

## Comparaison entre les solutions solides PLZT et les matériaux PZT bisubstitués

J. PALETTO, L. GILLE, ET G. THOUY

*Dpt. de Genie Electrique, Institut National des Sciences Appliquees,  
69621 Villeurbanne, France*

Received February 15, 1982; in final form May 18, 1982

Une étude systématique des matériaux de type PLZT dont la composition se situe au voisinage de la transition rhomboédrique-tétragonale à température ambiante a permis de montrer que les propriétés piézoélectriques de ces composés étaient comparables à celles que présentent des matériaux PZT de composition voisine mais dopés par double substitution. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur des échantillons à 6% de lanthane et 58% de zirconium.

A systematic study of PLZT materials with composition close to the rhombohedral-tetragonal phase transition boundary at room temperature showed that piezoelectric properties of such materials are comparable with those exhibited by PZT with similar composition but containing two substituents. The best results were obtained with 6% lanthanum and 58% zirconium samples.

### Introduction

Les matériaux de type PZT (zircono-titanate de plomb) présentent d'intéressantes propriétés piézoélectriques au voisinage de la transition rhomboédrique-tétragonale, c'est à dire pour des teneurs en Zr voisines de 53% (1).

L'adjonction de lanthane conserve cette transition dans un assez large domaine et n'en modifie pas la nature (2). Elle améliore également le comportement piézoélectrique de la composition de base non dopée (3).

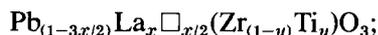
Il est apparu intéressant de procéder à une étude systématique des propriétés électriques et électro-mécaniques des céramiques de type PLZT situées de part et d'autre de la transition.

### Elaboration des échantillons

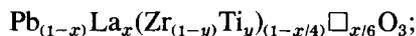
Les zircono-titanates de plomb dopés au lanthane ont une structure perovskite de

type  $A^{2+} B^{4+} O_3^-$ . Le lanthane  $La^{3+}$  se substitue au plomb  $Pb^{2+}$  en créant des lacunes en site A ou B, ou uniformément réparties. Les trois formules suivantes sont possibles:

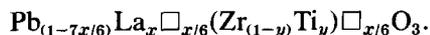
—Lacunes en site A :



—Lacunes en site B :



—Lacunes uniformément réparties:



Il est difficile de connaître la formule exacte correspondant au produit obtenu. L'expérience ayant montré que des compositions initiales lacunaires en site B permettent un meilleur frittage sous charge, les échantillons ont été préparés à partir de dosages conduisant à la deuxième formule (4).

La gamme des différents matériaux préparés s'étend:

- pour  $x$ , de 4 à 7%,
- pour  $y$ , de 34 à 48%.

La réaction s'effectue par voie solide à partir de mélanges d'oxydes en quantité stoechiométrique. L'élaboration de la céramique s'effectue en deux temps:

—un préfrittage de 1 hr environ à 1.100°C pour donner à l'échantillon une tenue mécanique suffisante;

—un frittage sous pression à 1.200°C pendant 12 hr. Pendant cette opération l'échantillon est placé dans une matrice en alumine et entouré de poudre de MgO suivant le schéma de la Fig. 1. La pression de 60 bars environ est appliquée à 1.200°C par l'intermédiaire d'un contre piston en Jargal (alumine fondue).

## Mesures

### 1. Techniques expérimentales

Les mesures effectuées sur ces matériaux ont permis de déterminer les grandeurs suivantes:

—la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  en basse fréquence à l'aide d'un pont de mesure automatique Général Radio type 1615 A;

—les coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  et  $g_{33}$ ; le coefficient  $d_{33}$  est mesuré au piézomètre Berlincourt,  $g_{33}$  se déduit de  $d_{33}$  et de  $\epsilon_r$  par la relation

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon};$$

—le coefficient de qualité mécanique  $Q_M$  ainsi que le coefficient de couplage planaire  $k_p$ ; ces deux grandeurs se déduisant des courbes de résonance à partir des relations utilisées par la norme IRE (5);

—les paramètres de la maille cristalline obtenus dans la phase paraélectrique cubique à l'aide d'un diffractomètre X utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cobalt.

### 2. Résultats

Les valeurs de  $\epsilon_r$ ,  $d_{33}$ ,  $g_{33}$ ,  $Q_M$  et  $k_p$  ont été portées en fonction du pourcentage de Zr (coefficient  $(1 - y)$  de la formule) pour des teneurs en La de 4, 5, 6 et 7% et à la température ambiante (Figs. 2 à 6).

On remarque que les courbes présentent des extréma. En ce qui concerne  $d_{33}$  les maxima obtenus sont proches de la ligne séparant la phase tétragonale de la phase rhomboédrique dans le diagramme de Haertling et Land (Fig. 7). Ce résultat est conforme à ceux publiés par Liu et Pai (6). La valeur la plus élevée de  $d_{33}$  est obtenue pour le composé à 58% de Zr et 6% de La ( $d_{33} = 8 \cdot 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$ ); le coefficient de cou-

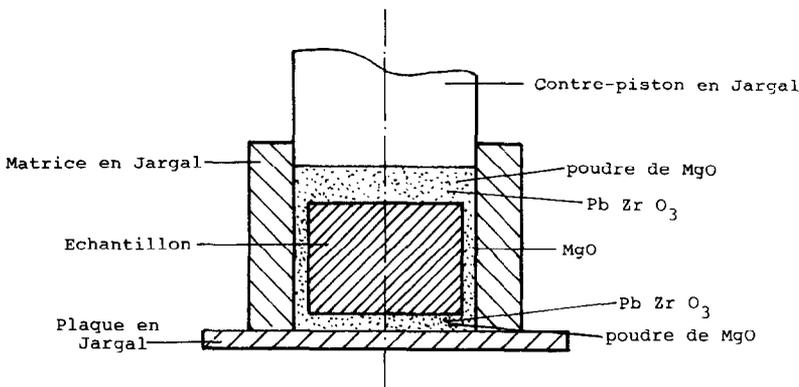


FIGURE 1

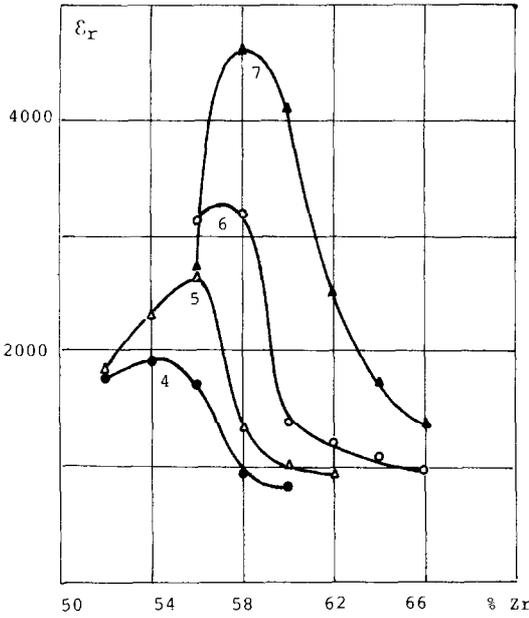


FIG. 2. Variation de  $\epsilon_r$  en fonction du pourcentage de Zr et pour différentes valeurs de  $x$ .

plage est également maximal pour cette composition et vaut  $k_p = 0,73$ .

Les maxima de  $g_{33}$  se situent également à proximité de cette transition, légèrement à l'intérieur de la zone rhomboédrique (Fig. 8). Le maximum de  $g_{33}$  se situe à 60% de

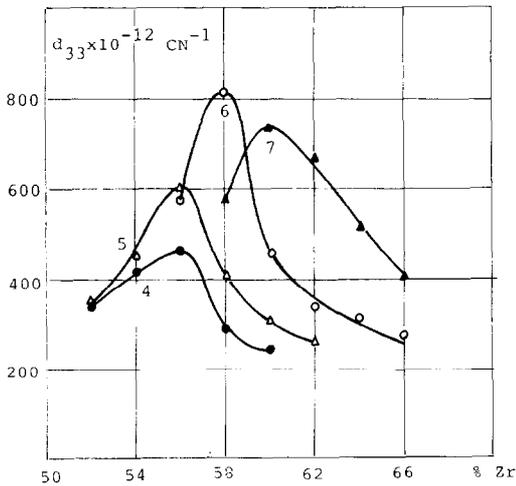


FIG. 3. Variation de  $d_{33}$  en fonction du pourcentage de Zr et pour différentes valeurs de  $x$ .

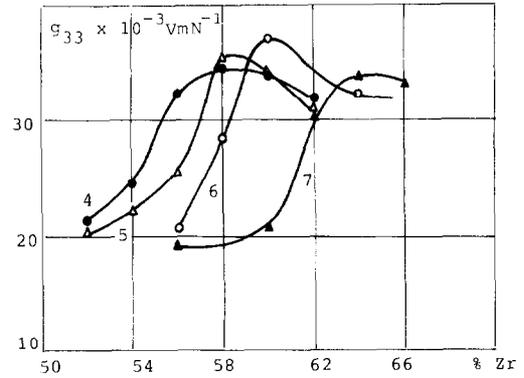


FIG. 4. Variation de  $g_{33}$  en fonction du pourcentage de Zr et pour différentes valeurs de  $x$ .

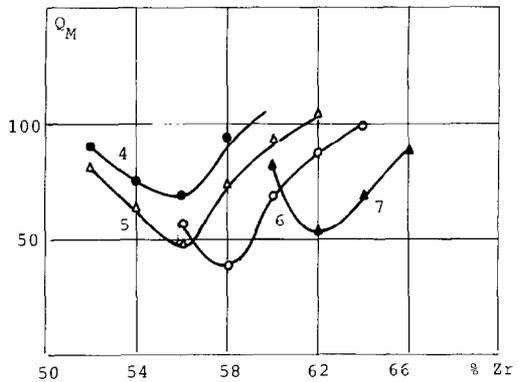


FIG. 5. Variation de  $Q_M$  en fonction du pourcentage de Zr et pour différentes valeurs de  $x$ .

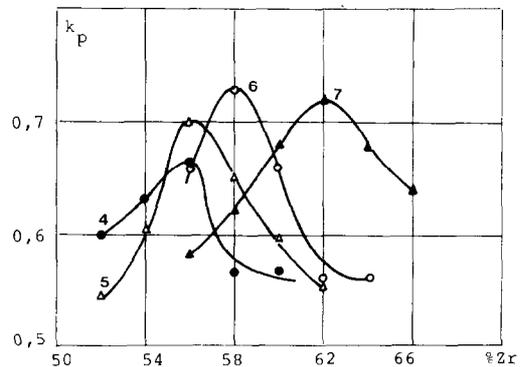


FIG. 6. Variation de  $k_p$  en fonction du pourcentage de Zr pour différentes valeurs de  $x$ .

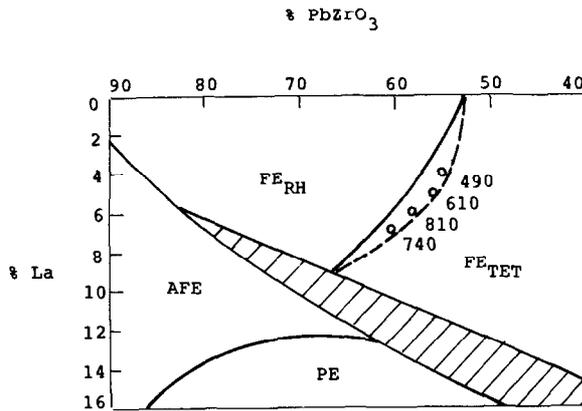


FIG. 7. La courbe en pointillée représente la ligne des maxima de  $d_{33}$  d'après Liu et Pai. Nous avons reporté sur ce même diagramme les maxima de  $d_{33}$  déduits des courbes de la Fig. 3.

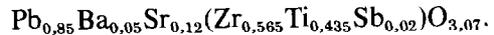
Zr, 6% de La et vaut  $g_{33} = 37$ . On retrouve pour 5% de La, les résultats publiés par Carl et Hardtl (3).

Une autre série de mesures concerne la variation de la constante diélectrique mesurée à température ambiante successivement sur l'échantillon vierge puis sur l'échantillon polarisé. On constate que, dans tous les cas, les deux courbes se coupent au niveau de la transition tétragonale rhomboédrique (Fig. 9).

Ce résultat peut être exploité pour déterminer de manière systématique la séparation entre ces deux phases.

#### Comparison avec les matériaux PZT bisubstitués

L. Eyraud *et al.* ont obtenu de très bons résultats concernant les coefficients piézoélectriques sur des matériaux de types PZT contenant deux éléments de substitution: le baryum et le strontium (7, 8). La composition donnant les meilleurs résultats est la suivante:



Il nous a paru intéressant de confronter ces résultats avec ceux que nous avons obtenus

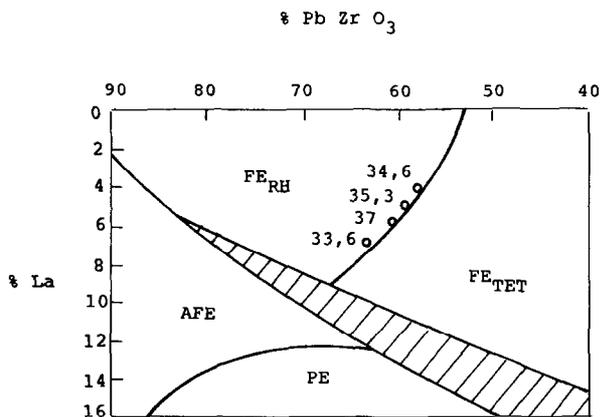


FIG. 8. Maxima de  $g_{33}$  pour différentes valeurs de  $x$  déduits des courbes de la Fig. 4.

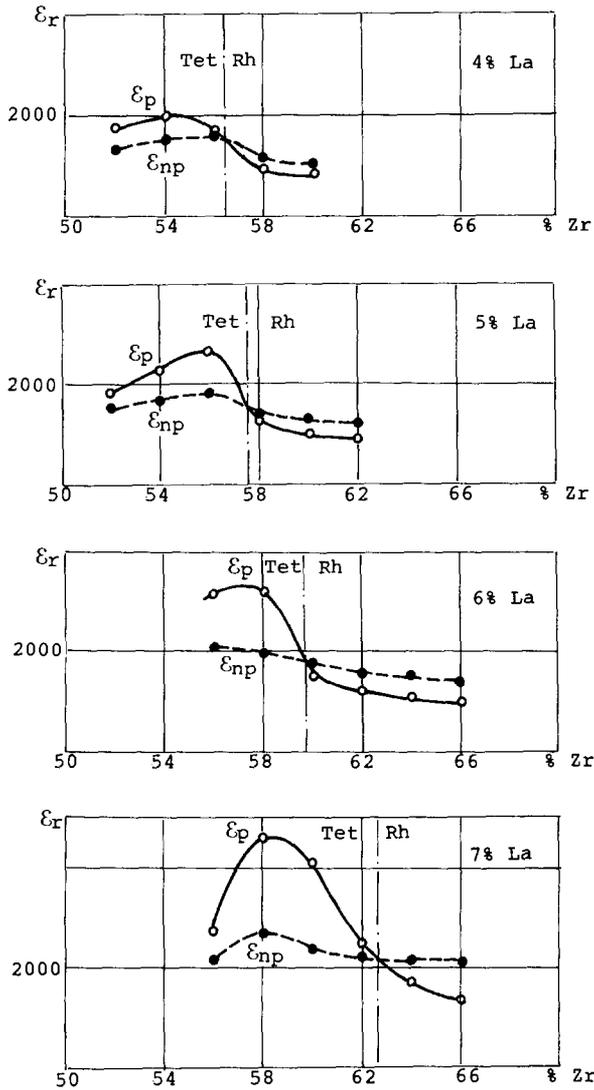
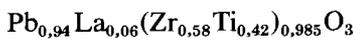


FIG. 9. Variation de  $\epsilon_r$  non polarisé ( $\epsilon_{np}$ ) et  $\epsilon_r$  polarisé ( $\epsilon_p$ ) en fonction du pourcentage de Zr pour quatre valeurs de  $x$ .

sur l'échantillon PLZT présentant les meilleures caractéristiques:



	$\epsilon_r$	$d_{33}$ ( $10^{-12}$ C.N $^{-1}$ )	$g_{33}$ ( $10^{-12}$ m $^2$ N $^{-1}$ )	$k_p$
PZT	4.700	870	18	0,78
PLZT	3.200	810	28	0,73

Ces deux matériaux, qui ont été choisis à l'issue d'une étude d'optimisation des propriétés piézoélectriques, manifestent dans ce domaine des propriétés sensiblement identiques, bien que de composition différente.

Les mesures aux rayons X, effectuées sur les deux types de matériaux, ont permis de déterminer les dimensions de la maille élé-

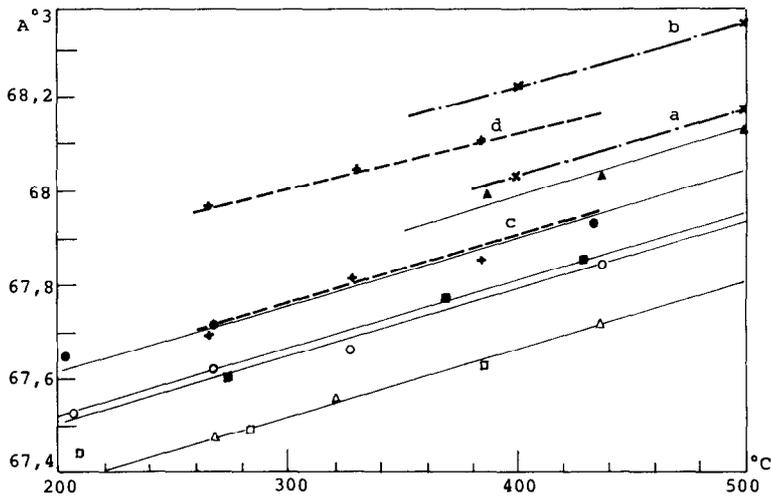


FIG. 10. Comparaison des variations du volume des mailles cubiques en fonction de la température entre les compositions de base  $\text{Pb Zr}_{0,56}\text{Ti}_{0,44}\text{O}_3$  dopées avec l'antimoine, le strontium et le baryum d'après Eyraud *et al.*, et, d'une part, les compositions de base  $\text{Pb Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42}\text{O}_3$  (a) et  $\text{Pb Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40}\text{O}_3$  (b) (9), d'autre part les mêmes, plus du lanthane (c), (d).  $\Delta$ , 0% Ba—0% Sr. 12% Sr;  $\blacktriangle$ , 0% Ba;  $\square$ , 2% Ba;  $\circ$ , 5% Ba;  $\blacksquare$ , 7% Ba;  $\bullet$ , 10% Ba.  $\times$  a, 58.42;  $\times$  b, 60.40;  $+$  c, 6.58.42;  $+$  d, 6.60.40.

mentaire dans la phase paraélectrique cubique et d'en calculer le volume. Les variations en fonction de la température sont données Fig. 10.

Comme pour les PZT on remarque que le volume de la maille élémentaire contenant du lanthane est toujours inférieur à celui de la composition de base sans lanthane. De plus les matériaux présentant les meilleures propriétés piézoélectriques et électromécaniques ont des volumes de maille très voisins.

Enfin le calcul du facteur de Goldschmidt dans les deux cas donne:

$$t = 0,94 \text{ pour le PZT,}$$

$$t \doteq 0,936 \text{ pour le PLZT,}$$

donc des valeurs très proches.

### Conclusion

L'étude systématique de matériaux dopés au lanthane montre qu'il existe des compositions présentant un optimum des propriétés piézoélectriques. Ces propriétés peuvent être comparées à celles que l'on

obtient à partir de composés à double substitution. Il semble que l'obtention de coefficients piézoélectriques et électromécaniques de valeur élevée ne soit pas due uniquement à une structure modifiée par une double substitution; elle paraît liée de manière plus générale à la compacité de la maille cristalline.

### Références

1. B. JAFFE, W. R. COOK, ET H. JAFFE, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, New York (1971).
2. G. H. HAERTLING ET C. E. LAND, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54** (1), 1-11 (1971).
3. K. CARL ET K. H. HARDTL, *Phys. Status Solidi* **8**, 87-98 (1971).
4. G. THOUY ET J. PALETTO, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, n° 113, 71-77 (1977).
5. *Proc. IRE* **49**, 1161-1169 (1961).
6. S. T. LIU ET S. Y. PAI, *Ferroelectrics* **22**, 689-690 (1978).
7. L. EYRAUD, P. EYRAUD, P. GONNARD, ET M. TROCCAZ, *C.R. Acad. Sci. Paris*, T.288, n°7, 115-118 (1979).
8. L. EYRAUD, P. EYRAUD, P. GONNARD, ET M. TROCCAZ, *Ferroelectrics* **34**, 113-116 (1981).
9. Y. FETIVEAU, Thèse, Lyon (1969).