince. La nucléation de la couche mince peut être modifiée. L'élévation de température favorise aussi des processus de réémission de la couche mince et des phénomènes de diffusion dans le volume de la couche.

- la condensation et la croissance des couches pulvérisées :

Le dépôt sur le substrat s'effectue par condensation. Les atomes pulvérisés n'ayant en moyenne subi aucun choc avec le gaz résiduel arrivent sur le substrat avec une certaine énergie. Ces atomes rencontrent des sites de fixation ou sites de nucléation. Ces sites (défauts cristallins ou impuretés) agissent comme des germes de croissance constituant autant de monocristaux qui vont grossir préférentiellement pour former des îlots. Les îlots vont se rejoindre en laissant apparaître des canaux non recouverts. Ceux-ci vont se combler progressivement, mais peuvent laisser des microtrous jusqu'à un stade avancé du dépôt.

Malgré tout, la répartition uniforme et la grande densité des îlots de croissance font que l'on obtient une couche continue de faible épaisseur, ce qui favorise une bonne adhérence.

## II-1-3 Caractéristiques des revêtements obtenus

### II-1-3-1 *Conditions de dépôt*

Le choix des conditions de dépôt (la nature du gaz utilisé, la pression, la puissance RF et la distance cible-substrat), en plus de la nature de la cible et du substrat déterminent la composition, les propriétés cristallines et la morphologie des dépôts élaborés par pulvérisation cathodique RF.

### II-1-3-2 *Importance du substrat*

#### • *La nature du substrat*

Dans le cas de dépôt de film mince pour application électrooptique comme les guides d'onde, l'indice de réfraction du matériau substrat doit être inférieur à celui du matériau film. Le tableau IV.2 donne les valeurs de l'indice de réfraction de monocristaux pour les substrats potentiels de films minces ferroélectriques PLZT, dont l'indice de réfraction est compris entre 2,4 et 2,6 (à 633 nm).

D'autre part, le choix du substrat et de sa température conditionne le phénomène d'épitaxie lors de la croissance du film. Pour cela, il faut que la dimension de l'un des côtés de la maille élémentaire du nouveau cristal naissant (film que l'on dépose) soit voisine de celle du côté correspondant au cristal existant (substrat). Les caractéristiques structurales de la PLZT et des substrats potentiels sont répertoriées dans le tableau IV.2.

Cristal	Plan (h k l)	Paramètres de maille (Å)	Structure	Indice de réfraction n (633 nm)
PLZT		4,08 (9/65/35)	Perovskite (pseudocubique)	2,5
Saphir	(0001)	a = 4,759, c = 12,991	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rhomboédrique)	1,8
SrTiO <sub>3</sub>	(100)	3,9051	Perovskite (cubique)	2,39
GaP	(111)	5,448	Blende (cubique)	
GaAs	(100)	5,6534	Blende (cubique)	
Si	(100), (111)	5,4301	Diamant (cubique)	
MgO	(100)	4,203	NaCl (cubique)	1,74

**Tableau IV.2**  
Caractéristiques structurales de la PLZT et des substrats potentiels

• *La température du substrat*

La température joue un rôle clé dans la croissance de film ferroélectrique.

Le dépôt sur des substrats non chauffés produit des films amorphes qui nécessitent un recuit aux températures comprises entre 500°C et 800°C, pour obtenir la cristallisation de la phase ferroélectrique [94].

Les films déposés sur les substrats dans la gamme de 350°C-700°C sont cristallins mais un recuit ultérieur au dépôt améliore les propriétés du film.

Des films PLZT déposés à haute température peuvent être élaborés avec un degré élevé d'orientation cristalline préférentielle ou épitaxie (paragraphe suivant).

Des travaux récents sur la préparation de films PZT [91] suggèrent que le recuit ultérieur au dépôt peut être effectué près de la température de croissance du film. La phase cristalline dépend fortement de la température du substrat avec formation respectivement de la phase pyrochlore en-dessous de 500°C, de la phase ferroélectrique entre 450°C et 650°C et des phases non ferroélectriques aux températures supérieures.

Comme pour les changements structuraux, la composition du film est sensible à la température du substrat pour beaucoup de matériaux ferroélectriques. Roy et al [91] ont trouvé une forte perte en Pb au-dessus de 550°C dans le cas de PbTiO<sub>3</sub> et PbZrO<sub>3</sub> déposés par pulvérisation-rf.

En rapport avec la perte en Pb, il se forme des phases pauvres en Pb, telles que Pb(Zr, Ti)<sub>3</sub>O<sub>7</sub> aux températures de substrat élevées.

Il existe donc une gamme de température étroite mais élevée pour la synthèse de films ferroélectriques.

## II-2 REVUE DES RESULTATS PUBLIES SUR LE DEPOT DE PLZT PAR PULVERISATION CATHODIQUE-RF

Le dépôt de PLZT par pulvérisation cathodique-rf a été étudié par de nombreux auteurs depuis 1976 [6] [7] [49] [95] [96] [97] [98] [99] [100] [101] [102] [103]. Nous avons répertorié dans les tableaux IV.3, les conditions de dépôt utilisées ainsi que les caractérisations des films minces obtenus.

La structure des films minces est relative à la température de dépôt.

Pour les températures inférieures à 300-350°C, les films sont amorphes.

Au-dessus de 300-350°C, les films sont polycristallins mais de structure pyrochlore, et il faut élever la température au-dessus de 500°C pour obtenir la structure perovskite. Les films polycristallins sont aussi obtenus par dépôt de la phase amorphe suivi par un recuit à la température de cristallisation.

Les films minces monocristallins sont déposés épitaixialement sur des substrats monocristallins appropriés aux températures supérieures à la température épitaixiale. Celle-ci dépend de la composition du film et de la nature du substrat. Ces films monocristallins peuvent également être obtenus à partir de films amorphes sur substrats monocristallins après recuit aux températures supérieures à la température épitaixiale.

La structure cristalline des films dépend de la température et de la nature du substrat, et de la vitesse de dépôt [7] (figure IV.3).

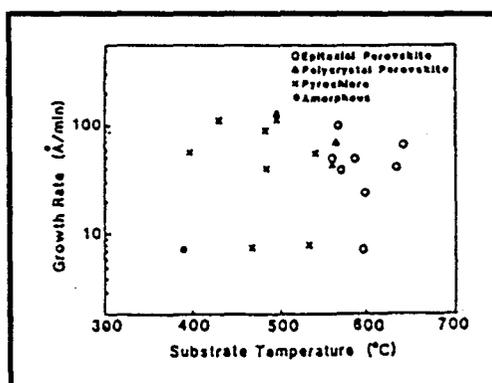


Figure IV.3

Structures cristallines des films déposés à diverses températures et vitesses de dépôt

De même que pour les changements structuraux, la composition du film est sensible à la température du substrat.

Ishida et al [98] ont étudié la composition de films PLZT (environ 0,9  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) sur un substrat de saphir ; ils observent une composition uniforme en profondeur, cependant une couche de 200 Å en surface est plus riche en Pb. Pour les substrats GaAs et GaP, une diffusion du Pb dans les substrats est détectée.

Volz et al [101] indiquent que les différences de propriétés observées entre les films et les céramiques peuvent être dues à de faibles écarts de compositions.

Référence	Cible	Pression résiduelle (Torr)	Nature du gaz	Distance cible/substrat (mm)	Température du substrat (°C)	Nature du substrat	Vitesse de dépôt (Å/h)	Epaisseur (µm)	Puissance RF (W/cm <sup>2</sup> )	Nature du dépôt	Caractéristiques
[49]	PLZT 9/65/35 + 0,3 et 8 % de PbO frittée	7.10 <sup>2</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 50/50		480 à 680 quartz : 550 Pt : T < 550	Pt et quartz fondu	3600	+ 3 % PbO → 8 µm + 8 % PbO → 2,8 µm sur Pt	3,6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PLZT obtenue à plus basse température sur Pt</li> <li>• Croissance orientée : augmente avec la température du substrat</li> <li>• Quand la température augmente, on obtient la PLZT même sans excès de PbO</li> <li>• + PbO : la croissance cristalline augmente, la température d'apparition de la PLZT diminue Pt : 635°C → PLZT (110)</li> </ul>	E <sub>c</sub> > 250 kV/cm (60 Hz) pour dépôt avec 3 % d'excès de PbO sur Pt
[95]	PLZT 7/65/35 coprécipitée	≈ 10 <sup>-1</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 90/10		Température ambiante à 500°C	Pt	2000 à 4000	1 à 5	1,2-3		E <sub>c</sub> = 120 kV/cm P <sub>r</sub> = 7,7 µC/cm <sup>2</sup> (60 Hz)
[96]	PLZT 9/65/35 + PbO (1) céramique pressée à chaud (2) céramique pulvérisée (3) mélange d'oxydes	4-5.10 <sup>2</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 50/50		200 à 1200 (2) 440 (3) 470	Quartz fondu	6000	1 à 3	1,8 à 2,2	<ul style="list-style-type: none"> <li>(2) +8% PbO → Zr/Ti = 35/65 (après recuit 650°C/12h)</li> <li>(3) +3% PbO → Zr/Ti = 40/60 et défaut de Pb (après recuit 650°C/12h)</li> </ul> Pour les températures de substrat < 350°C → amorphe	
[97]	Poudre réagie préparée chimiquement 7/65/35 18/0/100				450 à 700	SrTiO <sub>3</sub> (100) 20x15x1 mm <sup>3</sup>	1800 à 3600	1		A 500°C, seuls les pics (100) (200) (300) de PLZT → croissance épitaxiale de PLZT/SrTiO <sub>3</sub>	
[98]	PLZT frittée + 3 % PbO 9/65/35 8/65/35 0/65/35	7.10 <sup>2</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 90/10 50/50	35	600 à 700 → 695	Saphir (0001) SrTiO <sub>3</sub> (100) Si (100) (111) GaAs (100) GaP (111)		0,5 à 2	4,6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Saphir (0001) : 620°C → PLZT (110) 700°C → PLZT (111), (222) 650°C → (110), (111), (222)</li> <li>• SrTiO<sub>3</sub> (100) : 700°C → PLZT (100), (200)</li> <li>• GaP (111), GaAs (100) : 620°C → PLZT (110), (220)</li> <li>• Si → PLZT (110)</li> </ul>	Dépôt sur saphir à λ = 632,8 nm n = 2,49

Tableau IV.3

Dépôt de PLZT par pulvérisation cathodique RF

Référence	Cible	Pression résiduelle (Torr)	Nature du gaz	Distance cible/substrat (mm)	Température du substrat (°C)	Nature du substrat	Vitesse de dépôt (Å/h)	Epaisseur (µm)	Puissance RF (W/cm <sup>2</sup> )	Nature du dépôt	Caractéristiques
[99]	PLZT 7/65/35 coprécipitée Ø 80 mm	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-2</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 90/10	40	ambiante à 500 → 360	Pt	2000 à 5000	1-5 4,4	2 à 3 1,6 kV	Ambiante → amorphe 360°C → pyrochlore + recuit 800°/5 h → perovskite	ε <sub>s</sub> = 1000-2500 pour 100 kHz à température ambiante T <sub>c</sub> ≈ 215°C E <sub>c</sub> = 7,5 kV/cm P <sub>r</sub> = 9,8 µC/cm <sup>2</sup> pour 46 kV/cm et 60 Hz
						Quartz fondu		2,7		Recuit 700°C/3 h	Transmittance à 6500 Å = 75 % seuil = 3400 Å
[100]	PLZT 7/65/35 18/0/100 14/0/100 7/0/100 Poudre réagie Ø 80 mm	1-2.10 <sup>-1</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 90/10	30	400-700 → 500	SrTiO <sub>3</sub> (100) MgO (100) 1,5x10x1 mm <sup>3</sup> poli et attaqué à l'acide phosphorique ou nitrique	1800-4800	0,3-1,7	1-3 0,9-1,6 kV	Croissance épitaxiale sur les deux types de substrat	- Film 7/65/35 ε <sub>s</sub> ~3 à 100 kHz - Film 14/0/100/MgO seuil de transmittance 3450 Å n = 29 à 4000 Å n = 24 à 1000 Å
[101]	PLZT 8,5/65/35 + 20 % PbO Pressage à chaud (O <sub>2</sub> ) 800°C après réaction à 850°C	4,5.10 <sup>-3</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 83,3/16,7	40	500-550	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			9,5		E <sub>c</sub> = 100 kV/cm P <sub>r</sub> = 20 µC/cm <sup>2</sup> f = 0,1 Hz
[6]	PLZT Poudre Ø 100 mm	6,3.10 <sup>-2</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 60/40		500	Saphir	4200 à 6000	0,6-3	2	Polycristallin, perovskite Cible : Pb <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,6</sub> ... Film : Pb <sub>1,3</sub> Zr <sub>0,57</sub> Ti <sub>0,43</sub> ...	
[102]	PLZT 9/65/35 + 3 % PbO + 5 % PbO frittée ou pressée à chaud à 1100°C		Ar/O <sub>2</sub> 40/60	50	300-600	Verre  Quartz  Saphir	20-25	3-10  2-8  2-5	1,9-2,1	Température du substrat : 350°C → film amorphe +3% PbO → 550°C : perovskite + PbTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +5% PbO → 600°C : perovskite Polycristallin quelque soit le substrat. Film d'excellente qualité sur le quartz et de qualité raisonnable sur les autres substrats	

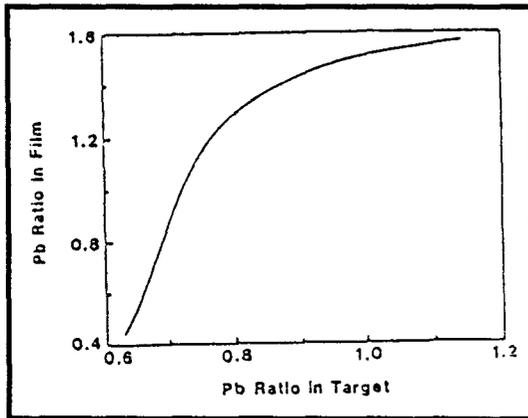
Tableau IV.3 (suite)

Dépôt de PLZT par pulvérisation cathodique RF

Référence	Cible	Pression résiduelle (Torr)	Nature du gaz	Distance cible/substrat (mm)	Température du substrat (°C)	Nature du substrat	Vitesse de dépôt	Epaisseur (μm)	Puissance RF (W/cm <sup>2</sup> )	Nature du dépôt	Caractéristiques
[103]	PLZT 7/65/35 coprécipité Ø 100 mm	10 <sup>-1</sup> .10 <sup>-2</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 90/10	50	ambiante à 750	Pt	40 à 500 nm/h		0,6 à 5,09	300~500°C → pyrochlore Les films déposés à 750°C ou recuit à cette température → perovskite	
		4.10 <sup>-2</sup>			400	Pt			1,9	Recuit à 750°C/3 heures	Constante diélectrique à 1 kHz = 5000 à température ambiante
[7]	PLZT 9/65/35 Mélange d'oxyde calciné à 700°C sous air durant 1 h	3.10 <sup>-3</sup>	Ar/O <sub>2</sub> 60/40	35	580	Saphir (0001)	80 Å/mn	-0,4	2,29	PLZT (111)	R = 1.10 <sup>-16</sup> m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup>

**Tableau IV.3 (suite)**  
Dépôt de PLZT par pulvérisation cathodique RF

Adachi et al [6] déterminent un écart de composition entre la cible et le film PLZT déposé. La figure IV.4 indique une concentration en Pb supérieure dans le film par rapport à la cible. Ils attribuent cet écart au rendement de pulvérisation élevé du Pb par rapport à celui des autres éléments.



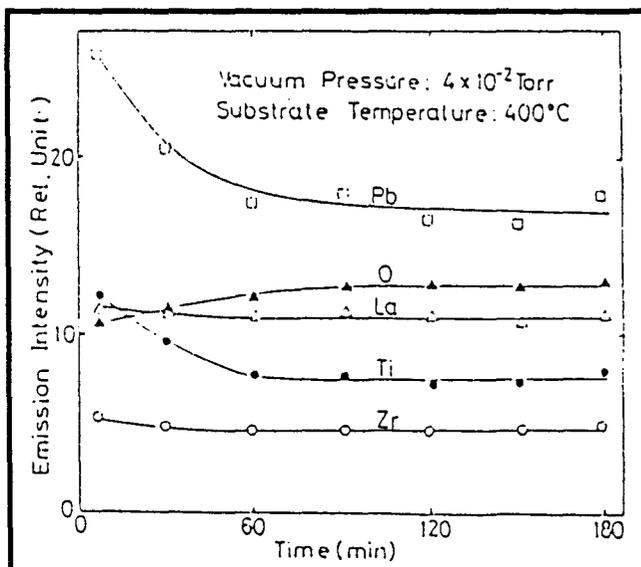
**Figure IV.4**  
Relation entre le rapport en Pb dans la cible et dans le film

Ces mêmes auteurs [7] constatent par ailleurs que le coefficient électrooptique quadratique R du film PLZT 9/65/35 est environ d'un facteur 10 par rapport à la valeur d'une céramique 9/65/35. Ils pensent que cela est dû à l'imperfection de la cristallinité dans le film mince et aux écarts de stoechiométrie.

Matsunami et al [96] et Neurgaonkar et al [102] indiquent qu'un excès imprécisé de PbO dans la cible est nécessaire pour maintenir la stoechiométrie du film durant la croissance.

Ibuki et al [103] ont déterminé par analyse du spectre de l'émission plasma, la durée de prépulvérisation nécessaire pour maintenir constantes les concentrations pour les divers éléments. La prépulvérisation correspond à la période entre le début de la pulvérisation de la cible et le début du dépôt sur le substrat.

Des rapports d'intensité d'émission stables, parmi les éléments sont obtenus après 90 minutes pour une puissance de 5,09 W/cm<sup>2</sup> (figure IV.5).



**Figure IV.5**  
Dépendance de la durée de pulvérisation sur les intensités de pic de l'émission plasma

Des croissances épitaxiales de PLZT peuvent être obtenues sur divers substrats monocristallins. L'orientation (100) peut être obtenue sur les substrats SrTiO<sub>3</sub> et MgO, l'orientation (110) sur les substrats GaP, GaAs, Si et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α et l'orientation (111) sur le substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α.

Okuyama et al [100] ont obtenu des propriétés cristallographiques de qualité décroissante pour les films épitaxiaux déposés respectivement : sur une surface (100) de SrTiO<sub>3</sub> clivée, sur une surface attaquée, sur une surface polie mécano-chimiquement et enfin sur une surface polie mécaniquement.

### III- DEPOT DE PLZT SUR SUBSTRAT Si

#### III-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les dépôts ont été effectués sur un bâti de pulvérisation cathodique-RF comprenant :

- un générateur RF de 300 watts,
- un système magnétron,
- des diamètres de cathode de 1 et 3 pouces (25,4 mm et 76,2 mm),
- un pompage turbomoléculaire permettant un vide limite de  $10^{-7}$  bar,
- une alimentation des gaz : Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (débitmètres massiques),
- une distance interélectrode réglable sous vide : 30 à 80 mm,
- un substrat chauffant : 20 à 750°C,
- une cartographie du porte-substrat  
 $\Delta T = \pm 10^\circ\text{C}$  sur un diamètre 3 pouces.

Les dépôts n°1 à 3 ont été effectués à partir de cibles de PLZT 9/65/35 (anciennes poudres) frittées à 1250°C durant une heure sous air, découpée et rectifiée.

Le dépôt n°4 est effectué à partir d'une cible de mélange d'oxydes (2 PLZT 11) pressé uniaxialement à froid. La cible est installée sur la cathode 1 pouce magnétron. Pour les dépôts n°1 à n°3, le substrat de Si de diamètre 4 pouces (10, 16 cm) est centré sur le porte-substrat. Pour le dépôt n°4, un substrat de Si de forme rectangulaire est placé au centre du porte-substrat. Les conditions sont présentées dans le tableau IV.4.

Dépôt n°	1	2	3	4
Cible	PLZT 9/65/35 frittée 1250°C/1h	PLZT 9/65/35 frittée 1250°C/1h	PLZT 9/65/35 frittée 1250°C/1h	Mélange d'oxydes 2 PLZT 11
Distance cible substrat (mm)	30	30	30	35
Composition : gaz de décharge : Ar/O <sub>2</sub>	90/10	100/0	100/0	100/0
Pression du gaz de décharge (mTorr)	20	30	10	100
Puissance RF (W/cm <sup>2</sup> )	3	1	1	2,36
Durée (heure)		5	0,5	9
Température du substrat	650	ambiante	650	ambiante

**Tableau IV.4**  
Conditions d'obtention des dépôts de PLZT/Si

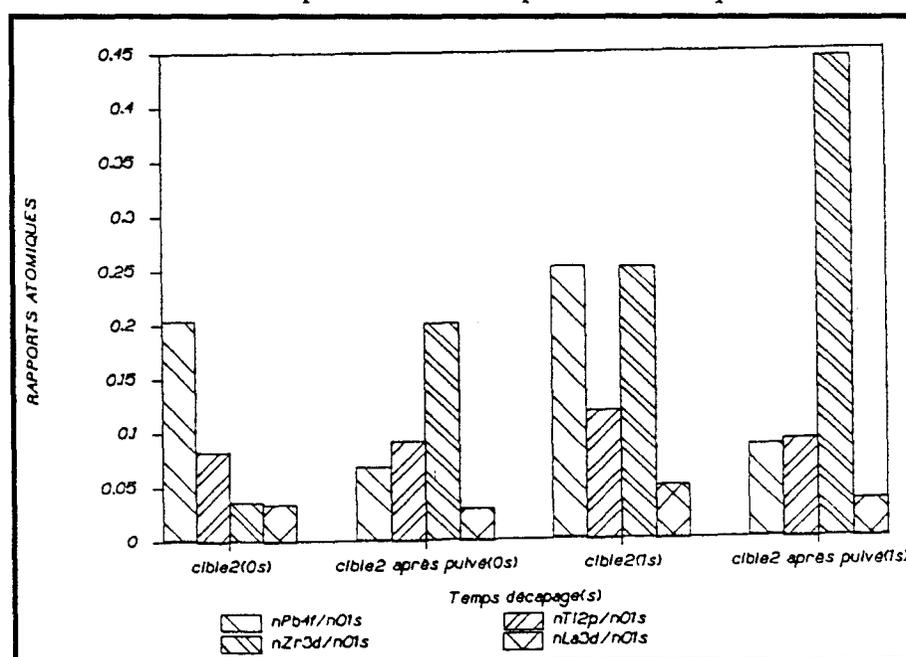
#### III-2 CARACTERISATION CHIMIQUE

La cible 1 est analysée avant et après pulvérisation par spectrométrie en dispersion de longueur d'onde (WDX), par XPS et par ICP-OES. La cible 2 est analysée par WDX. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.5.

Composition	Théorique	Résultats WDX (8 kV)	Résultats ICP-OES (Lyon)	Résultats XPS ( )Après 12 mn de décapage
Cible 1 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25	11,58 ± 1,59 3,65 ± 0,38 3,04 ± 0,24	14,77 3,32 3,38	7,33 (3,45) 1,64 (2,25) 1,22 (0,52)
Cible 1 après pulvérisation Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25	12,13 ± 2,96 3,25 ± 0,56 3,09 ± 0,53		2,25 (1,45) 3,27 (2,82) 0,11 (0,17)
Cible 2 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25	12,88 3,24 3,71		
Cible 4 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr			14,15 4,31 9,32	

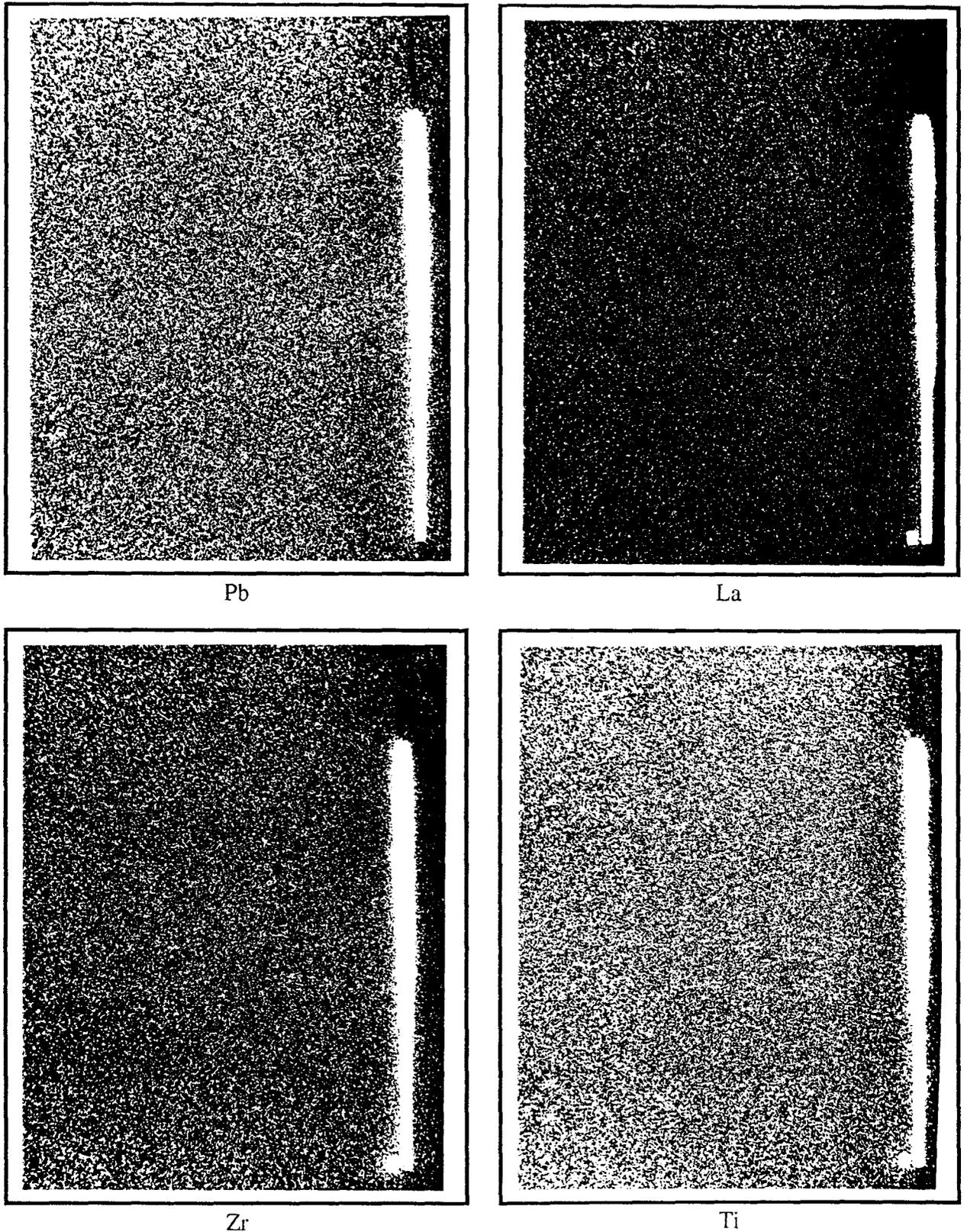
**Tableau IV.5**  
Caractérisation chimique des cibles

Les résultats d'analyses XPS (tableau IV.5 et figure IV.6) indiquent une diminution nette de la teneur en Pb en surface des cibles après pulvérisation (profondeurs analysées : quelques nm). En contrepartie, on observe un enrichissement en Zr. Cette variation de composition en surface n'avait pas été mise en évidence par les analyses WDX. Les cibles 1 à 3 (correspondant aux dépôts 1 à 3) proviennent de la même céramique massive. Les résultats obtenus pour chaque cible par analyse WDX sont identiques, compte tenu de la précision de la méthode. La cible 3 n'a donc pas été analysée. La méthode ICP est la plus précise. Ceci a été confirmé par des analyses de mélange d'oxydes. La composition des cibles est donc très proche de la composition théorique.



**Figure IV.6**  
Cible 2 avant et après pulvérisation - Résultats XPS  
(0s) : sans décapage ; (1s) : après décapage d'1 seconde

Les images X du dépôt n°1 (figure IV.7) indiquent que la répartition des éléments Pb, La, Zr et Ti est homogène en surface.



**Figure IV.7**  
Dépôt n°1 - Images X - Grandissement X 800 (barre = 100  $\mu\text{m}$ )

Les dépôts sont analysés par différentes techniques et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6.

Composition	Théorique	Résultats WDX (8 kV)	Résultats ICP-OES (Mons)	Résultats XPS ( ) Après 12 mn de décapage
Cible 1 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25	9,9 3,2 2,6		(4,2) 2,1 (2,3) 0,6 (0,6)
Cible 2 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25	9,9 2,7 3,1	14,6 3,1 4,2	13 (6,9) 1,7 (1,8) 1,2 (0,7)
Cible 3 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25		7,5 1,5 3,7	2,1 (0,7) 1,6 (1,4) 0,2 (0,1)
Cible 4 Pb/La Zr/Ti Pb/Zr	15,06 3,54 3,25		ICP-OES (Lyon) 31,1 4,9 4,9	

**Tableau IV.6**  
Caractérisation chimique des dépôts

Les résultats d'analyse ICP-OES indiquent que le dépôt n°2, obtenu sur un substrat à température ambiante, a une composition relativement proche de la composition théorique, tandis que le dépôt n°3, obtenu sur un substrat à 650°C, est déficitaire en Pb. Ce dernier résultat est approximatif car le dépôt n'est pas important en épaisseur ( 1 heure de dépôt), et l'analyse est dans ce cas moins précise. Ceci a déjà été observé à partir d'une cible de poudre (PbO + TiO<sub>2</sub>) non réagie, pour les mêmes conditions de dépôt [104].

L'analyse ICP-OES du dépôt n°1 n'a pas été effectuée et les résultats WDX sont trop imprécis pour conclure quant à la composition de ce dépôt. L'analyse des profils en épaisseur des dépôts par XPS n'est pas très concluante. Les profils relatifs aux dépôt n°1 à n°3 sont représentés sur les figures IV.8 à IV.10. On observe dans tous les cas une décroissance de la teneur en Pb avec l'augmentation de la durée de décapage. Ceci est principalement dû au rendement de pulvérisation élevé du Pb. Les résultats XPS restent qualitatifs et ne concernent que la surface des échantillons. Le dépôt n°4, effectué à partir d'une cible de poudre non réagie, est fortement exédentaire en Pb.

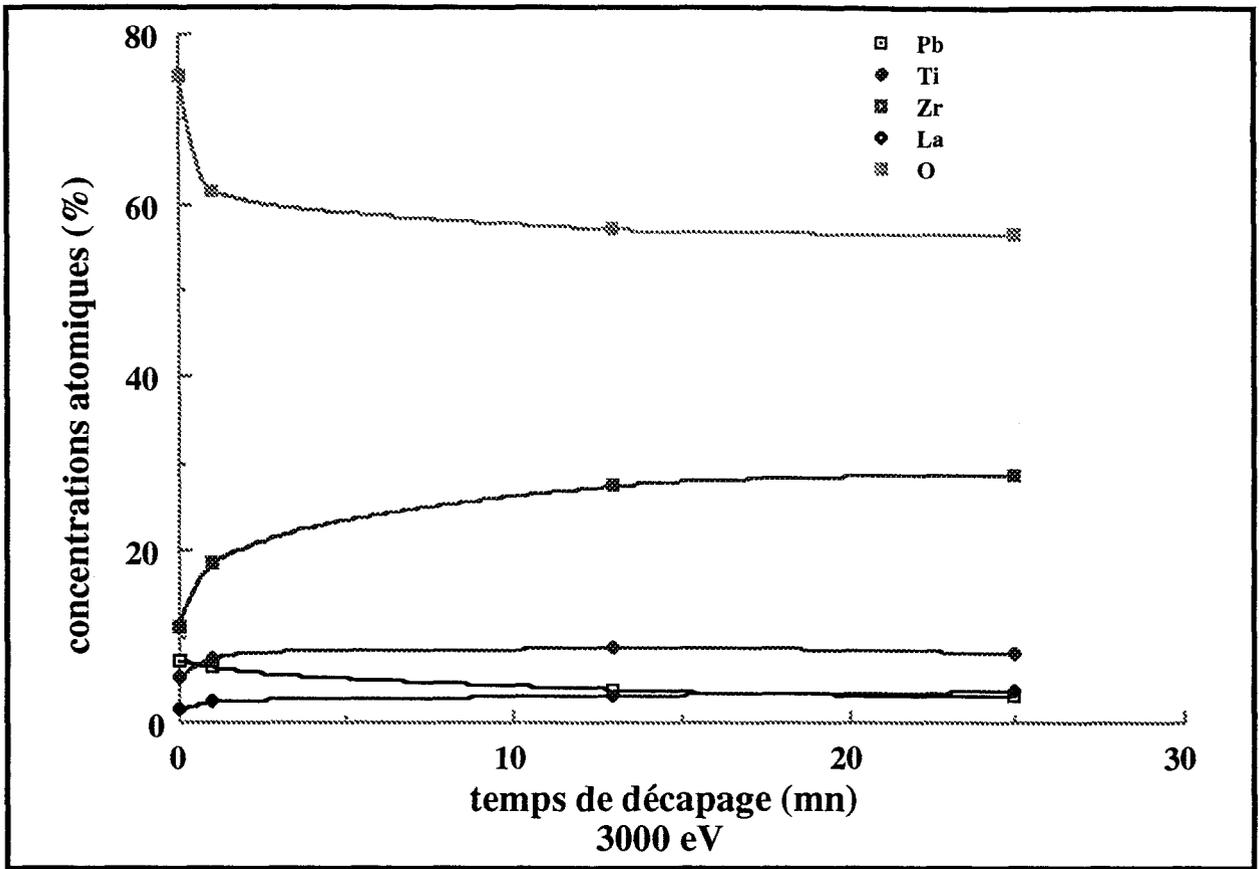


Figure IV.8  
Résultats XPS - Profil dépôt 1/Si

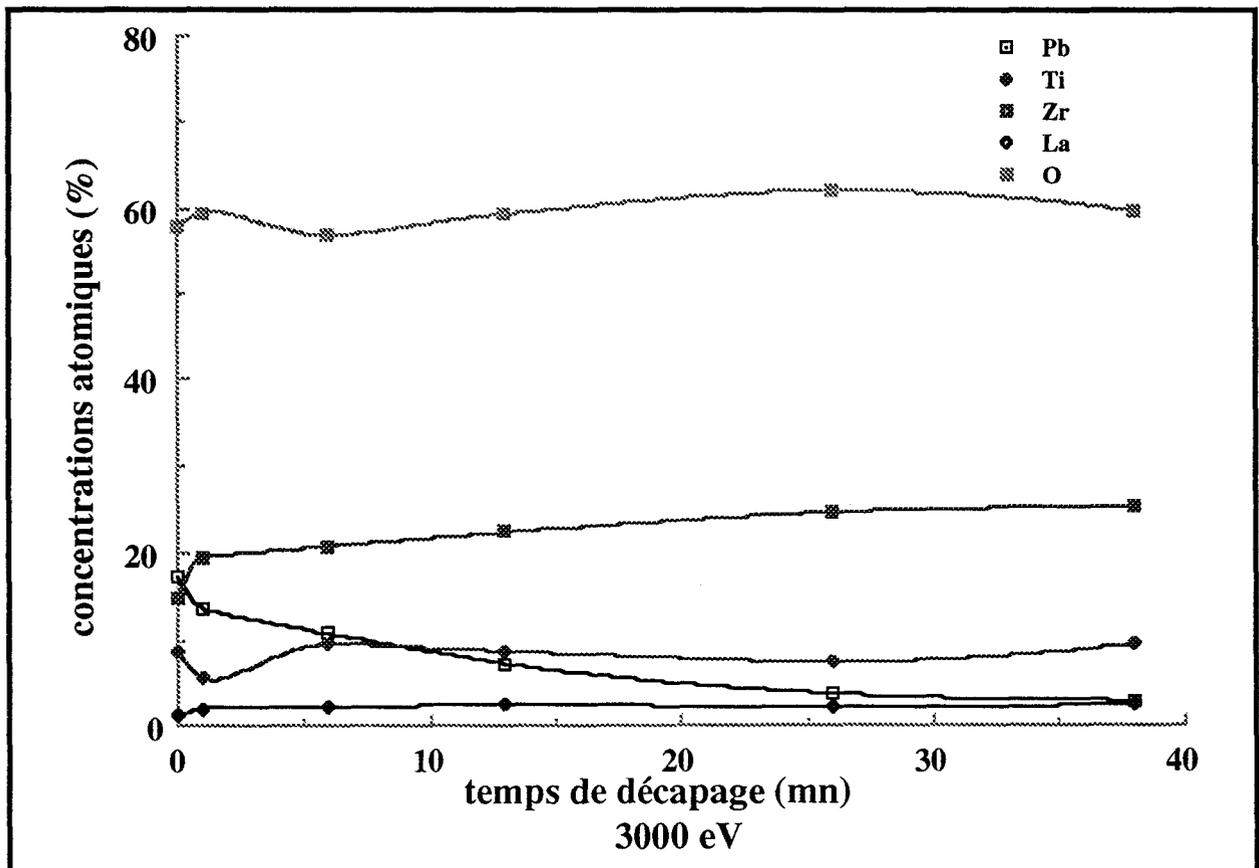


Figure IV.9  
Résultats XPS - Profil dépôt 2/Si

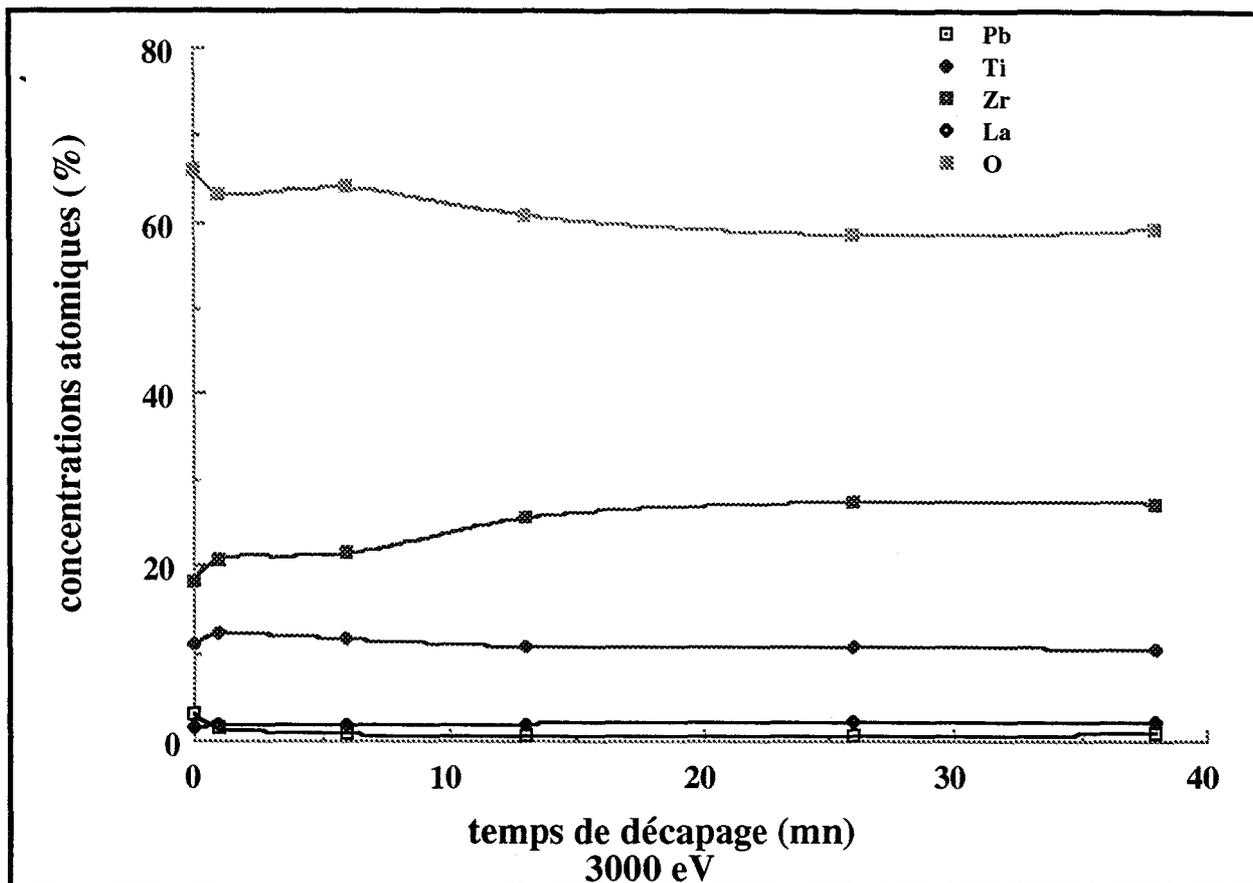


Figure IV.10  
Résultats XPS - Profil dépôt 3/Si

### III-3 CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE

L'observation en microscopie électronique à balayage du dépôt 1 (figure IV.11) indique une croissance colonnaire. Après recuit à 750°C pendant 3 heures, il n'apparaît toujours pas de pics relatifs à la PLZT.

Le dépôt n°2 est recuit sous air à différentes températures pendant 1 heure. La phase pyrochlore est déjà présente sur le dépôt non recuit, mais l'intensité du pic est très faible. La teneur en phase pyrochlore augmente avec l'élévation de la température de recuit jusque 800°C, puis la phase disparaît. A cette température, le pic (110) de la PLZT apparaît. Le pic (241) de la PLZT apparaît à 850°C. Le pic (101) de  $TiO_2$  est présent dès 400°C et le pic (006) de  $ZrO_2$  est présent jusque 1000°C. Au delà, le  $ZrO_2$  disparaît, mais nous observons l'apparition du pic (400) de  $ZrTiO_4$ . Ces derniers pics sont liés à un défaut de Pb, défaut qui doit s'accroître avec l'élévation de la température de recuit. De la même façon, le dépôt n°3 est recuit sous air à différentes températures. La phase pyrochlore apparaît sur le dépôt recuit à 300°C et disparaît après 800°C, température à laquelle apparaît le pic (110) de la PLZT, ainsi que  $Pb_3SiO_5$ .

Le dépôt n°4 présente la structure pyrochlore dès 500°C. Cette structure disparaît à 800°C, mais de nombreux pics relatifs à des silicates de plomb sont aussi présents dès 800°C. La formation des silicates de plomb est certainement favorisée par l'important excès de plomb constaté sur le film n°4 non recuit et par les températures élevées de recuit.

Ces dépôts ne sont donc pas satisfaisants puisque la phase PLZT présente dès 800°C n'est pas unique.

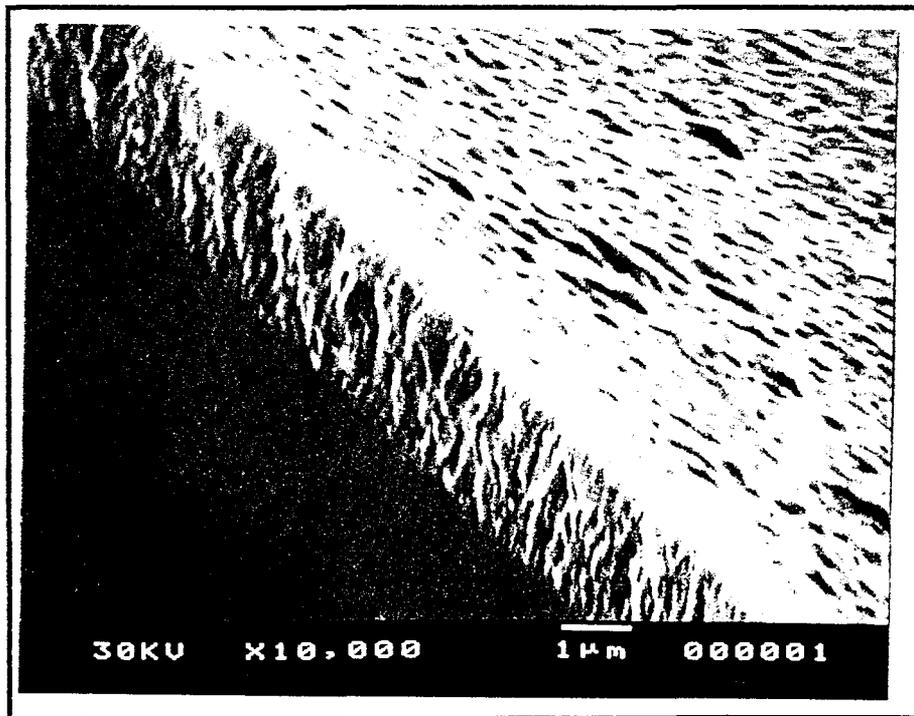
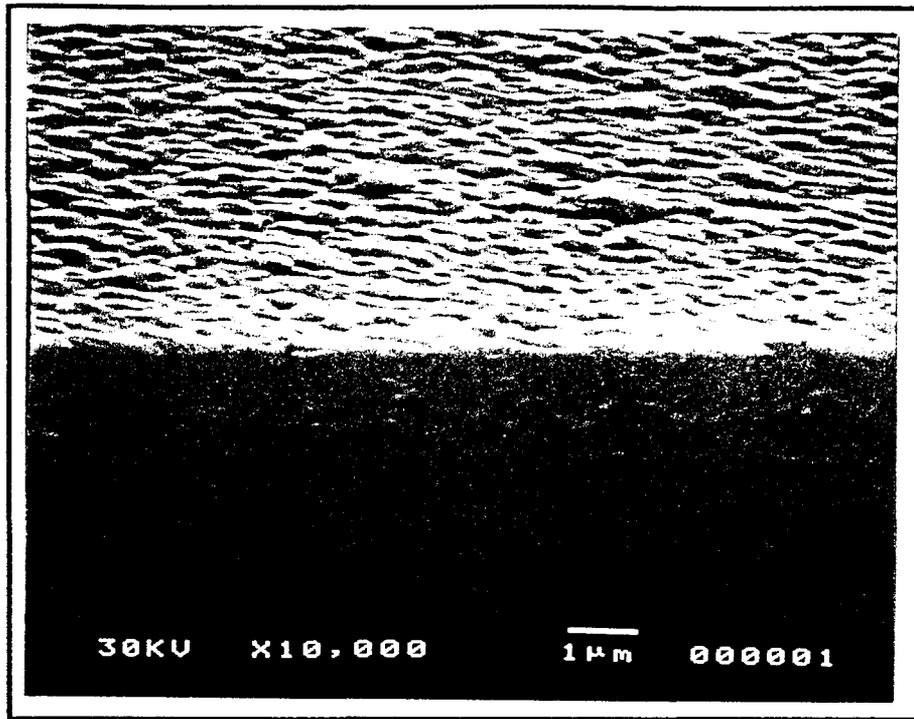


Figure IV.11  
Dépôt n°1 - Microstructure

#### IV- CONCLUSION

Parmi les différents dépôts effectués, les dépôts n°2 et n°4, obtenus à l'ambiante, ont une teneur en plomb supérieure ou égale à la composition stoechiométrique.

Après recuit, le dépôt n°2 présente des phases relatives à un défaut de Pb tandis que le dépôt n°3 présente des phases relatives à un excès de Pb.

Une étude de l'influence des cibles (poudre non réagie, poudre réagie, céramique, ...) et des conditions de dépôts est nécessaire pour l'obtention de films de compositions adéquates.

Il serait intéressant dans un premier temps d'effectuer des dépôts dans les mêmes conditions que le dépôt n°4 avec les cibles de poudre 2 PLZT 11 réagie, ainsi qu'avec les cibles frittées sous air à 1250°C/4 heures de composition stoechiométrique.

La cible utilisée lors du dépôt n°4 est composée des oxydes utilisés lors de la préparation de la poudre 2 PLZT 11. Or, les oxydes (PbO de taille de particules importante, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> de faible taille de particules) ont été choisis dans le but de maintenir la stoechiométrie après réaction. Ceci est peut-être à l'origine de l'excès important de plomb dans le film pour le dépôt n°4.

Un réajustement des granulométries et des surfaces spécifiques des oxydes de base permet une meilleure homogénéité des cibles et peut éviter l'obtention d'un tel excès de plomb dans le film.

Aussi, des traitements thermiques rapides sont souhaitables pour éviter les réactions à l'interface cible/substrat de Si.

# CONCLUSION

Notre travail consistait en l'élaboration de cibles pour la mise au point d'une technologie de dépôts en couches minces de céramiques par pulvérisation cathodique RF assistée par magnétron.

Il s'agissait en premier lieu de synthétiser par réaction en phase solide des poudres PLZT stoechiométriques. L'utilisation de nombreuses techniques, rendue possible par la collaboration entre divers laboratoires a permis :

- de sélectionner les poudres d'oxydes initiales,
- de déterminer les différents paramètres de mélange et de réaction, nécessaires au contrôle précis de la composition chimique.

Nous avons retenu en particulier une poudre d'oxyde de zirconium avec une grande surface spécifique ( $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et un oxyde de plomb grossier ( $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ces oxydes sont :

- PbO lit C 120/188 - Métaleurop,
- $\text{La}_2\text{O}_3$  - Ampère,
- $\text{ZrO}_2$  Dynazircon F - Hüls,
- $\text{TiO}_2$  HPT3 - Tioxide.

Les paramètres de mélange et de réaction ont été optimisés. La dispersion des poudres d'oxydes est améliorée par mélange au planétaire dans l'éthanol avec 0,1 % de dispersant AB1030 (Dupont de Nemours), durant 4 heures.

La réaction est obtenue après un traitement thermique à  $950^\circ\text{C}$  durant 6 heures et une vitesse de montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

L'étude du broyage après réaction a permis d'améliorer la qualité des poudres PLZT finales. Un broyage par attrition de 30 mn dans  $\text{H}_2\text{O}$  est nécessaire pour obtenir une poudre de taille de particules de l'ordre du micron.

Le deuxième objectif était l'élaboration de cibles de microstructure contrôlée et l'obtention de matériaux transparents avec des propriétés électriques et optiques élevées et combinées.

Nous avons développé des techniques de mise en forme et de densification relativement accessibles, compatibles avec une production industrielle, permettant l'obtention de matériaux transparents.

Ces différents travaux ont permis la préparation de cibles pour le dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron à partir de :

- mélange d'oxydes, pressé uniaxialement à froid ( $116,2 \text{ MPa}$ ) de densité relative de l'ordre de 50 %,
- de poudre ayant réagi, pressée uniaxialement à froid ( $116,2 \text{ MPa}$ ) avec ajout de 4 % de PEG (Hoechst 6000 pulver DAB 8),

- de céramique frittée sous air (1250°C/4 heures) ayant une densité relative supérieure à 95 %, une taille de grain inférieure à 3  $\mu\text{m}$  et la composition stoechiométrique.

Par ailleurs, un frittage sans charge, effectué sous vide, mais en présence de poudre d'enrobage  $\text{PbZrO}_3$ , à 1250°C durant 12 heures après pressage isostatique à froid (200 MPa) résulte en une céramique transparente très dense (> 99,7 %) de taille de grain de 4,3  $\mu\text{m}$ , sans phase gênante aux joints de grain.

Parmi les autres compositions étudiées, la PLZT 8/65,11/34,89 présente un coefficient de couplage électromécanique de 0,67 compatible avec un état de transparence (transmission de 60,8 % à 610 nm pour une épaisseur de 0,53 mm).

Ces matériaux massifs ouvrent la voie pour le dépôt en couche mince de nouvelles compositions, et peuvent servir de référence pour une comparaison avec les films minces.

Les premiers dépôts de PLZT sur substrat de silicium à partir de cibles frittées, sont prometteurs (composition du dépôt n°2, avant recuit, proche de la composition stoechiométrique).

Nous pensons que l'étude de l'influence de la nature des cibles ainsi que celle de recuits rapides (plusieurs °C/s) conduiront à l'avenir à des dépôts dont les propriétés seront encore plus performantes ou intéressantes.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **G.H. HAERTLING, C.E. LAND**  
 "Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics for electro-optical applications"  
 J. Am. Ceram. Soc., 54 [1], p 1-10 (1971).
- [2] **G.H. HAERTLING**  
 "Hot-pressed ferroelectric lead zirconate titanate ceramics for electro-optical applications"  
 Ceramic Bulletin, 49 [6], p 564-567 (1970).
- [3] **B. THIERRY**  
 Thèse de Doctorat d'Etat, Valenciennes (1982).
- [4] **D. REMIENS**  
 Thèse d'Habilitation à diriger des Recherches, Valenciennes (1991).
- [5] **S.L. SWARTZ**  
 "Topics in electronic ceramics"  
 IEEE Transactions on electrical insulation, 25 [5], p 935 (octobre 1990).
- [6] **H. ADACHI, T. MITSUYU, K. WASA**  
 "Dielectric properties of sputtered polycrystalline (Pb, La) (Zr;Ti)O<sub>3</sub> thin films"  
 Ultrasonic technology, Toyohashi International conference on ultrasonic technology,  
 Toyohashi (Japon), Edited by K. Toda (1970).
- [7] **H. ADACHI, K. WASA**  
 "Sputtering preparation of ferroelectric PLZT thin films and their optical applications"  
 IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control, 38 [6],  
 p 645-655 (novembre 1991).
- [8] **G.H. HAERTLING**  
 "Ceramic materials for electronic"  
 Edited by Relva C. Buchanan, p 139-222 (1986).
- [9] **B. JAFFE, W.R. COOK Jr., H. JAFFE**  
 "Piezoelectric ceramics"  
 Academic Press London and New York (1971).
- [10] **L. EYRAUD**  
 "Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité"  
 Gauthiers - Villars, Paris (1967).
- [11] **G. BROUSSAUD**  
 "Opto-électronique"  
 Masson , Paris (1974).
- [12] **G. SHIRANE, A. TAKEDA**  
 "Phase transitions in solid solutions of lead zirconate and lead titanate : I"  
 J. Phys. Soc. Japan, 7 [1], p 5-11 (1952).

- [13] **B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MARZULLO**  
 "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics"  
 J. Appl. Phys., 25 [6], p 809-810 (1954).
- [14] **L. BENGUIGUI**  
 "Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhombohedral  
 in the perovskite ferroelectrics"  
 Solid State Comm., Vol. 11, p 825-828 (1972).
- [15] **V. CARL, K.H. HARDTL**  
 "Polarization, electrostriction and piezoelectric activity of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics"  
 Journal de Physique Colloque C2, supplément au n°4, Tome 33, p C2-251 (avril 1972).
- [16] **B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MARZULLO**  
 "Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead  
 zirconate-lead oxide : tin oxide and lead titanate-lead hafnate"  
 J. Res. Natl. Burd. Std., 55 [5], RP 2626, p 239-54 (1955).
- [17] **K.H. HARDTL, D. HENNINGS**  
 "Distribution of A. site and B. site vacancies in  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics"  
 J. Am. Ceram. Soc., 55 [5], p 230-231 (1972).
- [18] **J.R. MALDONADO, A.H. MEITZLER**  
 "Ferroelectric domain switching in rhombohedral phase PLZT ceramics"  
 Ferroelectric, Vol. 3, p 169-175 (1972).
- [19] **A. TAWFIK an F. ABD-EL. SALAM**  
 "Effect of lanthana on the electrical properties of lead titanate zirconate ceramics"  
 Sprechsaal 113 Jahrgang Heft, p 932-34 (1980).
- [20] **M.M. ABOU-SEKKINA, B.E.R. TAWFIK**  
 "Counter current compensation of double doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  piezoelectric ceramics"  
 Ceramics International, 10 [1], p 33-36 (1984).
- [21] **S.T. LIU, J.D. HEAPS, O.N. TUFTE**  
 "The pyroelectric properties of the lanthanum doped ferroelectric PLZT ceramics"  
 Ferroelectrics, Vol. 3, p 281-285 (1972).
- [22] **K. OKAZAKI**  
 "Effects of grain size and porosity on the electrical and optical properties of PLZT  
 ceramics"  
 J. Am. Ceram. Soc., 56 [2], p 82-86 (1973).
- [23] **P. DURAN, C. MOURE**  
 "High density PLZT ceramics prepared from different raw materials"  
 Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [4], p 575-79 (1985).
- [24] **H.T. MARTIRENA, J.C. BURFOOT**  
 "Grain size effects on properties of some ferroelectric ceramics"  
 J. Phys. C., Vol. 7, p 3182-3192 (1974).

- [25] **F. KULCSAR**  
 "Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with certain three -or five - valent additions"  
 J. Am. Ceram. Soc., 42 [7], p 343-349 (1959).
- [26] **H. WANG, W.Y. PAN, R.E. NEWNHAM, L.E. CROSS**  
 "Piezoelectric properties of PLZT ceramics at different remanent polarization levels"  
 1990 IEEE, 7th International Symposium on applications of ferroelectrics  
 (cat. N090 CH 28000-1), p 422-425 (1991).
- [27] **E. SCOTT MARLAR, G.H. HAERTLING**  
 "Chemically processed antireflection coatings for transparent PLZT ceramics"  
 Ceramic transactions ISSN 1042-1122, Vol. 20, p 265-272 (1991).
- [28] **K. OKAZAKI, I. OHTSUHO, K. TODA**  
 "Electrical, optical and acoustic properties of PLZT ceramics by two stage processing"  
 Ferroelectrics, Vol. 10, p 195-197 (1976).
- [29] **K. MIYAUCHI, G. TODA**  
 "Effects of crystal lattice distorsion on optical transmittance of the (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> system"  
 J. Am. Ceram. Soc., 58 [9] (1975).
- [30] **I. MATSUYAMA, S. SYOMURA**  
 "Grain size dependence of optical transmission in 7,6/70/30 PLZT"  
 J. Am. Ceram. Soc., discussions and notes, p 347-348 (juillet-août 1975).
- [31] **C.E. LAND, P.D. THACHER**  
 "The physics of opto-electronics materials"  
 Walter A. Albers Jr. Plenum publishing Corporation.
- [32] **G. THOUY, J. PALETTO**  
 "Diffusion Rayleigh lors de la transition AF → F induite par le champ sur des céramiques de type PLZT"  
 Bulletin de la Société Française de Céramique, N°113, p 71-78 (1976).
- [33] **C.E. LAND**  
 "Bistable optical information storage using antiferroelectric-phase lead lanthanum zirconate titanate ceramics"  
 J. Am. Ceram. Soc., 71 [11], p 905-908 (1988).
- [34] **S. OHKUBO, R. SUZUKI, H. SEGAWA, T. SUZUKI**  
 "Dependence on electro-optical and dielectric properties of PLZT ceramics on phase boundary composition"  
 Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, P. Vincenzini (Editor), Proceedings of the 7th International Meeting on modern ceramics technologies (7th CIMTEC), Montecatini Terme, Italy, p 2379-2391 (24-30 juin 1990).

- [35] **B.M. SONG, D.Y. KIN, H. YAMAMURA, S.I. SHIRASAKI, M. TANADA**  
 "Preparation of PLZT ceramics by oxalate method in ethanol solution"  
 Jap. Jour. of Appl. Phys., Vol. 24 sup.24 2, p 439-441 (1985).
- [36] **A.H. MEITZLER, J.R. MALDONADO, D.B. FRASER**  
 Bell. Syst. Tech. Journ., p 953 (1970).
- [37] **A.H. MEITZLER**  
 "Device applications of PLZT ceramics"  
 Ferroelectrics, Vol. 3, p 339-349 (1972).
- [38] **H. ADACHI, T. KAWAGUCHI, K. SETSUNE, K. OHJI, K. WASA**  
 "Electro-optics effects of (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films prepared by RF planar magnetron sputtering"  
 Appl. Phys. Lett., 42 [10], p 867-868 (1983).
- [39] **H. ADACHI, K. WASA**  
 "Basic thin film process for perovskite ferroelectric materials"  
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 200, p 103-113 (1990).
- [40] **A.Y. WU, F. WANG, C.B. JUANG, C. BUSTAMANTE**  
 "2-D high definition and high resolution PLZT thin film spatial light modulators"  
 Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (cat. N°90 CH 2800-1), p 643-6 (1991).
- [41] **K. SREENIVAS, M. SAYER**  
 "Characterization of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films deposited from multielement metal targets"  
 J. Appl. Phys., 64 [3], p 1484-1493 (1988).
- [42] **R.N. CASTELLANO, L.G. FEINSTEIN**  
 "Ion-beam deposition of thin films of ferroelectric lead zirconate titanate (PZT)"  
 J. Appl. Phys., Vol. 50, p 4406 (1979).
- [43] **J. CARRANO, C. SUDHAMA, V. CHIKARMANE, J. LEE, A. TASCH, W. SHEPEND**  
 "Electrical and reliability properties of PZT thin films for ULSI DRAM applications"  
 IEEE transaction ultrasonics, ferroelectrics and frequency control, ISSN 0885-3010, Coden ITUCER USA DA, 38 [6], p 690-703 (1991).
- [44] **M. ADACHI, T. MATSUZAKI, T. YAMADA, T. SHIOSAKI, A. KAWABATA**  
 "Sputter deposition of [111] axis oriented rhombohedral PZT films and their dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties"  
 Japan J. Appl. Phys., 26 [4], p 550-553 (1987).
- [45] **L.M. SHEPPARD**  
 "Advances in processing of ferroelectric thin films"  
 Ceramic Bulletin, 71 [1], p 85-95 (1992).
- [47] **K.D. BUDD, S.K. DEY and D.A. PAYNE**  
 "Sol-gel processing of PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PZT and PLZT thin films"  
 Brit. Ceram. Proc., N°36, p 107-121 (1985).

- [48] **S. OTSUBO, T. MAEDA, T. MINAMIKAWA, Y. YONEZAWA, A. MORIMOTO and T. SHIMIZU**  
 "Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  films by laser ablation"  
 Jap. Journ. Appl. Phys., 29 [1], p L133-L136 (1990).
- [49] **M. ISHIDA, H. MATSUNAMI, T. TANAKA**  
 "Preparation and properties of ferroelectric PLZT thin films by RF sputtering"  
 Journ. of Appl. Phys., 48 [3], p 951-953 (1977).
- [50] **R. TAKAYAMA and Y. TOMITA**  
 "Preparation of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties"  
 J. Appl. Phys., 65 [4], p 1666-1670 (1989).
- [51] **K. IJIMA, Y. TOMITA, R. TAKAYAMA, I. UEDA**  
 "Preparation of c-axis oriented  $\text{PbTiO}_3$  thin films and their cristallographic, dielectric and pyroelectric properties"  
 J. Appl. Phys., 60 [1], p 361-367 (1986).
- [52] **C.E. LAND, M.A. BUTLER, S.I. MARTIN**  
 "New devices using ferroelectric thin films"  
 Technical digest-Intern Electron devices meeting, Washington 3-6 déc. 1989. New York IEEE, ISSN 0163-1918, p 251-254 (1989).
- [53] **A.L. DALTIN**  
 Mémoire DEA, Lille (1990).
- [54] **K.H. HAERDTL, H. RAU**  
 "PbO vapor pressure in the  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  system"  
 Solid state commun, 7 [1], p 41-45 (1969).
- [55] **S. VENKATARAMANI, J. BIGGERS**  
 "Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconate-lead titanate compositions prepared from mixed oxides"  
 Ceram. Bulletin, 59 [4], p 462-466 (1980).
- [56] **S.S. CHANDRATREYA, R.M. FULRATH, J.A. PASK**  
 "Reaction mecanisms in the formation of PZT solid solutions"  
 J. Am. Ceram. Soc., 64 [7], p 422-425 (1981).
- [57] **B.V. HIREMATH, A.I. KINGON, J.V. BIGGERS**  
 "Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution : role of raw materials"  
 J. Am. Ceram. Soc., 66 [11], p 790-793 (1983).
- [59] **S.Y. CHEN, S.Y. CHENG, C.M. WANG**  
 "Polymorphic phase transformation of lead monoxide and its influence on lead zirconate titanate formation"  
 J. Am. Ceram. Soc., 73 [2], p 232-236 (1990).

- [60] **A.I. KINGON, P.J. TERBLANCHE, J.B. CLARK**  
 "Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions"  
 Ceramic International, 8 [3], p 108-113 (1982).
- [61] **J. THOMSON, Jr**  
 "Chemical preparation of PLZT powders from aqueous nitrate solution"  
 Ceramics Bulletin, 53 [5], p 421-433 (1974).
- [62] **L.M. BROWN, K.S. MAZDIYASNI**  
 "Cold pressing and low temperature sintering of alkoxy derived PLZT"  
 J. Am. Ceram. Soc., 55 [11], p 541-544 (1972).
- [63] **T.R.N. KUTTY, R. BALACHANDRAN**  
 "Direct precipitation of lead zirconate titanate by the hydrothermal method"  
 Mat. Res. Bull, Vol. 19, p 1479-1488 (1984).
- [64] **G.S. SNOW**  
 "Fabrication of transparent electrooptic PLZT by atmosphere sintering"  
 J. Am. Ceram. Soc., 56 [2], p 91-96 (1973).
- [65] **K. NAGATA, H. SCHMITT, K. STATHAKIS, H.E. MUSER**  
 "Vacuum sintering of transparent piezo-ceramics"  
 Proceedings of the 3rd CIMTEC, Rimini (27-31 mai 1976).
- [66] **A.D. JAMES, P.F. MESSER**  
 "The preparation of transparent PLZT ceramics from oxide powders by liquid phase sintering"  
 Transactions and Journal of the British Ceramic Society, Vol. 5, p 152-158 (1978).
- [67] **Y. OCHI, M. MAEKAWA**  
 "Effects of surface modification of calcined PLZT powder on optical transparency"  
 J. Am. Ceram. Soc., 75 [5], p 1290-1293 (1992).
- [68] **E. BEVILACQUA**  
 Thèse de Doctorat, Lille (1989).
- [69] **C. PATTON**  
 Paint flow and pigment dispersion, 2<sup>ème</sup> édition, p 530-545 (1979).
- [70] **D. WALESCH**  
 Mémoire d'Ingénieur CNAM, Valenciennes (1989).
- [71] **R. MAKALA**  
 Mémoire d'Ingénieur CNAM, Valenciennes (1989).
- [72] **F.F. LANGE, M.M. HIRLINGER**  
 "Phase distribution studies using energy dispersive X-ray spectral analysis"  
 J. of Mat. Sci. Lett., 4, p 1437-1441 (1985).

- [73] **G. DESPLANCHES**  
 "Contribution à l'élaboration des céramiques transparentes de niobates de Ba-Sr, Pb-Mg et Pb-Mg-Zn. Mise au point de dispositifs de frittage sous charge"  
 AO. CNRS, F.R., DA, p 130-147 (1975).
- [74] **K. OKAZAKI, H. IGARASHI, K. NAGATO, A. HASEGAWA**  
 "Effects of grain size on the electrical properties of PLZT ceramics"  
 Ferroelectrics, Vol. 7, p 153-155 (1974).
- [75] **D.K. Mc CARTHY, R. BROOKS**  
 "Hot-pressing of large PLZT slugs"  
 Ferroelectrics, Vol. 27, p 183-186 (1980).
- [76] **M. KOSEC, D. KOLAR**  
 "Influence of ceramic technology on the microstructure and ferroelectric properties of transparent PLZT ceramics"  
 Journal de Physique, Colloque C1, sup. au N°2, tome 47, p 379-383 (1986).
- [77] **M. KOIZUMI, Y. ISHITOBI, M. SHIMADA**  
 "Fabrication of translucent  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  ceramics by isostatic hot-pressing"  
 In. adv. ceram. process. Int. Meet. Mod. Ceram. Technol. 3, Rimini, 1977.  
 Faenza, Natl. Res. Counc. DA, p 55-58 (1978).
- [78] **R.A. LANGMAN, R. RUNK, S.R. BUTLER**  
 "Isothermal grain growth of pressure-sintered PLZT ceramics"  
 J. Am. Ceram. Soc., 56 [9], p 486-488 (1973).
- [79] **A.I. KINGON, J.B. CLARK**  
 "Sintering of PZT ceramics : II, Effect of PbO content on densification kinetics"  
 J. Am. Ceram. Soc., 66 [4], p 256-260 (1983).
- [80] **G.H. HAERTLING**  
 "Hot-pressed ferroelectric lead titanate ceramics for electro-optical applications"  
 Ceramic Bulletin, 49 [6], p 564-567 (1970).
- [81] **S. JYOMURA, I. MATSUYAMA, G. TODA**  
 "Anomalous grain growth in PLZT ceramics"  
 Communication of the Am. Ceram. Soc., C55-56 (1981).
- [82] **M. BONCOEUR**  
 "Pressage isostatique à chaud des céramiques et densification"  
 L'Industrie Céramique, 11 [799], p 747-752 (1985).
- [83] **A. LERICHE**  
 Thèse d'Habilitation à diriger des Recherches, Valenciennes (1992).
- [84] **K.H. HARDTL**  
 "Gas isostatic hot-pressing without molds"  
 Ceramic Bulletin, 54 [2], p 201-207 (1975).

- [85] **L.J. BOWEN, W.A. SCHULZE, J.V. BIGGERS**  
 "Hot isostatic pressing of PZT materials"  
 Powder Metallurgy International, 12 [2], p 92-95 (1980).
- [86] **M. TAKATA, K. KAGEYAMA**  
 "The high frequency transducer of hip-densified piezoelectric ceramics"  
 Japan. J. Appl. Phys., Vol. 22 sup. 22-2, p 148-149 (1983).
- [87] **M. TAKATA, S. TOYOTA, Y. SUENAGA**  
 "Refinement of electronic ceramics by HIP"  
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 251, p 245-250 (1992).
- [88] **L.M. SHEPPARD**  
 "The evolution of HIP continues"  
 Ceramic Bulletin, 71 [3], p 313-327 (1992).
- [89] **M. MARUTAKE, T. IKEDA**  
 J. Phys. Soc. Jap., Vol. 11, p 233 (1957).
- [90] **D.A. BERLINCOURT, C. CMOLIK, H. TAFFE**  
 "Piezoelectric properties of polycrystalline lead titanate zirconate compositions"  
 Proceedings of the IRE, p 220-229 (1960).
- [91] **R.A. ROY, K.F. ETZOLD, J.J. CUOMO**  
 "Ferroelectric film synthesis, post and present : a select review"  
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 200, Materials Research Society, p ..-. (1990).
- [92] **A. OKADA**  
 "Some electrical and optical properties of ferroelectric lead-zirconate/lead-titanate thin films"  
 Journ. Appl. Phys., Vol. 48, p 2905-2909 (1977).
- [93] **L. HOLLAND, J. BRITISH**  
 Journ. Appl. Phys., Vol. 9, p 410 (1958).
- [94] **S.B. KRUPANIDHI, N. MAFFEI, M. SAYER and K. El ASSAL**  
 "RF planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> films"  
 J. Appl. Phys., p 6601 (1983).
- [95] **K. TANAKA, Y. HIGUMA, K. YOKOYAMA, T. NAKAGAWA, Y. HAMAKAWA**  
 "Ferroelectric PLZT thin films fabricated by RF sputtering"  
 Japan. J. Appl. Phys., 15 [7], p 1381-1382 (1976).
- [96] **H. MATSUNAMI, M. SUZUKI, M. ISHIDA, T. TANAKA**  
 "Preparation of PLZT thin films by RF sputtering"  
 Japan. J. Appl. Phys., 15 [6], p 1163-1164 (1976)

- [97] **Y. HIGUMA, K. TANAKA, T. NAKAGAWA, T. KARUJA, Y. HAMAKAWA**  
 "Epitaxial growth of PLZT single crystal film on SrTiO<sub>3</sub> by RF sputtering"  
 Japan. J. Appl. Phys., 16 [9], p 1707-1708 (1977).
- [98] **M. ISHIDA, S. TSUJI, K. KIMURA, H. MATSUNAMI, T. TANAKA**  
 "Epitaxial growth of ferroelectric PLZT [(Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub>] thin films"  
 Journal of Crystal growth 45, p 393-398 (1978).
- [99] **T. NAKAGAWA, J. YAMAGUCHI, T. USUKI, Y. MATSUI, M. OKUYAMA, Y. HAMAKAWA**  
 "Ferroelectric properties of RF sputtered PLZT thin films"  
 Japanese Journal of Applied Physics, 18 [5], p 897-902 (1979).
- [100] **M. OKUYAMA, T. USUKI, Y. HAMAKAWA, T. NAKAGAWA**  
 "Epitaxial growth of ferroelectric PLZT thin film and their optical properties"  
 Appl. Phys., Vol. 21, p 339-343 (1980).
- [101] **H. VOLZ, K. KOGER, H. SCHMITT**  
 "Preparation and properties of thin ferroelectric films of PLZT"  
 Ferroelectrics, Vol. 51, p 87-92 (1983).
- [102] **R.R. NEURGAONKAR, I. SANTHA, J.R. OLIVER, E.T. WU, L.E. CROSS**  
 "Growth of perovskite PLZT and PLZT thin films"  
 Journal of Materials Science, Vol. 25, p 2053-2055 (1990).
- [103] **S. IBUKI, T. NAKAGAWA, M. OKUYAMA, Y. HAMAKAWA**  
 "Spectroscopic study on sputtering of PLZT thin films"  
 Japanese Journal of Applied Physics, 29 [3], p 532-535 (1990).
- [104] **J.F. TIRLET**  
 Mémoire d'Ingénieur CNAM, Valenciennes (1993).
- [105] **J.H. SOFIELD**  
 "Hartree-slater substrell photoionization cross - sections at 1254 and 1487 eV"  
 J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomen, 8, p 123 (1976).
- [106] **B.M.SONG, D.Y.KIM**  
 "Effect of excess PbO on the densification of PLZT ceramics"  
 J.Am. Ceram. Soc., 72 [5], p 833-836 (1989).

## **ANNEXES**

# ANNEXE I

## LES EQUATIONS D'ETAT DES PHENOMENES THERMO-MECANO-ELECTRIQUE

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre l'énergie électrique et l'énergie élastique d'un milieu anisotrope. Les équations piézoélectriques relient les variables thermodynamiques indépendantes suivantes : contrainte (T), champ électrique (E), température ( $\theta$ ), aux grandeurs physiques suivantes : déformation (S), entropie ( $\Gamma$ ), induction électrique (D), grâce aux relations :

$$S = s_{\theta}^E \cdot T + d_{\theta} E + \lambda \cdot \theta$$

$$\Gamma = \lambda \cdot T + pE + \frac{p C_p}{\theta_0} \cdot \theta$$

$$D = \epsilon^T \cdot E + d_{\theta} \cdot T + p \cdot \theta$$

Lorsque le matériau est uniquement piézoélectrique ou lorsque le phénomène pyroélectrique est négligeable, ces relations se simplifient.

On peut résumer les équations d'état fournissant les composantes relatives aux :

Grandeurs mécaniques

$$S = (S)^E \cdot T + d \cdot E$$

$$S = (S)^D \cdot T + g \cdot D$$

$$T = (C)^E \cdot S - e \cdot E$$

$$T = (C)^D \cdot S - h \cdot D$$

Grandeurs électriques

$$D = (\epsilon)^T \cdot E + d \cdot T$$

$$D = (\epsilon)^S \cdot E + e \cdot S$$

$$E = (\beta)^T \cdot D - g \cdot T$$

$$E = (\beta)^S \cdot D - h \cdot S$$

où les lettres accompagnant un coefficient signifient respectivement :

( )<sup>E</sup> valeur du coefficient mesuré à champ électrique constant.

( )<sup>D</sup> valeur du coefficient mesuré à induction constante.

( )<sup>T</sup> valeur du coefficient mesuré à contrainte constante.

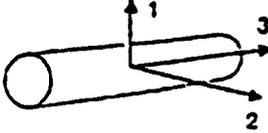
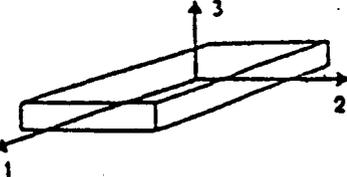
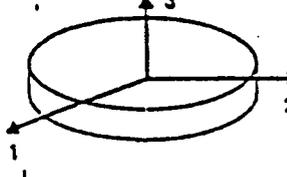
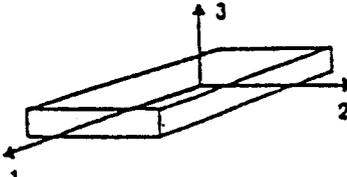
( )<sup>S</sup> valeur du coefficient mesuré à déformation constante.

Avec :

T	N/m <sup>2</sup>	contrainte mécanique
S	m/m	déformation relative
E	V/m	champ électrique
D	C/m <sup>2</sup>	déplacement électrique ou induction
s	m <sup>2</sup> /N	compliance ou susceptibilité élastique
c	N/m <sup>2</sup>	raideur ou constante élastique
e	F/m	permittivité diélectrique
$\beta$	m/F	constante d'imperméabilité diélectrique
d	C/N ou m/V	constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul
e	C/m <sup>2</sup> ou N/V.m	coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul
g	V.m/N ou m <sup>2</sup> /C	coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle
h	V/m ou N/C	coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle

## ANNEXE II

### VALEURS DU COEFFICIENT DE COUPLAGE EN FONCTION DE LA FORME DE L'ÉPROUVETTE, DU SENS DE POLARISATION ET DE LA DIRECTION DE VIBRATION

Forme de l'éprouvette	Sens de polarisation	Direction de vibration	Coefficient du couplage
			$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{c_{33}^T s_{33}^E}}$
			$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{c_{33}^T s_{11}^E}}$
			$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1-\nu^2}}$
			$k_t = n_{33} \sqrt{\frac{s_{33}^E}{c_{33}^T}}$

- $k_{33}$  pour la vibration de pièces épaisses suivant la direction de polarisation
- $k_{31}$  pour la vibration transversale (perpendiculaire à P)
- $k_p$  pour la vibration radiale d'un disque mince
- $k_t$  pour la vibration des pièces suivant la direction de polarisation

# ANNEXE III

## METHODES DE CARACTERISATION



### 1- SURFACE SPECIFIQUE

- FLOWSORB II 2300 - Société Micromeritics.

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : Adsorption de gaz à basse température. Méthode simplifiée à un point. Un courant gazeux d'un mélange azote hélium, de rapport connu, circule en permanence sur l'échantillon et dans un cataromètre. L'échantillon, porté à la température de l'azote liquide, adsorbe une quantité d'azote proportionnelle à sa surface spécifique, ce qui modifie le rapport du mélange et entraîne le déséquilibre du détecteur. Celui-ci délivre alors un signal électrique dont l'enregistrement se traduit par l'apparition d'un pic ; la surface délimitée par ce pic est, proportionnelle au volume de gaz adsorbé.

- Précision : erreur inférieure à 5 %.

### 2- GRANULOMETRIE

- Particle size distribution analyzer CAPA 700 - Société Horiba.

- Essais effectués au LMI (UVHC).

- Principe : Cet équipement est basé sur le principe de sédimentation de la phase solide en suspension dans un liquide : les mesures effectuées utilisant la méthode de transmission optique. Dans cette méthode, l'équation de la sédimentation de Stokes est combinée avec la relation proportionnelle entre l'absorption et la concentration des particules.

Le CAPA 700 permet à la fois d'utiliser la sédimentation par gravité naturelle et par centrifugation.

- Gamme de mesure : de 0,04  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ .

### 3- DETERMINATION DES DENSITES ET TAUX DE POROSITE

#### • Définitions

- la **densité apparente** ou géométrique  $D_a$  est le rapport de la masse de matière sèche  $m$  à son volume apparent  $V_a$ .

$$D_a = m/V_a$$

- le **volume apparent**  $V_a$  comprend la somme des volumes de la matière, des pores ouverts et des pores fermés.

- la **densité squelettique**  $D_s$  est le rapport de la masse de matière sèche  $m$  à son volume squelettique.

$$D_s = m/V_s$$

- le **volume squelettique**  $V_s$  comprend la somme des volumes de la matière et des pores fermés.

- la **densité théorique**  $\rho$  est déduite des paramètres mesurés par diffraction X.

- la **densité relative** est la densité apparente en pourcent de la densité théorique.

- la **porosité ouverte** est le rapport du volume de l'ensemble des pores ouverts au volume apparent du produit. Elle s'exprime en % du volume apparent.

- la **porosité fermée** est exprimée par le rapport entre le volume total des pores fermés et le volume apparent de l'échantillon, exprimé en % du volume apparent.

- la **porosité totale** est la somme de la porosité ouverte et de la porosité fermée.

• Méthode hydrostatique

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : Cette méthode repose sur le principe d'Archimède.

. on pèse l'échantillon sec = P.

. on le place dans un récipient et on crée un vide de 20 torr jusqu'à dégazage complet des éprouvettes.

. on introduit le liquide d'imbibition (eau distillée froide).

. le vide est maintenu 30 minutes après introduction du liquide, mais au cours de cette période, la pression atmosphérique est rétablie 3 fois pendant 10 à 15 s, pour accélérer la pénétration du liquide dans les pores. On coupe le vide ; on récupère l'échantillon.

. Il est immédiatement pesé dans l'air. On obtient ainsi la masse de l'échantillon humide :  $P_h$ .

$P_h - P_s$  = poids de l'eau dans les porosités ouvertes. On obtient donc le volume des porosités ouvertes  $V_{PO}$ . L'échantillon imbibé d'eau correspond au même échantillon, exempt de porosités ouvertes.

On mesure donc le volume apparent :  $V_a$  et donc la densité apparente :  $D_a$ .

On peut déterminer le volume squelettique :  $V_s$ .

$V_s = V_a - V_{PO}$  et donc la densité squelettique :  $D_s$ .

Connaissant la densité théorique du matériau, on peut, connaissant sa masse, déterminer le volume théorique de l'éprouvette :  $V_{th}$ . On calcule ainsi le volume de porosité fermée  $V_{PF}$  :  $V_{PF} = V_s - V_{th}$ .

- Précision : 1%

• Porosimétrie à mercure

- Porosimètre : Pore sizer 9310 - Société Micromeritics.

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : tout liquide non mouillant pénètre dans les pores d'un corps sous l'effet d'une pression P sur ce liquide (Loi Jurin).

$$P = - 2 \gamma \cos \theta / r$$

r = rayon du pore

P = pression

$\gamma$  = tension superficielle du liquide

$\theta$  = angle de mouillage du liquide sur le matériau

P est d'autant plus grande que le rayon du pore r est petit.

L'échantillon est placé dans une cellule de capacité connue dans laquelle on fait régner un vide inférieure à 50  $\mu$ m de mercure. On mesure alors le volume de liquide pénétrant dans l'échantillon pour une série de pressions convenablement choisies et l'on en déduit le volume des pores de dimensions correspondantes contenus dans l'échantillon.

Le liquide non mouillant utilisé est le mercure. L'angle de mouillage est égal à 140°C.

Le volume de mercure qui pénètre dans les pores de l'échantillon par application d'une pression est mesuré par la variation de la capacité électrique, du condensateur cylindrique, constitué par le mercure situé à l'intérieur du capillaire est par l'armature métallique extérieure de ce capillaire.

• Pycnométrie à gaz

- Multivolume Pycnometer 1305 - Société Micromeritics.

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : L'autopycnomètre à gaz permet la mesure du volume absolu d'un échantillon (volume squelettique), par compression d'un gaz non adsorbant et détermination des pressions dans

dans les cellules échantillon et expansion, reliées entre-elles par un capteur de pression.

L'hélium pénètre facilement dans les porosités et les irrégularités de surface.

La cellule échantillon est élevée à une pression de l'ordre de 20 psi (0,14 MPa), à l'aide du gaz. Cette pression P1 est mesurée précisément. Ce gaz est ensuite détendu dans une seconde cellule, appelée cellule expansion, de volume connu et de température rigoureusement identique à la cellule échantillon, la pression P2 est également déterminée avec exactitude.

L'application de l'équation d'équilibre des gaz permet de calculer le volume de l'échantillon, à condition de connaître rigoureusement les volumes "cellule échantillon" et "cellule expansion" correspondants. Une calibration de ces derniers est effectuée préalablement à l'aide de billes de calibration.

- Précision : Une précision de  $\pm 0,1$  % du volume de la cellule échantillon utilisée est habituellement atteinte.

#### **4- RADIOCRISTALLOGRAPHIE : RX**

- Diffractomètre RX à compteur - Philips

Anticathode : Cu K $\alpha$  / filtre Ni ; Puissance 40 kV - 35 mA ; Logiciel PC-APD ;

Logiciel d'indexation : Treor.4.

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : Irradiation d'un échantillon polycristallin par un rayonnement X monochromatique.

Les réseaux d'atomes produisent des interférences avec ces rayons et en diffractent une partie dans des directions particulières, dépendant des distances interatomiques. Le relevé des angles de diffraction est fait par un goniomètre portant un détecteur de rayons X couplé à un enregistreur. L'appareil comporte un microprocesseur qui automatise le pilotage de l'essai, permet le dépouillement qualitatif du diagramme et l'identification des phases cristallines (fichier JCPDS).

L'indexation est faite par comparaison au fichier JCPDS ou utilisation du logiciel Treor.4.

#### **5- RX HAUTE TEMPERATURE**

- Chambre Guinier Lenné FR 503 G - Société Enraf Nonius Delft.

- Essais effectués à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

- Principe : Les changements structuraux d'un système (échantillon poudre) sont étudiés par enregistrement des raies de diffraction RX caractéristiques au moyen d'une cassette contenant un film se déplaçant de façon synchrone avec une régulation continue de la température.

- Stabilité en température : 0,2°C.

#### **6- MEB : MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE**

- Jeol 330 A.

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : Un canon à électrons et une tension accélératrice de 5 à 50 kV sont l'équivalent d'une source lumineuse qui est localisée sur l'échantillon au moyen de 3 lentilles. L'ensemble de ces lentilles forme sur l'échantillon un faisceau aussi fin que possible. Des bobines déflectrices produisent un balayage carré de la surface à observer. Le même balayage est reproduit sur le tube cathodique en parfait synchronisme. Le faisceau électronique produit dans l'échantillon une émission d'électrons secondaires qui est collectée, amplifiée et qui sert à moduler le faisceau du tube cathodique. Il y a donc correspondance point à point entre la surface observée et l'image.

Les échantillons massifs sont découpés, polis au micron et attaqués chimiquement (0 secondes dans l'acide fluorosilicique) ou thermiquement, ou bien encore fracturés. Les particules de poudre sont mises en suspension dans l'eau et sont examinées après dépôt et séchage d'une goutte de liquide sur du papier graphite. L'échantillon céramique est recouvert d'or et relié à la masse (continuité de la

métallisation sur le support au moyen de laque d'argent) pour pouvoir écouler les charges électriques correspondant à l'arrivée du faisceau ou au départ d'électrons rétrodiffusés ou secondaires.

- Pouvoir de résolution : 4,5 nm.

### 6-1 EDX : SPECTROMETRIE EN DISPERSION D'ENERGIE

- Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL JXA 50A, le détecteur de rayons X est un ORTEC, et les spectromètres à dispersion d'énergie utilisés disposent d'un compteur à flux gazeux pour les éléments légers et d'un compteur scellé pour les éléments lourds.

- Essais effectués à l'INISMA de Mons (Belgique).

- Principe : Un spectromètre à dispersion d'énergie est constitué d'un cristal de silicium dans lequel le rayon X perd toute son énergie en créant des paires électron-trou.

La charge collectée aux bornes du détecteur est donc proportionnelle à l'énergie du photon X incident. Le signal électrique est envoyé dans un analyseur multicanaux. L'efficacité de ce détecteur est limitée : aux faibles énergies, les rayons X sont absorbés par la fenêtre du cristal, aux hautes énergies, l'épaisseur est insuffisante pour absorber la totalité de l'énergie du rayon X. Par contre, la mesure est très rapide et ne nécessite aucun réglage précis de positionnement.

### 6-2 WDS : SPECTROMETRIE EN DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE

- Microscope électronique à balayage utilisé est un CAMECA.

- Essais effectués à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

- Principe : Un spectromètre de rayons X à dispersion de longueur d'onde est composé d'un cristal monochromateur, d'un détecteur de rayons X et d'une chaîne électronique d'analyse monocanal. Le cristal monochromateur réfléchit de manière sélective le rayonnement X pour une famille donnée de plans réticulaires.

Le spectromètre est équipé de plusieurs cristaux permutables permettant la détection de tout élément simple à partir du Bore. La méthode de connection ZAF est appliquée pour passer du rapport des intensités mesurées aux concentrations vraies ; elle prend en compte trois effets :

- . l'influence du numéro atomique Z,
- . l'absorption des rayonnements par l'échantillon,
- . la fluorescence des différents constituants de l'échantillon.

- Précision : 2%

### 6-3 IMAGE X

L'échantillon est balayé ligne par ligne par le faisceau électronique. Le faisceau d'un oscillographe balaye en synchronisme un écran d'observation ; sa brillance est modulée par l'intensité X reçue par le spectrographe : elle est donc en chaque point proportionnelle à la concentration de l'élément chimique correspondant (pour la longueur d'onde duquel a été réglé le spectrographe). On observe donc une image de la surface de l'échantillon ; cette image montre la répartition de l'élément choisi. Chaque élément présent pourra ainsi donner une image. La comparaison de la série d'images ainsi obtenues sur une même plage fournit de précieuses informations sur les diverses phases ou les hétérogénéités présentes.

## 7- XPS : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

- Système LHS 10.

- Essais effectués au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène (USTL).

- Principe : L'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X monochromatique. Sous l'effet de cet impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments

sont émis et sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié.

L'énergie cinétique mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les différentes orbitales concernées, ce qui permet de remonter à la nature même des éléments. Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire la relation fondamentale :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_{sp}$$

où  $\Phi_{sp}$  est l'énergie d'extraction ou fonction de travail du spectromètre, énergie minimum nécessaire à un électron pour sortir du spectromètre ;  $E_c$  et  $E_l$  sont respectivement l'énergie cinétique du photoélectron et l'énergie de liaison dans son orbitale atomique.

La source est utilisée à 13 kV et une émission de courant de 20 mA utilisant la radiation Al K $\alpha$  (1486,6 eV).

La calibration de l'énergie de liaison est basée sur le C<sub>1s</sub> à 285 eV. L'analyseur hémisphérique est utilisé dans le mode FRR (rapport retardant fixé) ( $\Delta E/E = 30$ ), pour lequel le facteur de transmission est proportionnel à l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Les électrons émis sont collectés dans une direction normale à la surface de l'échantillon. Les teneurs en La, Ti, Zr, Pb et O proches de la surface sont mesurées à partir des intensités des pics d'émission électronique caractéristiques à 839 eV, 459 eV, 182 eV, 139 eV et 532 eV respectivement. Les rapports atomiques corrigés sont calculés à partir de l'expression suivante :

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{I_{\alpha i}}{I_{\beta j}} \cdot \frac{K_{\beta j}}{K_{\alpha i}}$$

où  $I_{\alpha i}$  est l'intensité (aire) du photopic  $i(j)$  de l'élément  $\alpha(\beta)$  et  $K_{\alpha i}$  est un terme qui prend en compte la section de capture [105] de l'orbitale de niveau coeur  $i(j)$ , le libre parcours moyen élastique (MEP) et le facteur de transmission de l'analyseur qui sont dépendant à la fois de la cinétique et de l'énergie, l'atténuation est due à la présence possible d'une couche de contamination. L'efficacité du détecteur d'électrons est considérée constante.

- Profondeur analysée : 2 à 3 nm.

- Précision : 20 %.

- Profil de concentration : L'XPS est adaptée à l'étude des surfaces, cependant, l'étude des couches plus profondes peut être réalisée en abrasant progressivement la surface à l'aide d'un faisceau d'ions (pulvérisation ionique). On peut ainsi déterminer la concentration d'un ou plusieurs éléments à mesure que l'on pénètre dans la masse de matériau. Cette méthode est connue sous le nom de méthode du profil de concentration.

## 8- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : ATG ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE : ATD

- TGA 92-16 - Société SETARAM.

- Essais effectués au LAMAC (UVHC).

- Principe : Cet équipement est composé d'une microbalance très sensible, d'un four et de modules de contrôle d'atmosphère. Une canne peut être suspendue à la balance pour associer variation de masse et effet thermique sur le même échantillon.

Il permet d'étudier le comportement des matériaux lors de leur élévation en température.

En ATG : Il détermine la variation de masse en fonction du temps et/ou de la température. Il permet également d'observer les phénomènes tels que : oxydation, deshydratation, calcination, fusion, ...

En ATD : Il met en évidence les dégagements ou les absorptions de chaleur qui accompagnent la modification chimique ou les transformations polymorphiques des matériaux portés à des températures élevées.

- Four graphite ; creuset platine.

- Gamme de température : ambiante à 1600°C.

- Programmation usuelle : 0 à 30°C/mn.

- ATG seul : limite de détection : 1 microgramme - ATD : bruit de fond : 100 microwatts.

## 9- ICP-OES : SPECTROMETRE A EMISSION OPTIQUE PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF

- Série 3500 OES - Société ARL.

- Essais effectués au Service Central d'Analyse (CNRS) de Vernaison (France).

- Principe : L'échantillon mis en solution (mélange d'acide nitrique + perchlorique - passage aux minéralisateurs à micro-ondes) est envoyé dans un plasma d'argon induit par haute fréquence dont l'énergie provoque la dissociation des molécules, l'ionisation des atomes et l'excitation des spectres d'émission atomique.

Tout dispositif d'excitation fournit finalement une source lumineuse dont la radiation contient toutes les longueurs d'onde caractéristiques émises par les éléments dans l'échantillon mais elles sont mélangées. Elles doivent être séparées pour la mesure. Ceci est réalisé dans un spectromètre à émission optique.

- Précision : 2 % relatif.

## 10- FLUORESCENCE X

- Appareil : Siemens.

- Essais effectués à l'Ecole Polytechnique de Mons (Belgique).

- Principe : L'échantillon soumis à un flux de rayonnement X primaire émet un rayonnement de fluorescence X caractéristique de chaque élément de sa composition. Ce rayonnement secondaire est reçu sur un cristal analyseur qui le diffracte, suivant la loi de Bragg, sous différents angles correspondant aux différentes longueurs d'onde émises. Pour un angle donné, c'est-à-dire une longueur d'onde donnée caractéristique de l'élément à doser, une discrimination de l'énergie reçue par le compteur permet en outre de sélectionner celle correspondant aux photons émis et d'en compter les impulsions qui sont une fonction de la concentration de l'élément émetteur.

- Conditions d'essais :

différence de potentiel	: 45 kV.
intensité du courant anodique	: 18 mA.
cristal analyseur	: LiF 100.
raies utilisées	: raie $K_{\alpha 1}$ du La : $2\theta = 10,71^\circ$ , raie $K_{\alpha 1}$ du Pb : $2\theta = 33,93^\circ$ , raie $K_{\alpha 1}$ du Zr : $2\theta = 22,50^\circ$ , raie $K_{\alpha 1}$ du Ti : $2\theta = 86,03^\circ$ .

## 11- ESSAI DE SEDIMENTATION

La technique du volume de sédimentation met en oeuvre un système simple constitué d'une poudre et d'un liquide. Elle permet d'estimer l'état de désagglomération d'une suspension. Cette technique est basée sur la sédimentation de particules dans un liquide sous l'action de la force de gravité. La vitesse de sédimentation des particules est régie par la loi de Stokes.

$$v = 2g (d - d') r^2 / 9\eta$$

v = vitesse de sédimentation ( $m.s^{-1}$ )

d = densité des particules ( $kg.m^{-3}$ )

d' = densité du liquide ( $kg.m^{-3}$ )

r = rayon de la particule (m)

$\eta$  = viscosité de la phase dispersante (Pa.s)

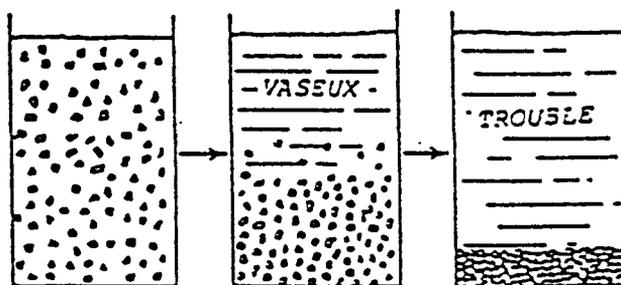
g = accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ )

Dans des systèmes plus complexes, certaines considérations interviennent :

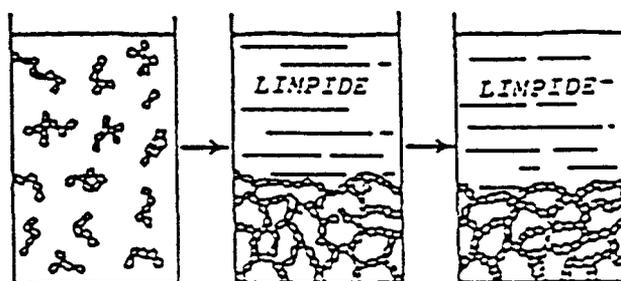
- dimension et morphologie de la poudre,
- concentration en particules,
- caractère rhéologique du liquide.

Dans une suspension correctement désagglomérée, la poudre chute graduellement pour former un sédiment dur et compact. Ce sédiment résiste à toute tentative de redispersion. Dans le cas de la floculation, un réseau plus lâche constitue le sédiment et donne un faible degré de rigidité au système ce qui permet de le casser à la suite d'une simple agitation. Le liquide surnageant est plus ou moins limpide suivant que le système est floculé ou pas.

Le taux de compactage s'utilise fréquemment pour mesurer le degré de défloculation dans les dispersions. Le volume sédimenté est inversement proportionnel au degré de dispersion. La figure ci-dessous donne une représentation schématique d'un système dispersé (a) et d'un système floculé (b).



(a) suspension défloculée



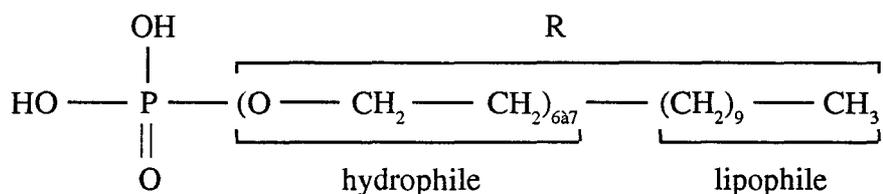
(b) suspension floculée

## ANNEXE IV DISPERSANTS

### 1- BEYCOSTAT C213 (ester phosphorique)

Fournisseur	:	GERLAND (F)
Monoester/diester	:	50/50
Masse volumique à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	:	1,064
Indice d'acide (mgKOH/g)	:	95/115
Teneur en eau (%)	:	≤ 0,5
HLB13		
Masse moléculaire (Mn)	:	500-1000

Structure chimique d'une molécule linéaire d'ester phosphorique Beycostat C213



Les thermogrammes montrent que la perte en masse de l'ester phosphorique ne s'achève qu'au delà de 600°C.

### 2- HYPERMER KD-2

Fournisseur	:	ICI
Description chimique	:	Dérivé d'amine polyoxyalkylénique

### 3- AB 1030

Fournisseur	:	Dupont de Nemours	
Propriétés physiques	:	Pourcentage en matières sèches = 50-55 Densité = 0,93 g/cm <sup>3</sup>	
Propriétés chimiques	:	Fonctionnalité	Fonctionnalité
		Segment A	Segment B
		Urée	Acrylique

### 4- HYPERMER KD-5

Fournisseur	:	ICI
Description chimique	:	Polyester oligomérique

### 5- HYPERMER PS-2

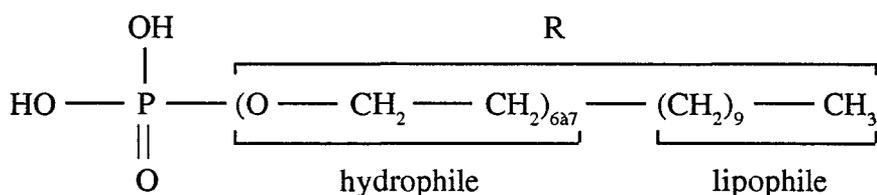
Fournisseur	:	ICI
Description chimique	:	Dérivé d'amine polyoxyalkylénique

## ANNEXE IV DISPERSANTS

### 1- BEYCOSTAT C213 (ester phosphorique)

Fournisseur	:	GERLAND (F)
Monoester/diester	:	50/50
Masse volumique à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	:	1,064
Indice d'acide (mgKOH/g)	:	95/115
Teneur en eau (%)	:	≤ 0,5
HLB13		
Masse moléculaire (Mn)	:	500-1000

Structure chimique d'une molécule linéaire d'ester phosphorique Beycostat C213



Les thermogrammes montrent que la perte en masse de l'ester phosphorique ne s'achève qu'au delà de 600°C.

### 2- HYPERMER KD-2

Fournisseur	:	ICI
Description chimique	:	Dérivé d'amine polyoxyalkylénique

### 3- AB 1030

Fournisseur	:	Dupont de Nemours	
Propriétés physiques	:	Pourcentage en matières sèches = 50-55 Densité = 0,93 g/cm <sup>3</sup>	
Propriétés chimiques	:	Fonctionnalité Segment A Urée	Fonctionnalité Segment B Acrylique

### 4- HYPERMER KD-5

Fournisseur	:	ICI
Description chimique	:	Polyester oligomérique

### 5- HYPERMER PS-2

Fournisseur	:	ICI
Description chimique	:	Dérivé d'amine polyoxyalkylénique

## ANNEXE V

### MATERIELS DIVERS

Matériels	Caractéristiques	Laboratoires
Broyeur planétaire	FRITSCH	LAMAC - UVHC
Turbulla	WAB	INISMa Mons (B)
Four sous air	Carbolite - Tmax : 1600°C	LAMAC - UVHC
Four sous O <sub>2</sub>		GEMPPM - INSA Lyon (F)
	Four Hermann Moritz modifié par nos soins	LAMAC - UVHC
Four sous vide	Four Hermann Moritz modifié par nos soins	LAMAC - UVHC
Presse uniaxiale à froid	Toniversal - 5 T	INISMa Mons (B)
	Paul Weber - 20 T	LAMAC - UVHC
Presse isostatique à froid	National Forge Europe - 200 MPa Ø : 25 cm - hauteur : 60 cm	INISMa Mons (B)
	ACB - 400 MPa Ø : 5 cm - hauteur : 15 cm	LAMAC - UVHC
Presse uniaxiale à chaud	Pression maximale : 3,9 T	Laboratoire de Céramiques Nouvelles, Limoges (F)
Presse isostatique à chaud	VITEK - 200 MPa atmosphère utilisée : Ar - four utilisé : MO	INISMa Mons (B)
	ACB - 200 MPa atmosphère : Ar - four utilisé : MO	LAMAC - UVHC
Usinage	Scie à fil W 3241 ESCIL Découpe avec trépan : CEAP, Scie à fil W 324 ESCIL, Rectifieuse, Polisseuse : STRUERS	LAMAC - UVHC
Zétaphoremètre	Noviprofibre	LAMAC - UVHC
Pour caractérisations électriques	Sérigraphie Digital LCR Meter (Hewlett Packard) Gain Phase Meter (Hewlett Packard) Hysteresis-Loop Plotter (1 à 1,9.10 <sup>-3</sup> Hz) Piézomètre PM 35 (Take Control)	LAMAC - UVHC
Pour caractérisations optiques	Spectromètre $\lambda$ 9 (Perkin Elmer)	Laboratoire de Physique de l'Etat Solide - Université de Mons (B)
Bâti de pulvérisation cathodique RF	Prototype réalisé par la Société ADAX d'après un cahier des charges établi par M. le Professeur REMIENS	LAMAC - UVHC

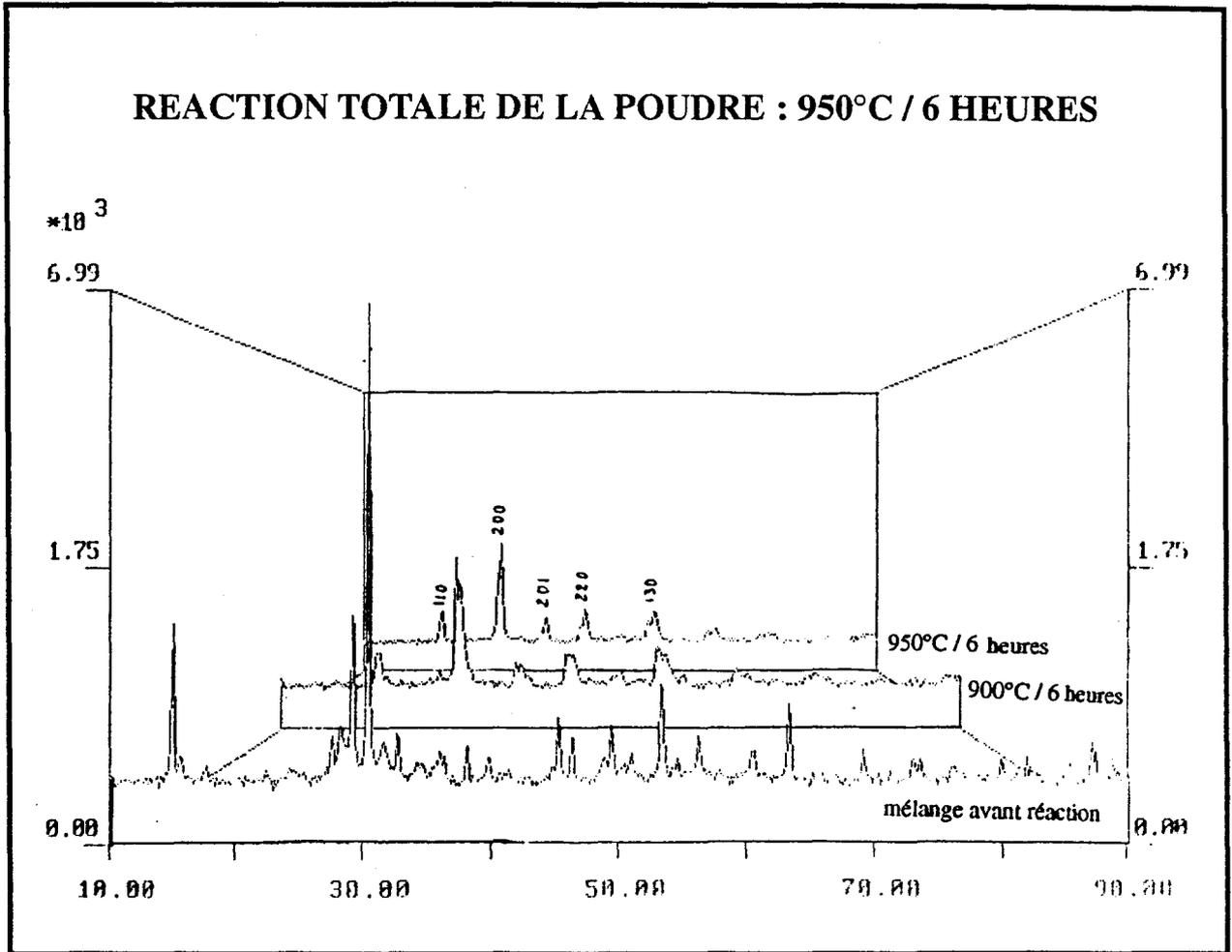
# ANNEXE VI

## IDENTIFICATION DES PHASES (POUDRE 2PLZT11 APRES REACTION)

liste de pics		echantillon: 2plzt950 6h 5mn		18-avr-91 12:04			
PHILIPS Analytical			PC-APD,CRITT-MAUBEUGE				
nom du fichier de mesure:		2PLZT950.RD		18-avr-91 12:03			
diffractometre:		PW1710					
tube R-X:		Cu LFF 40kV 20mA					
longueur d'onde(a1,a2):		1.54060 1.54438					
monochromateur:		NON					
fente de divergence:		1					
fente de reception:		0.1					
domaine en 2theta:		9.990 - 90.010					
pas , temps:		0.020 0.90					
nom du fichier pics:		2PLZT950.D1		18-avr-91 12:04			
domaine en d:		1.0893 - 0.6470					
domaine de largeur de pic:		0.00 - 2.00					
signification minimum:		0.75					
convertir à fente:		FIXE					
n°de pic	d (Ang)	angle (deg)	largeur (deg)	pic (cts)	fond (cts)	I/Imax (%)	signification
1	4.0534	21.910	0.100	372	72	25.00	1.23
2	3.0980	28.795	0.160	49	81	3.29	0.77
3	2.9155	30.640	0.160	751	81	50.39	5.04
4	2.8707	31.130	0.260	1490	81	100.00	10.97
5	2.4971	35.935	0.100	26	77	1.75	0.87
6	2.3854	37.680	0.200	72	74	4.85	0.99
7	2.3391	38.455	0.140	199	74	13.34	0.91
8	2.0722	43.645	0.160	94	76	6.31	0.90
9	2.0268	44.675	0.200	269	76	18.05	1.44
10	1.8181	50.135	0.560	52	81	3.48	2.34
11	1.7461	52.355	0.560	18	79	1.24	1.30
12	1.6912	54.190	0.240	104	77	6.98	1.30
13	1.6818	54.520	0.120	146	77	9.83	0.81
14	1.6627	55.200	0.160	253	76	16.97	1.00
15	1.4596	63.705	0.320	49	74	3.29	0.78
16	1.4400	64.680	0.400	83	74	5.56	1.38
17	1.4323	65.070	0.320	88	72	5.93	0.98
18	1.3714	68.345	0.800	21	74	1.42	0.79
19	1.2852	73.650	0.800	55	77	3.68	2.25
20	1.1716	82.215	0.960	21	76	1.42	1.29
21	1.1046	88.430	0.800	34	79	2.26	1.20

ANNEXE VI (suite)

DIFFRACTOGRAMMES DE LA POUDRE 2PLZT11 APRES REACTION A DIVERSES TEMPERATURES PENDANT 6 HEURES



# ANNEXE VII

PLZT 9/65/35

(2PLZT11 CIP200MPa - frittée sous vide 1250°C/4heures - poudre d'enrobage PZ)

## I-IDENTIFICATION

```
File: fr1250vi.DI
=====
Philips Analytical                               PC-APD. Diffraction software

Sample identification: 2PLZT11f1250°vide
Data measured at: 15-jul-1992 15:38:00

Diffractometer type: PW1710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 35
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: 1/12°
Receiving slit: 0.1
Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.000
End angle [°2θ]: 90.000
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 10567.84
Time per step [s]: 1.000
Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 19
```

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
21.670	4.0977	4.1078	0.140	1310	328	12.4	9.27
30.855	2.8957	2.9028	0.160	10568	353	100.0	47.87
38.055	2.3627	2.3685	0.080	1384	320	13.1	3.59
38.165	2.3562	2.3620	0.040	751	320	7.1	1.27
44.225	2.0463	2.0514	0.100	1815	324	17.2	4.44
44.390	2.0391	2.0441	0.060	955	328	9.0	0.80
49.820	1.8288	1.8333	0.100	317	339	3.0	1.23
54.950	1.6695	1.6737	0.100	2704	346	25.6	0.58
55.110	1.6652	1.6693	0.060	1505	346	14.2	0.96
64.400	1.4456	1.4491	0.100	949	320	9.0	4.08
64.600	1.4416	1.4451	0.080	511	320	4.8	3.17
68.830	1.3629	1.3663	0.320	77	324	0.7	1.20
73.175	1.2923	1.2955	0.120	562	320	5.3	3.33
73.395	1.2890	1.2922	0.080	350	320	3.3	0.97
77.360	1.2325	1.2356	0.320	52	317	0.5	0.90
81.535	1.1796	1.1826	0.080	299	317	2.8	1.21
81.810	1.1764	1.1793	0.120	100	313	0.9	0.84
85.635	1.1334	1.1361	0.960	19	317	0.2	0.89
89.715	1.0921	1.0948	0.100	548	328	5.2	2.33

# I-IDENTIFICATION (suite)

```
Score list: FR1250VI
=====
Philippe Analytical PC-APD, Diffraction software

DI file name: FR1250VI.DI
```

Score	Rel. Score	I	Disp	RP-file	G	Name	Formula
		4	( $\mu$ m)				
7.95	0.42	6	19	290777	1	LeadLanthanumZirconiumTitaniumOxide	Pb1-xLax(Zr8.125xTiz
3.90	0.23	6	91	290775	1	LeadLanthanumZirconiumTitaniumOxide	Pb1-xLax(Zr9.28xTiz)
1.33	0.06	1	-77	290776	1	LeadLanthanumZirconiumTitaniumOxide	Pb1-xLax(Zr8.27xTiz)
0.64	0.06	0	-52	70337	1	ZirconiumOxide	ZrO2
0.62	0.02	2	-294	330784	1	LeadZirconiumTitaniumOxide	Pb(Zr0.52Ti0.48)O3
0.50	0.02	0	-294	211236	1	TitaniumOxide	TiO2
0.48	0.04	3	45	270605	4	SiliconOxide	SiO2
0.48	0.03	0	199	40359	3	SiliconOxide	SiO2
0.44	0.05	1	-294	48686	4	Lead	Pb
0.42	0.42	3	-294	290005	1	SiliconOxide	SiO2
0.41	0.01	0	-294	180577	1	LanthanumLeadOxide	La2O3!4PbO
0.34	0.02	0	-294	351222	1	LeadOxide	PbO2
0.34	0.02	0	-294	250447	4	LeadOxide	PbO2
0.33	0.04	1	37	270997	4	ZirconiumOxide	ZrO2
0.20	0.01	0	-294	100414	1	AluminumOxide	Al2O3
0.13	0.01	0	-294	150026	3	SiliconOxide	SiO2
0.11	0.01	0	-294	60585	1	LanthanumHydroxide	La(OH)3
0.05	0.02	1	-294	60696	4	Iron	Fe
0.04	0.00	0	-294	110517	1	AluminumOxide	Al2O3
0.02	0.00	0	-294	230345	4	Lead	Pb
0.00	0.00	1	241	60ETHIT	2	GOETHITE	FeOOH
0.00	0.00	1	3	251495	1	AluminumNitride	AlN
0.00	0.00	0	140	340679	1	AluminumNitride	AlN
0.00	0.00	1	70	340415	1	ZirconiumTitaniumOxide	ZrTiO4
0.00	0.00	1	-294	110695	4	SiliconOxide	SiO2
0.00	0.00	4	-206	340517	3	CalciumMagnesiumIronOxide	Ca(Mg0.67Fe0.33)O3
0.00	0.00	1	-31	220641	1	LanthanumOxide	La2O3
0.00	0.00	0	-294	370203	1	LeadSilicate	Pb2SiO4
0.00	0.00	0	-52	181169	1	SiliconOxide	SiO2
0.00	0.00	0	-111	181170	3	SiliconOxide	SiO2
0.00	0.00	0	-294	220671	1	LeadSilicate	Pb3Si2O7
0.00	0.00	1	-294	310692	1	LeadSilicate	Pb5Si3O11
0.00	0.00	1	166	350739	1	LeadZirconiumOxide	PbZrO3
0.00	0.00	0	-294	231446	1	TitaniumOxide	TiO2
-0.07	-0.00	0	-294	361481	1	LanthanumHydroxide	La(OH)3

I -IDENTIFICATION (suite)

**FICHE JCPDS 290777**

Pb1-x Lax ( Zr8.125x Ti2 )1-0.25x 03										
Lead Lanthanum Zirconium titanium Oxide										
Hanawalt 2.89/4 1.67/4 4.18/6 2.36/6 2.03/6 1.44/6 1.38/6 2.04/4 1.85/4 1.45/4										
Lambda 1.5418										
Sys. Orthorhombic										
SG	Fb									
a 5.782	b 5.798	c 4.075	4.075	100	1	1	0	1.364	20	3 3 0
α	β	γ	2.362	60	0	2	1	1.295	60	2 4 0
			2.048	60	2	2	0	1.287	40	1 1 3
A 0.9972	C	Z	2.038	40	0	0	2	1.235	40	2 4 1
Dx	Dm	V 136.61	1.831	40	2	2	1	1.230	20	0 2 3
F(N) 13.4	M(2θ) 21.2	I/Ic	1.824	20	1	1	2	1.182	40	0 4 2
d-sp Guinier			1.669	100	3	1	1	1.179	40	4 0 2
Int Visual estimation from film			1.450	40	0	4	0	1.137	20	1 5 0
Total d's 19			1.444	60	2	2	2	1.134	20	5 1 0
Color										
Temp										

Card 1. Pattern 1 of 1 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1967  
 ENTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR R=BASIS:

29-777

1

Pb1-x Lax ( Zr8.125x Ti2 )1-0.25x 03										
Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 4.075										
b 5.782										
c 5.798										
a 90.00										
β 90.00										
γ 90.00										
Crystal data										
a 5.782										
b 5.798										
c 4.075										
a 90.00										
β 90.00										
γ 90.00										

Card 2. Pattern 1 of 1 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1967  
 ENTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR R=BASIS:

29-777

1

Pb1-x Lax ( Zr8.125x Ti2 )1-0.25x 03										
Optical:										
Comments: Orthorhombic phase #GB; x/y/z=0.08/0.65/0.35, stress, with thermal treatment phase #GB reverts to cubic phase #GA. Transmission X-ray diffraction patterns: using 5-10#GM slices. Poled structure, obtained by application of an electric field or Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports a=5.777, b=5.794, c=4.074.										
PRR: JAF1AU : 46 810:1975:Keve, E., Bve.										
UCR:										
UDR:										

## II -INDEXATION

TREOR (4)- 84 10 02 VERSION IBM-AT

fr1250vi"

4.097700  
2.895700  
2.362700  
2.356200  
2.046300  
2.039100  
1.828800  
1.669600  
1.665200  
1.445600  
1.441600  
1.362900  
1.292300  
1.289000  
1.232500  
1.179600  
1.176400  
1.092100

PRINT ALL TRIALS WITH IQ GE 15

STOP LIMITS

FIGURE OF MERIT REQUIRED= 10 MAX NUMBER OF UNINDEXED LINES= 1

THE 7 FIRST LINES ADJUSTED BY THEIR HIGHER ORDERS

CUBIC, TETRAGONAL, HEXAGONAL AND ORTHOROMBIC SYMMETRY

MAX CELL EDGE= 20.0 MAX CELL VOLUME= 200.0

D1= .000200 SSQTL= .050000 D2= .000400 WAVE= 1.540500

NUMBER OF LINES WITH SQ LESS THAN .327 NOT EQUAL TO, 18

NUMBER OF TEST LINES= 12 IQ REQUIRED= 9

CUBIC TEST

SELECTED BASE LINES (1) (2)

BASE LINE ONE. (HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 6

TETRAGONAL TEST

SELECTED BASE LINES (1,2) (1,3) (2,3)

BASE LINE ONE. (HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

BASE LINE TWO. (HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

<= 9 XY= .01776 .01769

## II -INDEXATION (suite)

### CYCLE RESULTS

.017699 .017738 .035694 .000000 .000000 .000000  
 .017729 .017733 .035714 .000000 .000000 .000000

NOT REFINED UNIT CELL

A= 5.785 B= 5.784 C= 4.076

AL= 90.000 BE= 90.000 GA= 90.000 CELL VOLUME= 136.38 A\*\*3

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-C	ALC D-OBS
1	1	0	.035421	.035462	-.000041	21.696	21.709	4.0926
2	0	0	.070755	.070916	-.000161	30.853	30.888	2.8957
0	2	0		.070934			30.892	
2	0	1	.106279	.106630	-.000351	38.053	38.118	2.3627
0	2	1	.106866	.106648	.000218	38.162	38.121	2.3562
2	2	0	.141685	.141849	-.000164	44.223	44.250	2.0463
0	0	2	.142688	.142856	-.000169	44.388	44.415	2.0391
3	1	0		.177293			49.803	
1	3	0	.177391	.177330	.000061	49.818	49.809	1.8288
2	2	1		.177563			49.844	
3	1	1	.212833	.213008	-.000175	54.947	54.971	1.6696
1	3	1		.213044			54.976	
2	0	2		.213772			55.078	
0	2	2	.213959	.213790	.000169	55.104	55.081	1.6652
4	0	0		.283662			64.363	
0	4	0	.283901	.283735	.000166	64.393	64.372	1.4456
			.285479			64.593		1.4416
3	3	0		.319161			68.797	
4	0	1	.319400	.319376	.000024	68.826	68.823	1.3629
0	4	1		.319449			68.832	
3	3	1	.355252	.354875	.000377	73.172	73.127	1.2923
1	1	3	.357073	.356889	.000184	73.390	73.368	1.2890
4	2	1		.390310			77.327	
2	4	1	.390562	.390364	.000197	77.357	77.334	1.2325
4	0	2	.426377	.426519	-.000142	81.533	81.549	1.1796
0	4	2		.426591			81.557	
			.428700			81.802		1.1764
4	2	2	.497438	.497452	-.000015	89.706	89.708	1.0921
2	4	2		.497507			89.714	

NUMBER OF OBS. LINES = 18

NUMBER OF CALC. LINES = 27

M(18)= 18 AV.EPS.= .0001634

F 18= 9.(.024914, 86)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979) 60

2 LINES ARE UNINDEXED

TEST OF TETRAGONAL SYMMETRY

II -INDEXATION (suite)

PLZT 9/65/35

(2PLZT11 CIP200MPa - frittée sous vide 1250°C/4heures - poudre d'enrobage PZ)

d [ Å ]	Intensité [coups]	hkl
4.0977	12.4	110
2.8957	100	200
2.3627	13.1	201
2.3562	7.1	021
2.0463	17.2	220
2.0391	9	002
1.8288	3	130
1.6696	25.6	311
1.6652	14.2	022
1.4456	9	040
1.4416	4.8	
1.3629	0.7	401
1.2923	5.3	331
1.2890	3.3	113
1.2325	0.5	241
1.1796	2.8	402
1.1764	0.9	
1.0921	5.2	422