

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Titre :

*Effet de la température de calcination sur la cinétique de formation
d'une céramique industrielle*

Présentée par :
AOUBID Selma

Devant le jury composé de :

Présidente : Dr C. BOURMEL

Encadreur : Dr A. SAKRI

Examinatrice : Dr F. GHEBGHOUB

Promotion Juin 2015

REMERCIEMENTS

*D'*abord, je remercie **ALLAH** qui m'a aider et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à monsieur **A. SAKRI**, qui a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience. Je le remercie pour sa gentillesse, sa confiance et sa disponibilité.

De même, j'exprime mes remerciements les plus chaleureux à madame **C. BOURMEL**, merci pour votre compréhension, attention, et intérêt. Je veux vous remercier aussi de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je tiens à remercier madame **F. GHEBGHOUB** pour avoir consacré de son temps, examiner ce travail et participer au jury.

Je suis très reconnaissant à mes chers collègues : **CHAHRAZED, FATIMA, CHAMSO, HAIDER** et **HICHEM** pour leur l'intérêt, leur bonne humeur et pour les moments inoubliables que nous avons passé ensemble.

Je remercie infiniment tous ceux que je connais de près ou de loin et que j'ai involontairement oubliés...

Résumé

L'objectif principal de ce travail est : faire une synthèse et une caractérisation structurale d'un matériau piézoélectrique de type céramique à base de PLZT, aussi on va voir l'effet de la température de calcination sur la cinétique de formation. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode classique (voie solide), sous un traitement thermique appliqué à différentes températures: 800°C ,900°C et 1050°C successivement. La caractérisation structurale a été faite par un diffractomètre des rayons x (DRX) de type «Brucker D8 ». Les résultats qui concernent l'effet de la température de calcination sur la structure de maille montrent que l'augmentation de la température provoque un changement de nature de phases et leurs paramètres.

Mots clés : matériau piézoélectrique, PLZT, calcination, Synthèse, cinétique de formation, DRX

Abstract

The main purpose of this work is : make a synthesis and structural characterization of a type of piezoelectric ceramic material PLZT, also we will see the effect of calcination temperature on the formation kinetic. The samples selected for this study were prepared by the conventional method (solid way) , under a thermal treatment applied at different temperatures : 800 ° C, 900 ° C and 1050 ° C successively. the structural characterization was made by a diffractometer x -ray (XRD) type " Brucker D8 " . Concerning the effect of the calcination temperature on the mesh structure show that the increase in temperature causes a change in phases nature and their parameters.

Keywords: piezoelectric material, PLZT, calcination, synthesis, formation kinetic, XRD.

ملخص

الهدف الأساسي من هذا العمل هو : تحضير و تشخيص الخصائص البنوية لنوع من المواد الكهروضغطية هو سيراميك PLZT ، كما سنرى تأثير درجة حرارة التكليل على حركية تشكيل المادة المطلوبة . تم إعداد العينات المختارة لهذه الدراسة من خلال الطريقة التقليدية (الطريق الصلبة) ، تحت المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة : 800،900 و 1050 درجة مئوية على التوالي . وجاء هذا التشخيص الهيكلي باستعمال " الديفراكتوميتر جهاز الأشعة السينية (XRD) من نوع " بروكر D8 " . نتائج تأثير درجة حرارة التكليل على دراسة للخصائص البنوية يوضح أن الزيادة في درجات الحرارة يؤدي إلى تغير في طبيعة البنية و المعلمات الخاصة بكل بنية .

الكلمات المفتاحية : المواد الكهروضغطية ، PLZT ، التكليل، تشخيص، حركية تشكيل ،XRD.

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale.....	1

Chapitre I

I. Matériaux piézoélectriques.....	2
I.1. Introduction.....	2
I.2. Définition.....	2
I.3. Quelques types de matériaux intelligents.....	2
I.3.1. Alliages à Mémoire de Fore (AMF).....	2
I.3.2. Matériaux magnétostrictifs.....	3
I.3.3. Matériaux piézoélectriques.....	4
I.4. Phénomène piézoélectricité.....	5
I.4.1. Ferroélectricité.....	6
I.4.2. Pyroélectricité.....	6
I.4.3. Classe cristalline.....	7
I.4.4. Propriétés de céramiques piézoélectriques.....	7
I.4.5. Modes de déformation d'un matériau piézoélectrique.....	8
1.4.5.a. Mode longitudinal d_{33}	9
1.4.5.b. Mode transversal d_{31} ou d_{32}	9
1.4.5.c. Mode cisaillement d_{15}	9
I.4.5.d. Autres modes de déformation.....	10
I.5. Structure pérovskite.....	10
I.6. Matériaux piézoélectriques dopés par « lanthane ».....	12
I.6.1. Introduction.....	12
I.6.2. Titanates de plomb et de zirconium dopé par lanthane (PLZT).....	13
I.6.3. Composition et solutions solides.....	13
I.7. Quelques applications des matériaux piézoélectriques.....	15
1.7.1. Transformateurs piézoélectriques.....	15

I.7.2. Chaussures piézoélectriques.....	15
I.7.3. Actionneurs bilames.....	16
I.7.4. Imprimante à jet d'encre.....	16

Chapitre II

II. Procédé de synthèse d'une céramique PLZT.....	18
II.1. Procédés de synthèse.....	18
II.1.1. Synthèse par voie liquide.....	18
II.1.2. Synthèse par voie solide.....	19
II.1.2.a. Voie solide par calcination.....	19
II.1.2.b. Voie solide par activation mécanique (broyage sec).....	20
II.2. Calcination ou chamottage.....	20
II.2.1. Définition et problèmes de calcination.....	20
II.2.2. But de calcination.....	21
II.2.3. chamottage.....	22
II.3. Cinétique de formation du PLZT.....	22
II.3.1. Formation de phase PZT en fonction de température de calcination.....	22
II.3.2. Diagramme de phase de PLZT.....	24
II.3.3. Phase pyrochlore.....	25
II.3.3.a. Définition.....	25
II.3.3.b. Phase pyrochlore comme phase secondaire.....	26

Chapitre III

III. Etude expérimentale.....	27
III.1. Introduction.....	27
III.2. Mode de préparation des échantillons.....	27
II.2.a. Produits de départ.....	27
III.2.b. Principaux étapes de préparation de céramiques.....	30
III.3. Caractérisation structurale.....	34
III.3.1. Définition diffraction des rayons X (DRX).....	34
III.3.2. Principe de la diffraction des rayons X.....	34
III.3.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	35

Chapitre IV

IV. Résultat et discussion.....	37
IV.1. Introduction.....	37

IV.2. Caractérisation structurale (DRX).....	37
IV.2.1. Diffractogrammes obtenues.....	37
IV.2.2. Paramètres cristallins réels et corrigés.....	39
IV.2.3. Apparition de phase PLZT en fonction de 2Θ	40
IV.3. Effet de température sur la cinétique de formation.....	42
Conclusion générale.....	43
Références.....	44

Liste des figures

Figure I.1 : Valve cardiaque

Figure I.2 : Télescope Hubble lancé en avril

Figure I.3 : Capteur magnétostrictif

Figure I.4 : Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique:

a) Effet direct ; b) effet inverse

Figure I.5 : Domaines ferroélectriques avec et sans polarisation

Figure I.6 : Organigramme des classes cristallines

Figure I.7: Microstructure typique d'une surface céramique

Figure I.8 : (a) Mode longitudinal d_{33} (b) Mode transversal d_{31} ou d_{32}

Figure I.9 : Position des électrodes Champ électrique (E) Polarisation (P)

(c) Mode de cisaillement d_{15}

Figure I.10: Déformation parasite par conservation du volume

Figure I.11 : Structure pérovskite ABO_3

Figure I.12 : Environnement des cations A et B

Figure I.13 : Charpente tridimensionnelle de la structure

Figure I.14: Maille cubique de PLZT

Figure I.15 : Diagramme de phases température-composition système PZT - La_2O_3 (Healthg-1991)

Figure I.16 : Transformateur piézoélectrique de type Rosen

Figure I.17: Chaussure piézoélectrique

Figure I.18: Actionneur piézoélectrique

Figure I.19 : Imprimante à jet d'encre

Figure II.1 : Phase sans le système PbO ; TiO_3 - PbO ; ZrO_2 en fonction de la température de calcination

Figure II.2 : Diagramme de phase du $Pb La (Zr_xTi_{1-x}) O_3$

Figure II.3 : Pyrochlore $A_2B_2O_7$ de type cubique. (1/8 de maille).

Figure II.4 : Forme de la phase pyrochlore sur un micrographe MEB

Figure III.1 : principales étapes de préparation des céramiques

Figure III.2 : Dioxyde de Titane TiO_2

Figure III.3 : Dioxyde de Zirconium ZrO_2

Figure III.4 : Oxyde de Zirconium ZnO

Figure III.5 : Trioxyde de Lanthane La_2O_3

Figure III.6 : Oxyde de Plomb PbO

Figure III.7 : Oxyde d'Antimoine Sb_2O_3

Figure III.8 : Etuve

Figure III.9. Schéma des cycles de calcination

Figure III.10 : Four

Figure III.11 : Presse

Figure III.12 : Mécanismes de transfert de matières

Figure III.13: Montage de processus de diffraction X

Figure III.14 : Principe de la loi de Bragg

Figure III.15 : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T).

Figure III.16: Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R)

Figure.IV.1 : Diffractogramme des rayons X de PLZT calcinée à 800°C

Figure.IV.2 : Diffractogramme des rayons X de PLZT calcinée à 900°C

Figure.IV.3 : Diffractogramme des rayons X de PLZT calcinée à 1050°C

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Applications des matériaux ferroélectriques

Tableau II.1: Problèmes causés par la calcination

Tableau III.1 : Produits utilisés pour la synthèse

Tableau IV.1: Paramètres cristallins de l'échantillon calcinée à 800°C (PLZT)

Tableau IV.2: Paramètres cristallins de l'échantillon calcinée à 900°C (PLZT)

Tableau IV.3: Paramètres cristallins de l'échantillon calcinée à 1050°C (PLZT)

Tableau IV.4: Identification des phases présent dans l'échantillon à T=800°C

Tableau IV.5 : Identification des phases apparaît dans l'échantillon à T=900°C

Tableau IV.6: Identification des phases apparaît dans l'échantillon à T=1050°C

Introduction générale

Introduction générale

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite ABO_3 présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb [1].

Les titano-zirconates de plomb subissent une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorhombique, rhomboédrique, tétragonal ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorhombique, rhomboédrique ou tétragonal) au parélectrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro- Para électrique classique (normale). L'incorporation du lanthane à la solution solide PZT change ce comportement classique [2].

L'objectif de cette étude est de synthétiser une céramique piézoélectrique de type PLZT selon la formule (0.5PLZS-0.5PLZT). Les échantillons ont été élaborés par voie solide à des différentes températures de calcination (800, 900 et 1050 C°). On a utilisé la technique d'analyse par diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale de ce produit et pour voir aussi l'effet de la température de calcination sur la cinétique de formation de cette céramique.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

- Chapitre I : il s'agit d'un aperçu sur les matériaux intelligents.
- Chapitre II : est consacré aux procédés de fabrication des matériaux céramique
- Dans le chapitre III et IV sont consacrés en premier lieu aux différentes étapes qu'ont été suivi pour élaborer un matériau céramique à base de PLZT et la technique de caractérisation structurale, en deuxième lieu nous avons présenté avec discussion les résultats obtenus
- Enfin, on termine une conclusion générale.

CHAPITRE I :

Matériaux piézoélectriques

I. Matériaux piézoélectriques :

I.1. Introduction :

Les matériaux intelligents ou "smart materials" sont de plus en plus sujets de recherche dans de nombreux domaines scientifiques. Elles sont innovantes et permettent le développement de technologies dans des domaines très divers tels que l'informatique, la robotique et le médical [3].

I.2. Définition :

Un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Il s'oppose au matériau classique, inerte par définition, car ses caractéristiques restent toujours les mêmes quelques soient les sollicitations auxquelles ce matériau est soumis. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations). Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, notamment sa forme, sa connectivité, sa viscosité ou sa couleur, en réponse à des excitations naturelles ou provoquées. Celles-ci peuvent venir de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau: variations de température, de contraintes mécaniques, de champs électriques ou magnétiques. Le matériau va donc adapter sa réponse, signaler une modification apparue dans l'environnement et dans certains cas, provoquer une action de correction. Il devient ainsi possible de détecter des faiblesses de structure dans le revêtement d'un avion, des fissures apparaissant dans un bâtiment ou un barrage en béton.

Les différents matériaux intelligents sont divisés en trois catégories qui connaissent de nombreuses applications dans des secteurs divers : les Alliages à Mémoire de Forme (AMF), les matériaux piézoélectriques, et magnétostrictifs [3].

I.3. Quelques types de matériaux intelligents :

I.3.1. Alliages à Mémoire de Forme (AMF):

Les alliages à mémoire de forme sont communément appelés AMF (en anglais SMA pour shape memory alloy). Ils sont, de nos jours, de plus en plus connus et utilisés. Plusieurs applications ont vu le jour au cours des dernières décennies dans plusieurs domaines tels que, le domaine biomédical, l'aérospatiale, la robotique et bien d'autres. Dans tous ces domaines d'application, les AMF sont utilisés soit pour leur propriété de mémoire de forme, soit pour leur propriété super élastique, soit pour leur effet amortissant. Malgré le fait qu'ils soient de plus en plus connus et utilisés, ils demeurent coûteux comparativement aux autres matériaux plus communs. Par contre, dans certaines situations, ils peuvent devenir

économiquement rentables puisqu'il est possible de remplacer des dispositifs très complexes par un simple dispositif d'AMF [3].

Exemples d'applications :

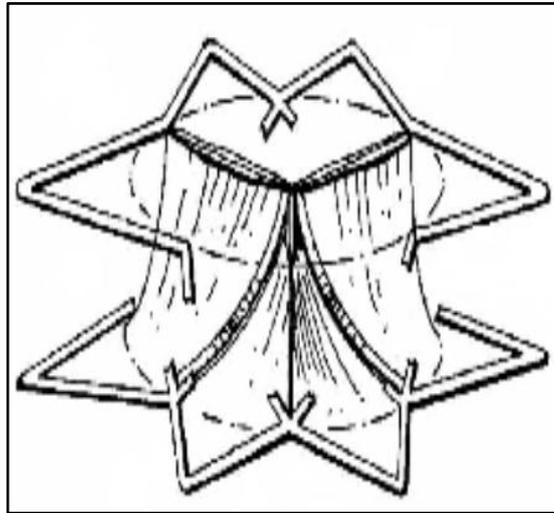


Figure I.1 : valve cardiaque [3]



Figure I.2 : Télescope Hubble lancé en avril [3]

I.3.2. Matériaux magnétostrictifs :

Les matériaux magnétostrictifs peuvent se déformer sous l'action d'un champ magnétique. Il en est de même des matériaux électrostrictifs qui vont subir le même type de déformation, laquelle sera proportionnelle au carré de la puissance des champs appliqués. Ces matériaux ou ces polymères vont être capables de s'adapter automatiquement à l'environnement en prenant des formes utiles en réaction à des sollicitations extérieures d'ordre acoustique vibratoire, mécanique ou thermique [4].

Exemple d'Application :

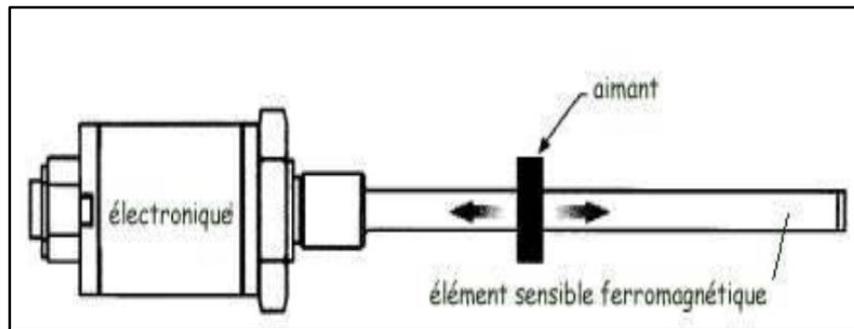


Figure I.3 : Capteur magnétostrictif [3]

I.3.3. Matériaux piézoélectriques :

Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on peut distinguer :

- **Céramiques :**

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). Ces céramiques sont des matériaux poly cristallins [5].

- **Cristaux :**

Nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses [1].

- **Polymères :**

Découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type poly fluorure de vinyle PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80 [1].

- **Composites :**

Ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines. Les matériaux piézo-composites imasonic ont une structure dite 1-3.représentée. Des bâtonnets de céramique

piézoélectrique sont intégrés dans un matériau polymère. La céramique et la résine sont choisies en fonction des caractéristiques souhaitées pour le matériau composite. La géométrie de la microstructure elle-même peut être adaptée [6].

I.4. Phénomène piézoélectricité :

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique.

La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct .L'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I.4), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et vice-versa).

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants [7].

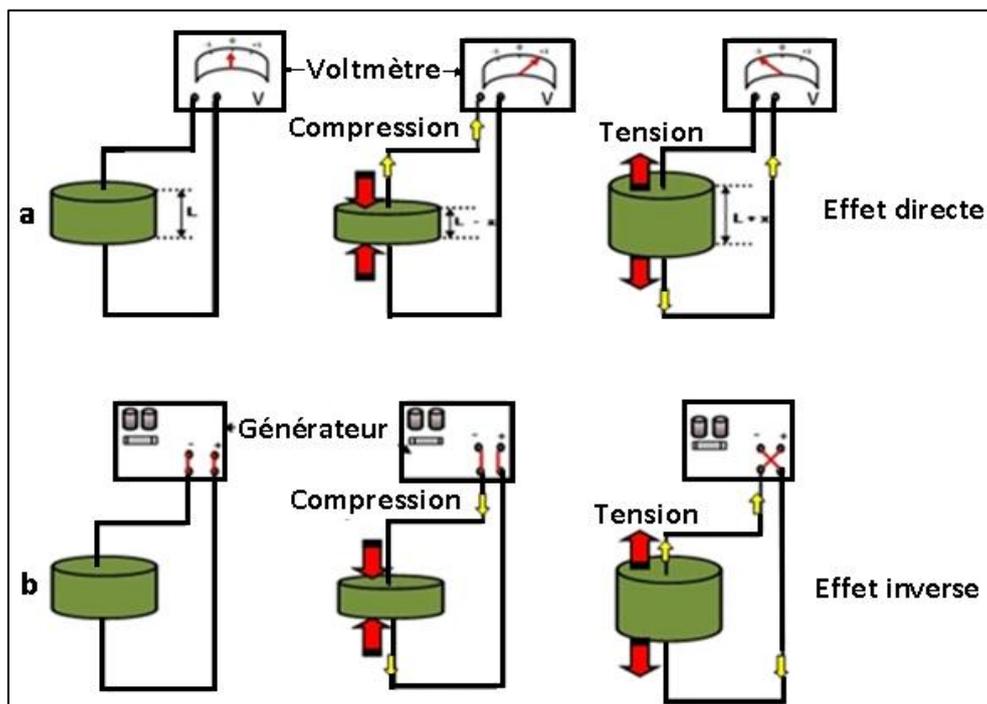


Figure I.4 : Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique:
a) Effet direct ; b) effet inverse [5]

I.4.1. Ferroélectricité :

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques dont leur axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans un réseau cristallin sous l'influence d'agents extérieurs autres que la température: champ électrique, contrainte.

Le terme ferroélectricité, fut employé pour la première fois par Muller en 1935 qui a fait l'analogie entre le comportement hystérésis de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région, appelée domaine ferroélectrique, présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre. La frontière entre deux domaines est appelée paroi ou mur de domaines. Suivant la structure cristallographique du matériau, les domaines formés peuvent être 180° , 90° , 71° et 109° . Les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas une déformation structurale, en revanche, les domaines à 71° , 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (Figure I.5) [5].

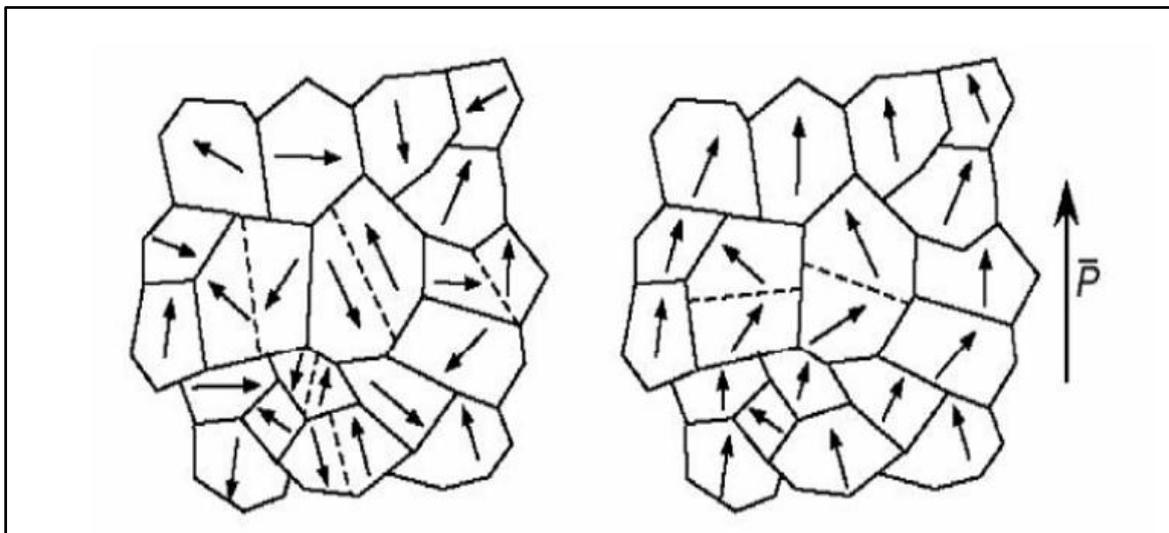


Figure I.5 : Domaines ferroélectriques avec et sans polarisation [5]

I.4.2. Pyroélectricité :

L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non Centro symétriques et optiquement actives qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température, les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température,

selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [5].

I.4.3. Classe cristalline :

La symétrie des cristaux solides est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, optiques et bien sûr ferroélectriques. Ces propriétés physiques sont donc étroitement liées à leurs structures cristallines. C'est le cas des matériaux ferroélectriques. Il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non Centrosymétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement non Centrosymétrique. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques c'est-à-dire des matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température. Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur. (Figure I.7) résumé la classification en classes cristallines des matériaux solides [8].

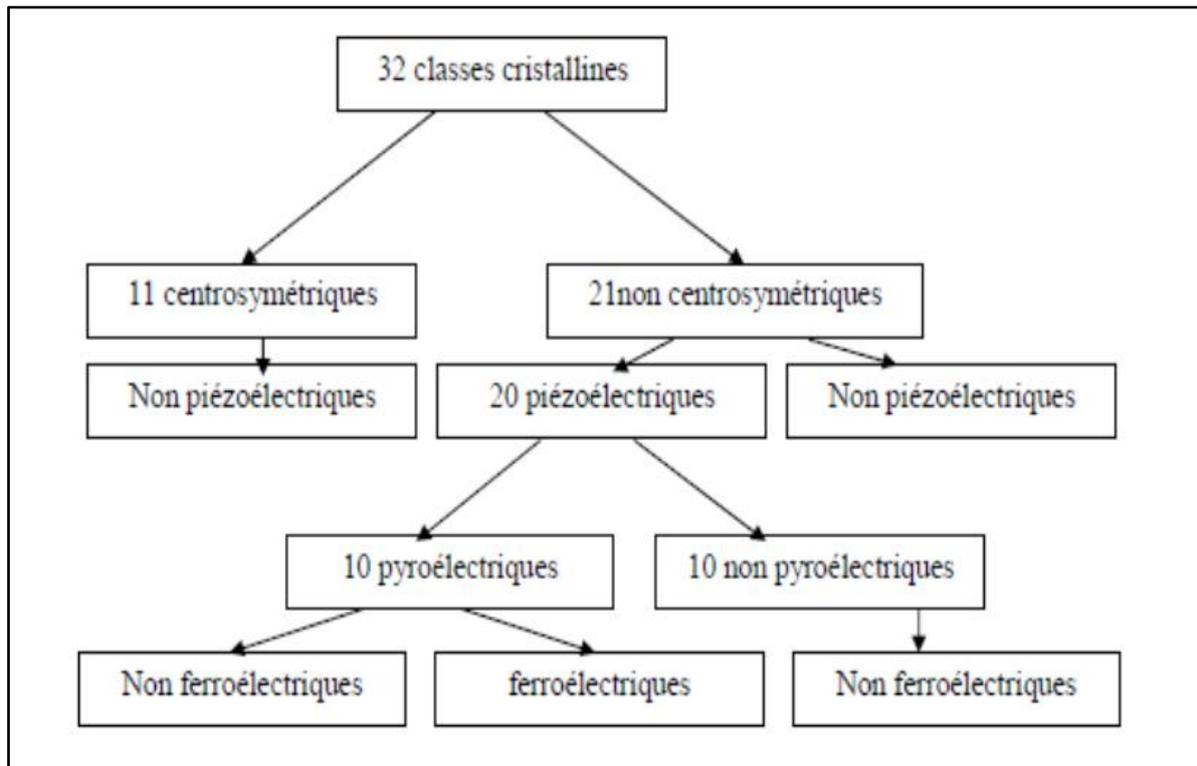


Figure I.6 : Organigramme des classes cristallines [8].

I.4.4. Propriétés de céramiques piézoélectriques :

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

- **Liaisons chimiques :**

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires (anion et cation). Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires [5].

- **Microstructure :**

La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints des grains comme illustré sur (la figure I.7)

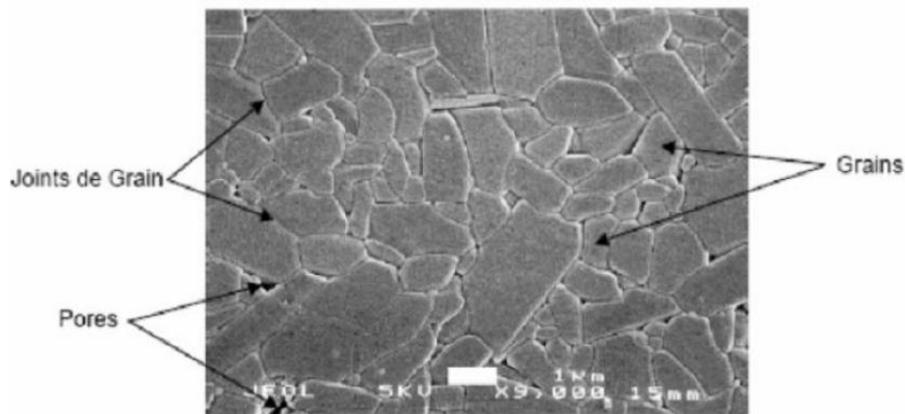


Figure I.7: Microstructure d'une surface céramique [5]

I.4.5. Modes de déformation d'un matériau piézoélectrique :

Le matériau piézoélectrique se déforme dans différentes manières à différentes fréquences. Ces diverses déformations s'appellent les modes de déformation. Du fait de l'anisotropie des matériaux piézoélectriques, leur déformation se fait selon une direction privilégiée sous l'action d'un champ électrique E . Une étude des propriétés de ces matériaux nécessite donc une identification des directions. La figure I.9 illustre ces modes dans le cas d'un barreau parallélépipédique de céramique piézoélectriques. D'une manière générale, une céramique piézoélectrique est référencée par un trièdre (o, x_1, x_2, x_3) . Par convention, la direction et le sens de la polarisation sont confondus avec l'axe 3, pour un mode « ij », i correspond à l'axe d'orientation du champ électrique appliqué et j à l'axe de la déformation mécanique générée ($i=1,2,3, j=1,2,3,4,5,6$) [9].

Les modes de déformation fondamentaux sont :

1.4.5.a. Mode longitudinal d_{33} :

Le mode longitudinale traduisant des déformations dans la même direction que l'axe du champ électrique. Ce mode possède un bon coefficient de couplage, cependant le placement des électrodes sur les surfaces vibrantes les fragilise [9].

1.4.5.b. Mode transversal d_{31} ou d_{32} :

Le mode transversale traduisant des déformations perpendiculaires à l'axe du champ électrique. Dans ce mode, les électrodes ne sont pas placées sur les surfaces subissant les déformations, donc offrant l'avantage de ne pas soumettre les électrodes à la contrainte. En revanche, il possède un coefficient de couplage moindre que le mode longitudinal [9].

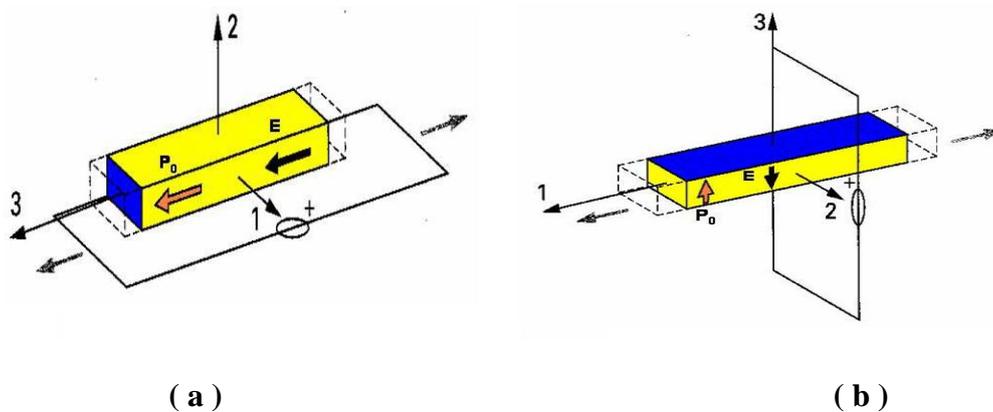


Figure I.8 : (a) Mode longitudinal d_{33} (b) Mode transversal d_{31} ou d_{32} [9]

1.4.5.c. Mode cisaillement d_{15} :

Le mode de cisaillement traduisant des déformations perpendiculaires à la direction de polarisation ou autour d'un axe. La céramique subit alors un phénomène de torsion autour de l'axe choisi. Elle est obtenue lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à la polarisation du matériau. Par exemple, si le champ est appliqué sur l'axe 1, la déformation se fera autour de l'axe 2 (rotation associée à l'indice 5) [9].

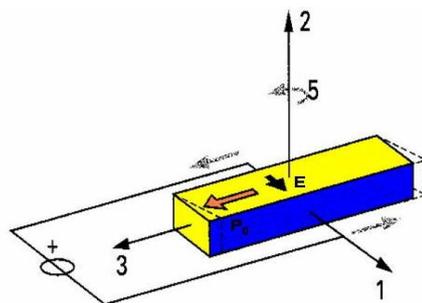


Figure I.9 : Position des électrodes Champ électrique (E) Polarisation (P)

(c) Mode de cisaillement d_{15} [9]

I.4.5.d. Autres modes de déformation :

D'autres modes de déformation « parasites » résultant de la forme particulière de l'échantillon peuvent apparaître. Ils sont d'origine mécanique par exemple, des déformations perpendiculaires à l'épaisseur (mode radial traduit par le coefficient de Poisson comme présenté sur (la figure I.10) ; ou d'origine électrique par déplacement dipolaire (modification des parois de blocs). En jouant sur la forme de l'échantillon (plaque, tube, ...) et sur sa polarisation (uniforme, radiale,...), une grande variété de déformations peuvent être exploitées. Il est à noter que lors de l'utilisation d'une céramique piézoélectrique, plusieurs modes interagissent simultanément. Ces modes parasites sont souvent négligés : les dimensions des structures sont choisies pour que ces hypothèses soient vérifiées. Par exemple, il est préférable de privilégier une longueur nettement supérieure à l'épaisseur pour utiliser le mode d_{33} .

Pour une déformation longitudinale, la conservation du volume introduit un mode transversal mécanique [9].

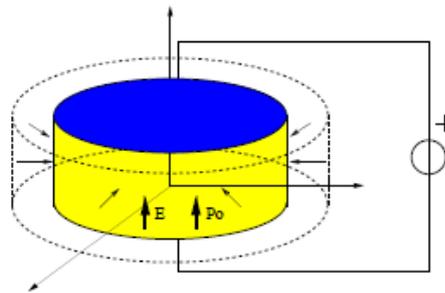


Figure I.10: Déformation parasite par conservation du volume [9].

I.5. Structure pérovskite :

A l'origine, le terme « pérovskite » était utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium CaTiO_3 , appelé pérovskite en l'honneur de Lev Aleksevich von Perovski, minéralogiste russe qui l'a découvert. Aujourd'hui, le mot pérovskite désigne plus généralement une classe de composés possédant tous un même arrangement atomique.

Les pérovskites représentent les minéraux les plus abondants sur Terre et renferment un potentiel industriel immense. Naturelles ou synthétiques, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées. Ce sont des modifications même mineures dans la structure pérovskite idéale qui engendrent certaines caractéristiques physiques.

Ainsi, les pérovskites occupent une place privilégiée en chimie du solide tant par l'éventail de leurs applications techniques que par leur intérêt fondamental. Leur facilité de préparation à l'état de céramique, leur stabilité thermique et chimique, la possibilité de substitutions sélectives d'ions, font de cette famille une source inépuisable de matériaux ayant

des propriétés spécifiques (électriques, magnétiques, catalytiques, ...) pour le type d'utilisation envisagée [10].

➤ **Pérovskites simples ABO_3 :**

Les pérovskites peuvent se décrire de manière simple comme des composés ioniques de formule générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques.

La structure pérovskite idéale est de symétrie cubique simple et a pour groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Chaque sommet du cube est occupé par un cation A^{n+} et le centre par un cation B^{m+} . Les atomes d'oxygène sont au centre des faces (Figure I.11) [10].

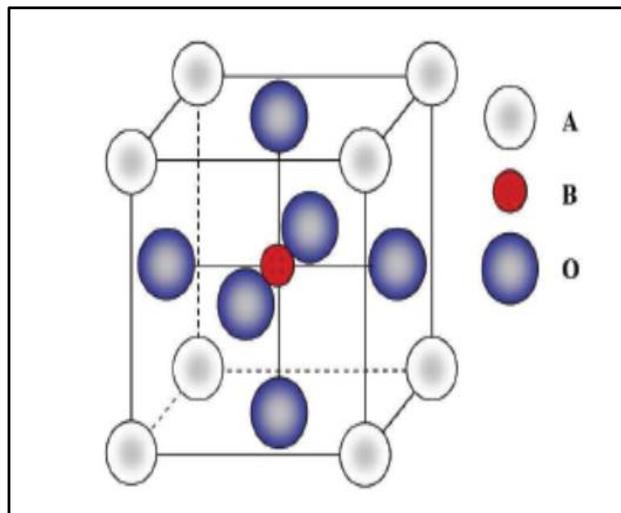


Figure I.11 : structure pérovskite ABO_3 [10]

Les pérovskites simples sont les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique. Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferroélectrique dite classique) [10].

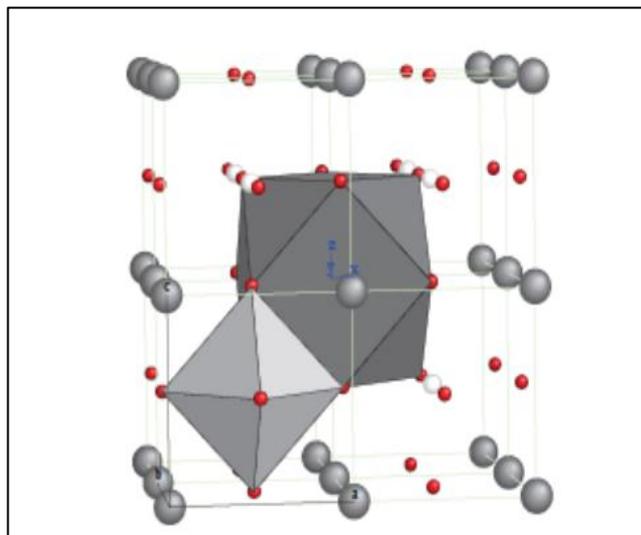


Figure I.12 : Environnement des cations A et B [10]

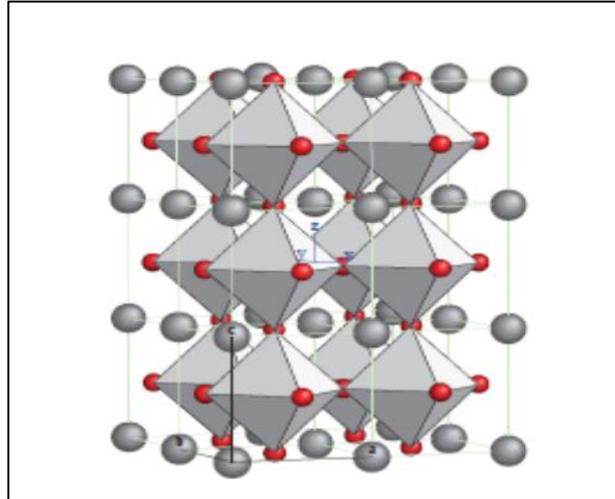


Figure I.13 : Charpente tridimensionnelle de la structure [10]

➤ **Pérovskites complexes :**

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs [11].

➤ **Stabilité des pérovskites :**

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure dépend de deux facteurs:

- la polarisabilité ou covalence des liaisons chimiques.
- le facteur de tolérance "t" introduit par V. M. Goldschmidt .

Ce facteur de tolérance se traduit par la relation : où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques de A, B et O. Pour que la structure obtenue soit stable, il faut que le facteur « t » soit compris entre 0,88 et 1,09. Le facteur « t » vaut 1,058 pour $BaTiO_3$ (avec les rayons ioniques de Shannon et Prewitt) [10].

I.6. Matériaux piézoélectriques dopés par « lanthane » :

I.6.1. Introduction :

Beaucoup des matériaux ferroélectriques sont des titanates, des zirconates et des niobates, dont les oxygènes sont rassemblés dans la structure en des octaèdres. La structure la plus largement utilisée est la structure pérovskite, à laquelle appartiennent $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ [12].

I.6.2. Titanates de plomb et de zirconium dopé par lanthane (PLZT) :

Les solutions solides de ces matériaux dont la famille peut être la plus importante : les titanates de plomb et de zirconium $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ dits PZT. On ajoute souvent du lanthane à ces derniers matériaux, ceci menant aux compositions $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ dites PLZT.

Les céramiques PLZT sont de la famille des oxydes électro-optiques transparents, (Figure I.14) de formule générale $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{(1-x)/4}\text{O}_3)$. Leur structure cristalline est de type pérovskite ABO_3 . Le cation A est Pb^{2+} de rayon ionique 119 pm ou La^{3+} (pm), le cation B est soit un ion Zr^{4+} (84 pm), soit un ion Ti^{4+} (61 pm) [2].

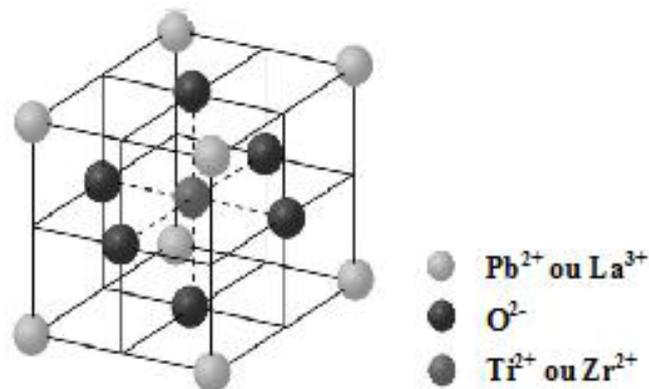


Figure I.14: Maille cubique de PLZT [2]

I.6.3. Composition et solutions solides :

Il s'agit des solutions solides de structure pérovskite appartenant aux diagrammes de composition $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ou $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Ces solutions solides sont caractérisées par des coefficients de couplage électromécaniques supérieurs à celui de BaTiO_3 , ainsi que par des températures de curie sensiblement supérieures à la température ambiante. Elles peuvent être facilement polarisées. Elles présentent, en fonction de leur composition, une large gamme de valeurs de la constante diélectrique ainsi que des caractéristiques ferroélectriques, pyroélectriques, et piézoélectriques variées [12].

Parmi les modificateurs, le lanthane est un des plus importants car, en fonction en particulier du rapport Zr/Ti et de sa teneur, il permet de définir une famille de compositions couvrant tous les types d'application, pouvant exploiter toutes les propriétés de cette classe de matériaux : diélectriques, piézoélectriques, pyroélectrique, ferroélectriques et électro-optiques [12].

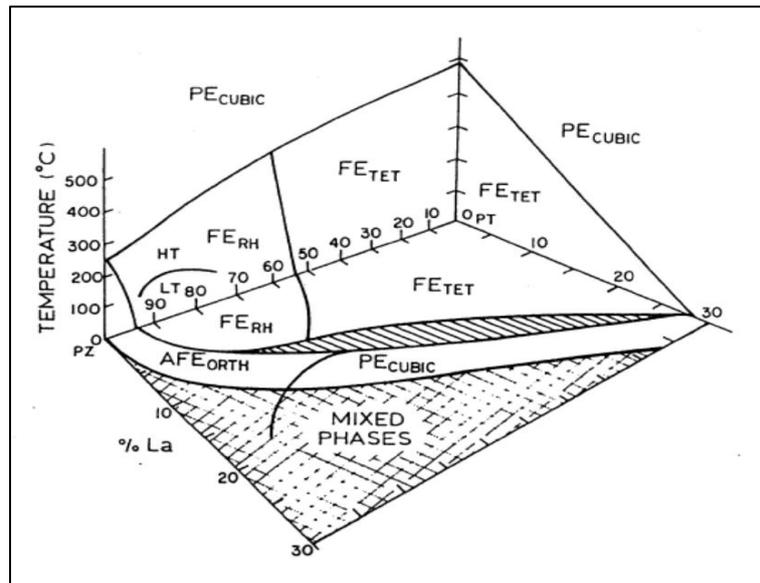


Figure I.15 : Diagramme de phases température-composition système PZT-La₂O₃[12]

Par convention, une composition PZT est définie par ses teneurs en zirconium et en titane, et une composition PLZT par la teneur molaire en lanthane et les deux teneurs en zirconium et en titane. Par exemple, une composition présentant un rapport molaire Zr/Ti=65/35 et une teneur en lanthane de 9% est notée 9/65/35. La figure (I.15) montre, en fonction de la composition et de la température, quelles sont les propriétés des matériaux [12].

Les conséquences les plus évidentes de l'introduction du lanthane sont, d'une part, de permettre une large plage d'existence de solution solide, et, d'autre part de diminuer la température de curie. Par exemple, la composition PZT 65/35 citée plus haut est ferroélectrique à température ambiante. La composition PLZT 9/35/65 est normalement cubique et donc n'est pas ferroélectrique [12].

Le diagramme montre que la solubilité du lanthane dans la structure dépend directement du rapport Zr/Ti. Pour un zirconate de plomb pur, elle est de 4%, et de 32% pour un titanate de plomb pur. D'une manière générale, l'introduction de lanthane améliore beaucoup de propriétés des PZT : elle rend le cycle d'hystérésis plus rectangulaire, réduit la valeur du champ coercitif, augmente la constante diélectrique, permet l'obtention de coefficients de compliances élastiques ainsi que la transparence de la céramique cette dernière propriété, pas entièrement comprise, est une particularité de l'ajout de lanthane à une composition PZT [12].

I.7. Quelques applications des matériaux piézoélectriques :

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect [1]. Nous allons à présent citer quelques applications des matériaux piézoélectriques actuellement développées .

1.7.1. Transformateurs piézoélectriques :

Dans un transformateur électromagnétique, l'énergie électrique d'entrée est convertie en énergie magnétique, puis l'énergie magnétique est reconvertie en énergie électrique de sortie. Le transformateur piézoélectrique a un principe de fonctionnement analogue. Il convertit l'énergie électrique d'entrée en une énergie mécanique et puis reconvertit l'énergie mécanique en une énergie électrique de sortie [13].

Le transformateur piézoélectrique est une combinaison d'un actionneur et d'un transducteur piézoélectriques, qui servent de primaire et de secondaire respectivement comme le montre (la figure I.16). L'actionneur convertit la tension V_e en vibration mécanique, cette dernière est ensuite reconvertie en tension V_s par le transducteur. Le rapport de V_s sur V_e dépend des dimensions géométriques, facteur de couplage électromécanique, facteur de qualité mécanique et la résistance de charge R_L [13].

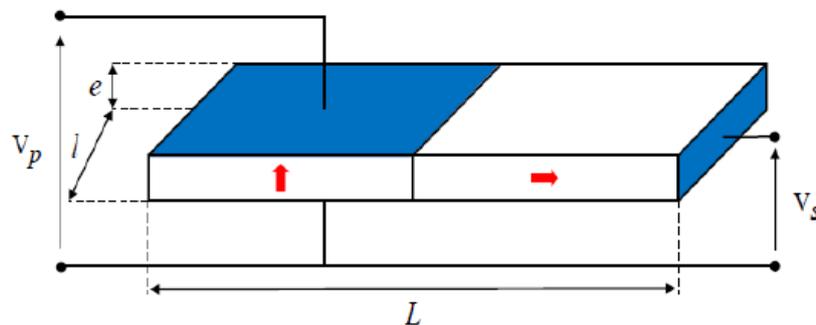


Figure I.16 : Transformateur piézoélectrique de type Rosen [14].

I.7.2. Chaussures piézoélectriques

Le corps humain stocke, dissipe et peut produire une énergie considérable eu égard à la consommation de nos appareils électroniques portables habituels. On peut considérer qu'il s'agit d'une énergie renouvelable, gratuite, non polluante et de durée de vie élevée, voire supprimer les problèmes de recharge et de dépendance aux réseaux électriques ou aux piles. Les dispositifs piézoélectriques permettent de convertir en électricité l'énergie des mouvements humains [14].



Figure I.17: Chaussure piézoélectrique [15]

I.7.3. Actionneurs bilames :

Les actionneurs à base des couches épaisses piézoélectriques sont employés dans de nombreux microsystèmes. L'actionneur bilame est le système le plus simple : la couche épaisse piézoélectrique est déposée sur un substrat. Suivant le sens de la tension appliquée, le substrat se déforme comme l'illustre (la figure I.18) [13].

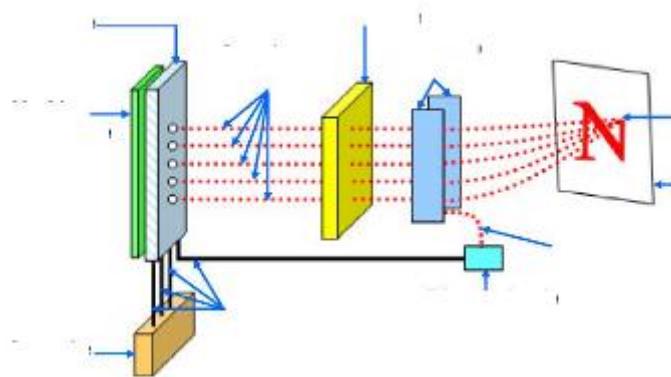


Figure I.18: Actionneur piézoélectrique [13]

I.7.4. Imprimante à jet d'encre :

L'imprimante à jet d'encre est une imprimante sans impact. Elle imprime ligne par ligne à l'aide d'une tête d'impression montée sur un chariot mobile. Cette tête utilise de l'encre qu'elle conserve dans un générateur d'encre. L'encre stockée A dans une cartouche est amenée dans le générateur d'encre par des canalisations. A l'arrière du générateur se trouve un matériau piézoélectrique qui permet de faire vibrer l'encre afin de le propulser sous forme de gouttelettes à travers les buses (trous de la tête de l'imprimante) [13].

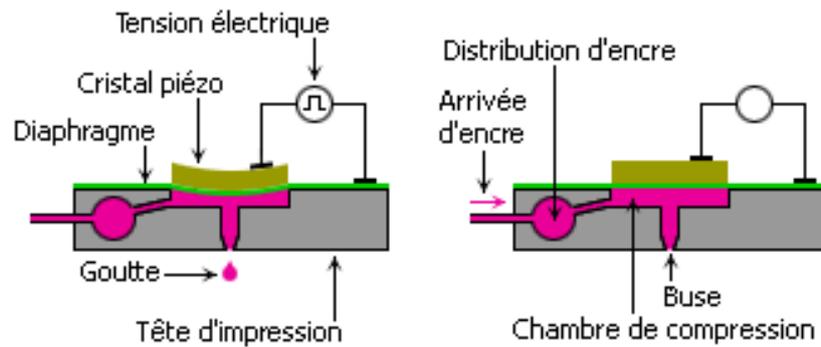


Figure I.19 : Fonctionnement d'une imprimante à jet d'encre [16]

Tableau I.1 : Applications des matériaux ferroélectriques [1].

Générateur (Applications de millivolt au kilovolt)	Moteur (Applications du micron au millimètre)
Hydrophone Microphone Accéléromètre Allumage de gaz Capteur de choc (air bag) Bouton poussoir	Haut-parleur Buzzer Imprimante à jet d'encre Micro positionnement (actionneur) Moteur ultrasonores Autofocus Pompe Nébulisateur Transducteur sonar
Moteur/Générateur (Effet combiné)	Applications en résonance (kHz ou MHz)
Transducteur d'ultrasons pour applications Médicales échographie Détecteur de présence Transformateur piézoélectrique Mesures de distances et de débits	Nettoyage ultrasons Filtres fréquentiels (SAWs) Lignes à retard

CHAPITRE II :

Procédé de synthèse d'une céramique PLZT

II. Procédé de synthèse par voie solide et calcination :

II.1. Procédés de synthèse :

De nombreuses voies de synthèses existent pour la cristallisation de structure pérovskite. Le choix de la voie de synthèse dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ces propriétés intrinsèques.

Les différents procédés de fabrication des poudres peuvent être classés en deux catégories :

- les procédés par voie liquide ou chimique.
- les procédés par voie solide [17].

On s'intéresse à ce dernier procédé de fabrication parce qu'il est facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT [5].

II.1.1. Synthèse par voie liquide :

Dans le paragraphe précédent, nous venons de montrer que le principal inconvénient du procédé « voie solide » de fabrication des poudres est le manque d'homogénéité chimique de la solution solide de PZT. Le procédé par voie liquide ou chimique comble en partie ces lacunes. L'utilisation de précurseurs finement divisés et plus réactifs que les produits de départ utilisés par voie solide permettent la calcination à plus basse température. La poudre de PZT, obtenue dès 600°C, est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite [17].

Les principales techniques de fabrication sont rappelées ci-dessous. L'accent sera mis sur la synthèse par co-précipitation d'oxalates et d'hydroxydes utilisée pour réaliser nos matériaux.

- Synthèse par voie hydrothermale
 - Synthèse par « spray drying » et par « freeze-drying »
 - Synthèse par « spray pyrolysis »
 - Méthode des sels fondus
 - Procédé sol-gel [17].
- **Synthèse par coprécipitation**

Ce procédé de coprécipitation est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé

thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ou de dioxalates. La technique développée au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité par L. Eyraud et P. Eyraud repose sur la coprécipitation d'hydroxydes et d'oxalates multiples, à un pH bien déterminé [17].

II.1.2. Synthèse par voie solide :

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et la plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT. Elles peuvent être séparées en deux méthodes:

- La voie solide par calcination
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide) [8].

II.1.2.a. Voie solide par calcination :

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes: le mélange, broyage et la calcination [5].

Les réactifs de départ (ou précurseurs) sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de titane (TiO_2) et le dioxyde de zirconium (ZrO_2). La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais elle présente quelques inconvénients: la réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO, ce qui rend la PZT non stœchiométrique, de plus, la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition à cause de la formation de phases mixtes intermédiaires comme PbTiO_3 pendant le chauffage, TiO_2 étant plus réactif que ZrO_2 . En effet, l'apparition de PbTiO_3 dans le mélange réactionnel vers $500\text{ }^\circ\text{C}$ implique des diffusions solide – solide longue distance qui provoquent des fluctuations de composition, c'est-à-dire une distribution non uniforme des ions Ti^{4+} et Zr^{4+} en site B de la pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Enfin, la poudre de PZT obtenue après la calcination est souvent constituée de gros grains et à distribution granulométrique large [5].

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs [18].

- **Mélange :**

Le mélange d'oxydes de départ ou de précurseurs s'effectue en milieu alcoolique dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur. Les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2) [17].

- **Réaction à l'état solide :**

Le traitement thermique est réalisé à 900°C pendant plusieurs heures. On observe d'abord la formation de PbTiO_3 vers 450°C puis la formation du PZT vers 700°C, par réaction de ZrO_2 sur PbTiO_3 [17].

- **Broyage :**

Les gains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyés. Ce broyage peut s'avérer difficile pour les composés mécaniquement durs et engendrer des défauts par contamination [17].

II.1.2.b. Voie solide par activation mécanique (broyage sec) :

La préparation de poudre de type PZT par les méthodes précédentes (par la voie liquide ou la voie solide par calcination) nécessite l'étape de calcination, mais il y a une autre méthode appelé activation mécanique, dans cette technique l'opération de calcination est négligée il est récupérée par le broyage sec de mélange des oxydes.

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb PZN et PZT, est une technique qui est apparue (depuis 1999). Elle est formée de même étapes que la synthèse par la voie solide précédemment et utilisée à la même matériaux première, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures (> 25 heures) dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique, d'après Lee et Kong, ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont : la première est la transformation de mélange des poudres en matériau PZT de structure pérovskite que se fait directement sans passage intermédiaires PbTiO_3 et PbZrO_3 comme la méthode de calcination, et le deuxième avantage est la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue a des particules très fine [2].

II.2. Calcination ou chamottage :

II.2.1. Définition et problèmes de calcination :

Est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, alors pour ce but la calcination des poudres est réalisée de 850 °C à 950 °C pendant 2 heures, par des phénomènes de diffusion en phase solide, le mélange des poudres réagissent pour donner la structure pérovskite. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination

le mélange est broyé dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant la calcination.

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le (tableau II.1) [19].

Tableau II.1: Problèmes causés par la calcination [19]

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

II.2.2. But de calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité, ce matériau étant ensuite l'élément constitutif principal ou unique de la céramique. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée [12].

II.2.3. Chamottage :

Le chamottage se fait dans des fours qui sont le plus souvent des fours continus: fours à passage, petits fours tunnel, ou bien fours tournants de même principe que ceux utilisés dans les cimenteries [12].

A l'issue du chamottage, le matériau se présente le plus souvent sous la forme d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts. Un broyage ultérieur sera nécessaire afin d'obtenir une poudre fine de granulométrie bien contrôlée. La taille des grains ainsi que la cohésion de ces agglomérats sont bien entendu directement liés à la température à laquelle est réalisé le chamottage. Dans des cas extrêmes, cette température peut être très voisine de celle qu'il faut atteindre lors du frittage, par exemple par des compositions pour ferrites durs ou la phase recherchée doit être particulièrement bien cristallisée. Le matériau sort alors du four tournant sous forme de granulés très denses qui sont fragilisés par trempé dans l'eau avant broyage [12].

II.3. Cinétique de formation du PLZT :

II.3.1. Formation de phase PZT en fonction de température de calcination :

Concernant la première étape, Matsuo et Sazaki (1965) ont proposé le diagramme de la (figure II.1) qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide PbTiO_3 de structure quadratique (Hiremath et al-1983) avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO_2 pour former $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$. Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde de Plomb dans la solution solide $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire (Fushimi et Ikeda-1967) à cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à 1000°C , lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence presque toujours, de ZrO_2 libre comme nous verrons plus loin [20].

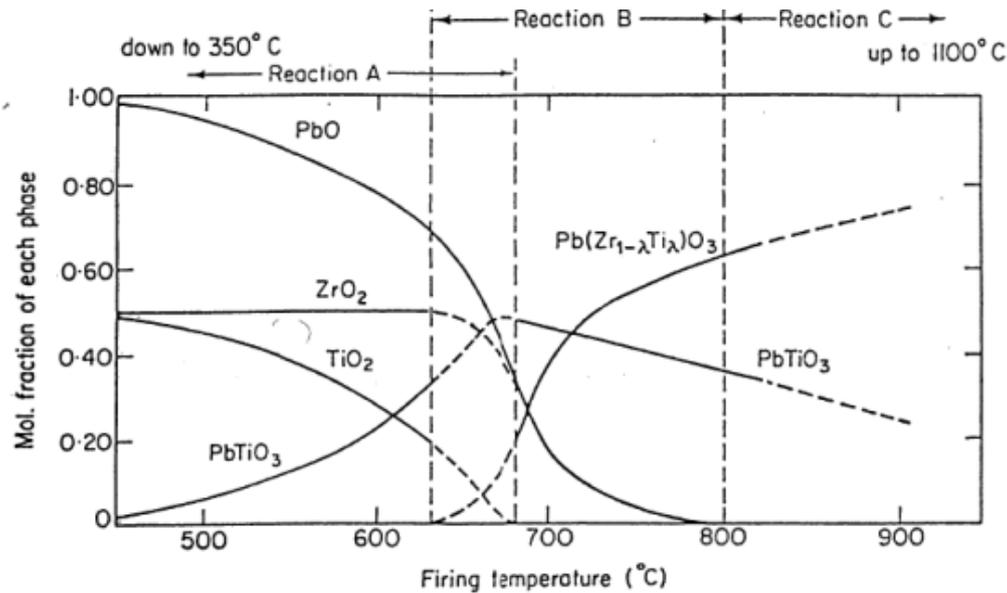


Figure II.1 : Phase sans le système PbO ; TiO₃- PbO ; ZrO₂ en fonction de la température de calcination [20]

Les produits de départ sont: PbO, ZrO₂, PbO-TiO₂ ; ces produits ont été réagis à trois zones en fonction de la température de calcination :

- Réaction **A** (350°C à 640°C) :

On observe dans cette zone d'une part une diminution de deux composés en parallèle: PbO avec une grande fraction et TiO₂ avec moyenne fraction, d'autre part il y a une apparition du PbTiO₃, on remarque aussi une stabilisation de la fraction molaire de ZrO₂ jusqu'à 640°C.

- Réaction **A-B** (640°C-700°C) :

La décroissance de fraction molaire du PbO et TiO₂ continue dans cette zone, aussi le PbTiO₃ continue à apparaître jusqu'à où la fraction molaire de ce produit est maximale à une température presque égale 670°C, puis elle commence à diminuer. On observe encore l'abaissement de la fraction molaire du ZrO₂ se met peu à peu, avec une disparition de TiO₂ jusqu'à 700°C où sa fraction est nulle. Enfin, une nouvelle phase a été formée lorsque le ZrO₂ commence à réagir c'est le produit désiré Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ou PZT.

- Réaction **B** (700°C-800°C) :

On remarque que dans cette zone le PbO continue sa diminution jusqu'à 800°C, par contre la fraction du composé PbTiO₃ décroît peu à peu, avec une augmentation de conversion du produit Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃.

- Réaction **C** (800°C-900°C) :

Après la température 800°C, il nous reste de PbTiO₃ avec petite fraction, et on obtient le produit final Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ avec une fraction molaire ≥ 0.65 .

II.3.2. Diagramme de phase de PLZT :

Le dopage des PZT par du lanthane La^{3+} conduit à l'obtention d'une céramique transparente par le biais d'une solution solide partielle notée PLZT dont le diagramme de phase (Figure II.2) est riche en de nombreuses régions où les composés produits peuvent être anti-ferroélectriques, paraélectriques, ferroélectriques et faiblement ferroélectriques [2].

Trois régions sont repérées du point de vue des propriétés électro-optiques :

- La région (1) dominée par la présence d'une phase ferroélectrique de symétrie tétragonale qui possède un champ coercitif élevé impliquant une polarisation stable et une dépendance linéaire de la biréfringence en fonction du champ utilisé pour l'analyser et la décomposition d'un signal optique,
- La région (2) avec un composé possédant un « effet quadratique » qui se traduit par une forte biréfringence induite sous l'effet de l'application d'un champ électrique mis en œuvre dans le cadre de lunettes « anti-flash »,
- Et enfin, une région (3) où la forte polarisation rémanente associée un faible champ coercitif du composé peut être utilisée pour réaliser des mémoires électro-optiques réversibles capable de stocker de l'information électrique ou optique [2].

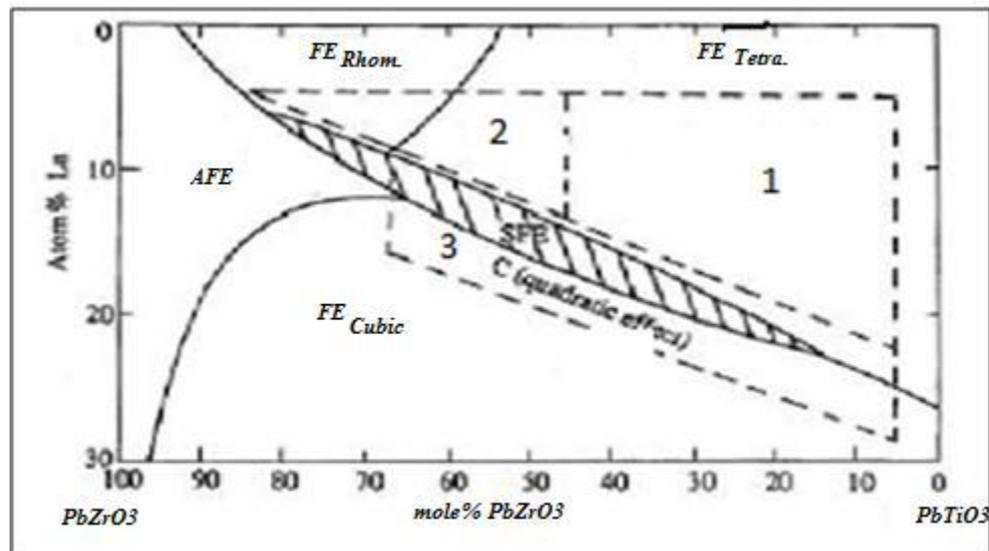


Figure II.2: Diagramme de phase du $\text{Pb La (Zr}_x\text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ [2].

Remarque : la figure suivante présente la relation entre le diagramme de phase de PZT et PLZT [2].

II.3.3. Phase pyrochlore :

II.3.3.a. Définition :

La phase pyrochlore a pour formule générique $A_2B_2O_7$. Dans cette formule, A est un cation métallique trivalent, typiquement un lanthanide (La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} etc.) et B un cation métallique tétravalent (dans notre cas Zr^{4+} et Ti^{4+}).

Ces matériaux cristallisent dans la structure cubique et appartiennent au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Ils ont une structure qui dérive de la structure fluorine, avec deux sites cationiques et 1/8 d'anions en moins. En fait, une maille unitaire pyrochlore peut être vue comme 8 mailles unitaires fluorine qui contiennent chacune en moyenne une lacune d'oxygène. Comme le décrit Liu et al. Elle est ainsi formée d'octaèdres ZrO_6 connectés entre eux par un ion trivalent et les lacunes sont distribuées de manière homogène entre les ions A^{3+} , B^{4+} et O^{2-} . La structure pyrochlore est décrite par deux paramètres structuraux indépendants : le paramètre de maille a , et le paramètre atomique x qui fixe la position des ions oxygène localisés en $(x, 1/8, 1/8)$. Les cations s'empilent selon un système cubique à faces centrées dans lequel les atomes A occupent les sites $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les ions Zr^{4+} occupent les sommets de la maille. Il existe deux sites pour les oxygènes : les sites O_1 localisés en $(3/8, 3/8, 3/8)$, et O_2 localisés en $(x, 1/8, 1/8)$. En plus de cela, un site interstitiel est positionné en $(1/8, 1/8, 1/8)$. Les sites O_2 adoptent des positions d'équilibre si le paramètre x a une valeur comprise entre 0,3125 et 0,375, ce qui modifie localement la coordination des atomes A et B. Dans une structure pyrochlore parfaite, c'est-à-dire quand x vaut 0,3125, les atomes A et B sont en coordination 8 [2].

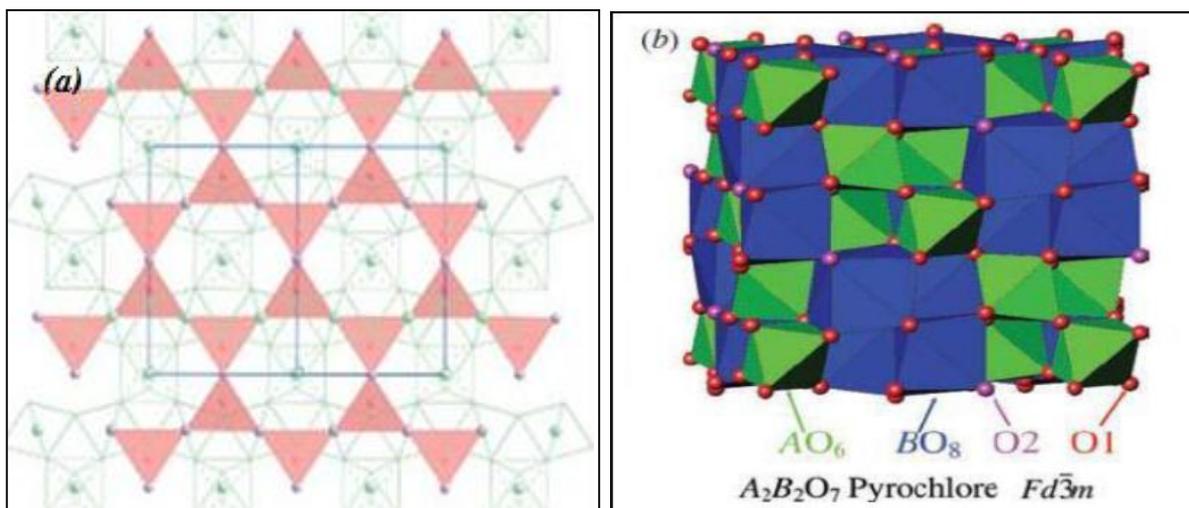


Figure II.3 : Pyrochlore $A_2B_2O_7$ de type cubique. (1/8 de maille) [2].

II.3.3.b. Phase pyrochlore comme phase secondaire :

Souvent, on peut distinguer la phase pyrochlore comme phase secondaire au cours de la synthèse des PZT ou PLZT en utilisant les différentes méthodes de synthèse. Le pic caractéristique de cette phase secondaire se situe dans l'intervalle angulaire $[2\theta = 28,5 - 29,5]$ sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X et aussi on peut l'identifier par sa forme générale octaédrique sur les micrographes de MEB (Figure II.4) [2].

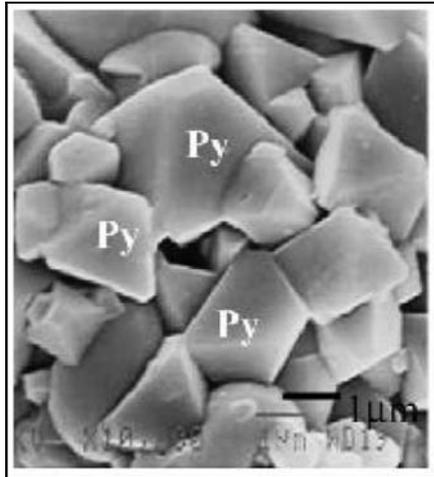


Figure II.4: Forme de la phase pyrochlore sur un micrographe MEB [2]

CHAPITRE III :

Etude expérimentale

III.1. Etude expérimentale :

III.1. Introduction :

Ce chapitre décrit dans un premier temps le mode de préparation des échantillons. Il présente ensuite les différentes étapes d'élaboration des céramiques étudiées suivi du contrôle par diffraction des rayons X des échantillons calcinées et frittées [1].

III.2. Mode de préparation des échantillons:

Les différentes étapes de synthèse sont représentées sur un organigramme comme le suivant :

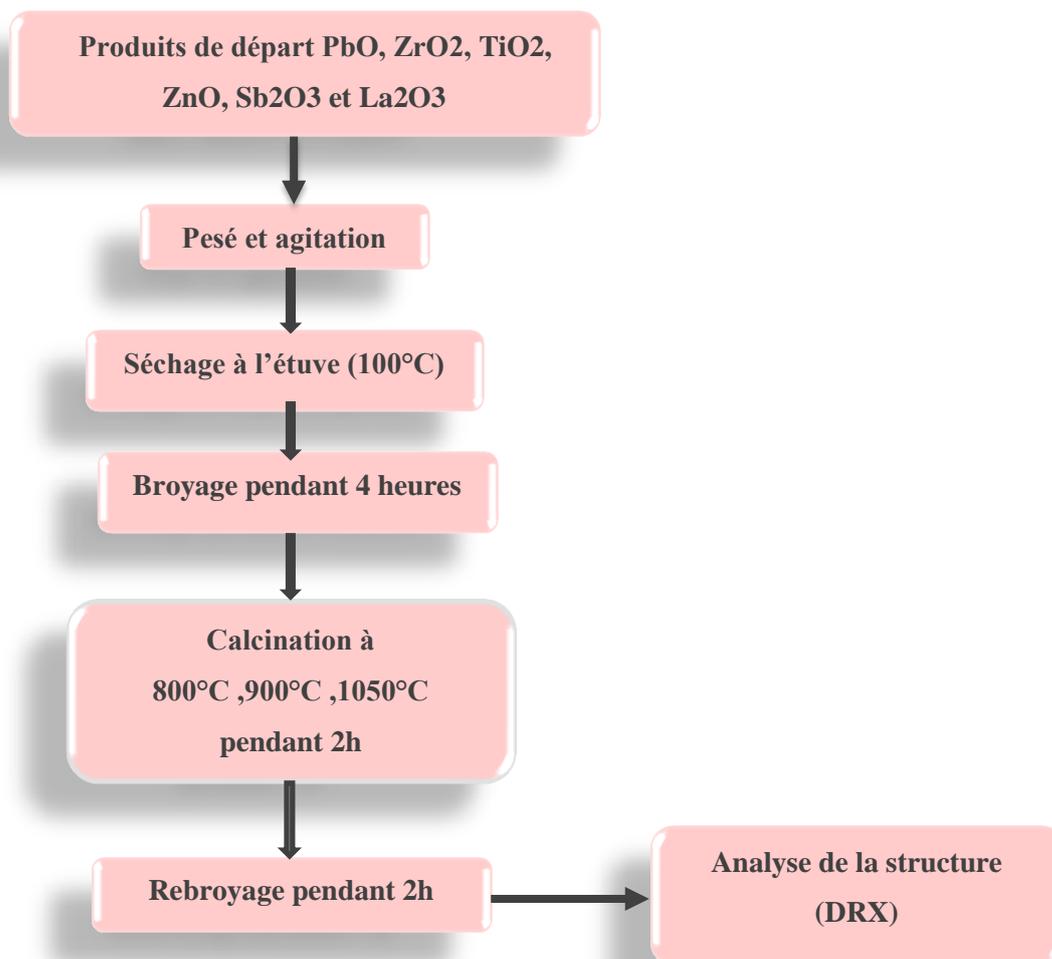


Figure III.1 : Principales étapes de préparation des céramiques

III.2.a. Produits de départ :

Pour la préparation de nos échantillons on a choisi un groupe des oxydes pur PbO, ZrO₂, TiO₂, La₂O₃, ZnO, Sb₂O₃. Le tableau suivant montre les différents produits chimiques utilisés pour la synthèse [21].

Tableau III.1 : Produits utilisés pour la synthèse [21].

Matières premières	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
PbO	98	223.19
ZrO ₂	99	123.22
TiO ₂	99	83.996
La ₂ O ₃	99.8	309.82
ZnO	99.9	81.38
Sb ₂ O ₃	99.9	291.50

➤ **Dioxyde de Titane TiO₂** :

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c=2.96 \text{ \AA}$ [22].

**Figure III.2** : Dioxyde de Titane TiO₂

➤ **Dioxyde de Zirconium ZrO₂** :

C'est une poudre blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse [22].

**Figure III.3** : Dioxyde de Zirconium ZrO₂

➤ **Oxyde de Zinc ZnO :**

Une poudre blanche appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Dans les conditions ambiantes, l' ZnO cristallise dans le groupe d'espace (structure de wurtzite), avec paramètres de maille $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$.



Figure III.4 : Oxyde de Zinc ZnO

➤ **Oxyde de Lanthane La₂O₃ :**

Oxyde de lanthane cristallise dans le système hexagonal. Il y a une unité formulaire La₂O₃ par maille. Les paramètres de maille sont les suivants: $a = 387,50 \text{ pm}$ et $c = 603,12 \text{ pm}$ [23].



Figure III.5 : Oxyde de Lanthane La₂O₃

➤ **Oxyde de Plomb PbO :**

Monoxyde de plomb de formule PbO est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge (nom courant qu'il porte dans l'industrie) [19].



Figure III.6: Oxyde de Plomb PbO

➤ **Oxyde d'Antimoine Sb_2O_3 :**

C'est une poudre blanche qui se transforme en Sb_2O_5 en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ $656^\circ C$ [22].



Figure III.7 : Oxyde d'Antimoine Sb_2O_3

III.2.b. Principaux étapes de préparation de céramiques :

➤ **Pesé et agitation :**

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les produits de départ (l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'oxyde de Zinc (ZnO), trioxyde de lanthane (La_2O_3) et trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) sont pesés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Puis, l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique en présence d'éthanol pendant deux heures qui permettent de l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite [5].

Il faut noter que notre choix de l'éthanol s'est basé sur le fait qu'il possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et ainsi l'éthanol ne réagit pas avec les produits du mélange [5].

➤ **Séchage à l'étuve :**

Après l'agitation le mélange obtenu va être séché à une température de $100^\circ C$ pendant 2 heures pour le but d'évaporer l'éthanol, afin on obtient un produit sous forme d'une poudre [5].



Figure.III.8 : Etuve

➤ **Broyage :**

La poudre obtenue est broyée dans un mortier en verre pendant 4 heures pour le but d'obtenir des particules fines.

L'opération de « broyage » effectuée avant chamottage a pour le but de mélanger le plus intimement possible les divers constituants destinés à réagir ensemble par réaction à l'état solide. On a donc intérêt à homogénéiser au maximum le mélange et, pour cette raison aussi, à limiter au maximum la longueur des chemins de diffusion. Pour cela il faut commencer par disperser les agglomérats dont sont formées les diverses matières premières pulvérulentes, puis mélanger [12].

➤ **Calcination :**

La calcination des poudres s'effectue dans un four électrique ; la durée de palier est de 2 heures. Donc on a fait une calcination à différentes températures (800°; 900°; 1050°C) dans un four, suivie d'une stabilisation à 800 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante (Figure III.9) [18].

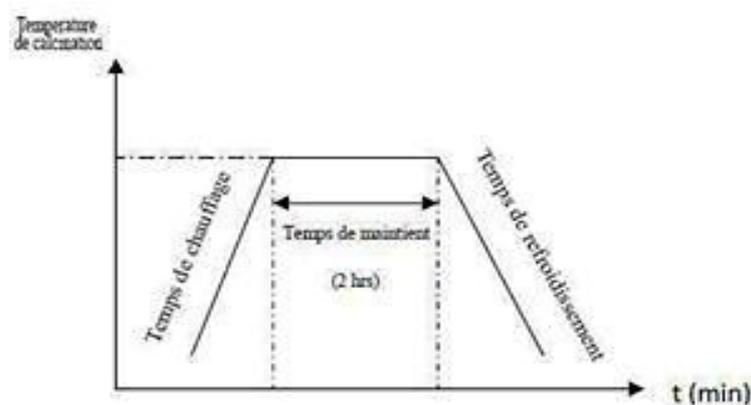


Figure III.9. Schéma des cycles de calcination [18]

Nous avons utilisé un four du type *HERAEUS*, également et peut atteindre 1250 °C, il a été utilisé pour la calcination et le frittage.



Figure.III.10 : Four

➤ **Rebroyage :**

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en agate. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres [8].

➤ **Mise en forme :**

La poudre est comprimée dans une presse (figure III.11) qui préfigure la forme définitive de la pièce frittée, le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru) la compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage [19].

Le compactage des poudres a été effectué à l'aide d'une presse mécanique hydrostatique dans une matrice cylindrique de diamètre $\Phi=13$ mm. La pression maximale de l'appareil vaut 15 tonnes [19].



Figure.III.11 : Presse

➤ **Frittage :**

C'est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Le frittage peut être définie comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (figure III.12) [19].

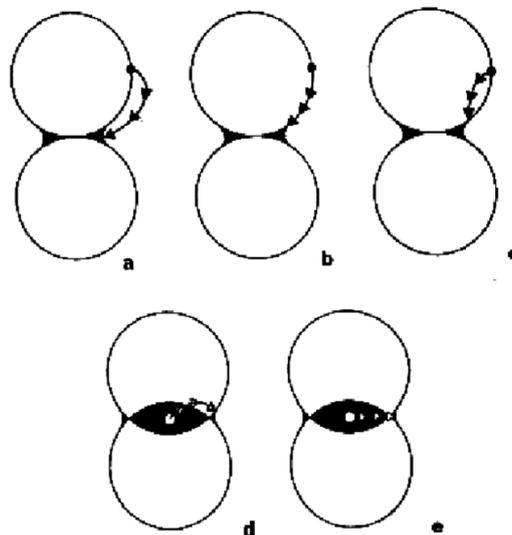


Figure III.12 : Mécanismes de transfert de matières.

- a- Evaporation /condensation et dissolution /cristallisation
- b- Diffusion en surface
- c- Diffusion en volume à partir d'une surface convexe
- d- Diffusion en volume à partir du joint de grain
- e- Diffusion inter granulaire [19].

III.3. Caractérisation structurale :

III.3.1. Définition diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglo-saxonne XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion [24].

III.3.2. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui désignés par leurs cordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres) des produits cristallisés. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré [1].



Figure III.13: Montage de processus de diffraction X de type « Brucker D800 »

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est dense c'est-à-dire riches en atomes [1].

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [1]:

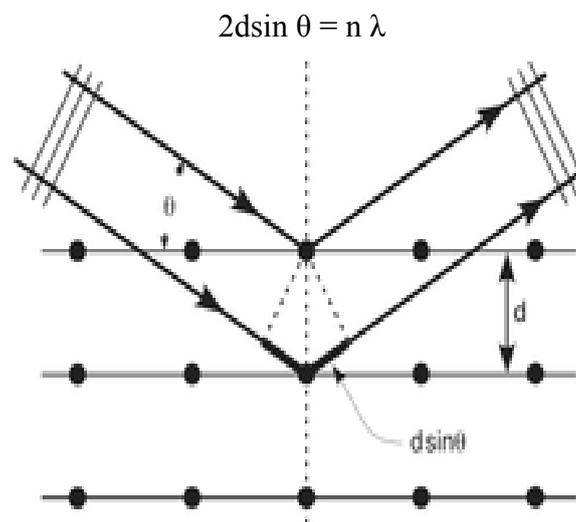


Figure III.14 : Principe de la loi de Bragg [1]

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés [1].

III.3.3. Analyse par diffraction des rayons X:

La figure III.15 montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T), au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en PbTiO_3 , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en PbZrO_3 . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé Figure III.15.a, alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (figure III.15.b) [21].

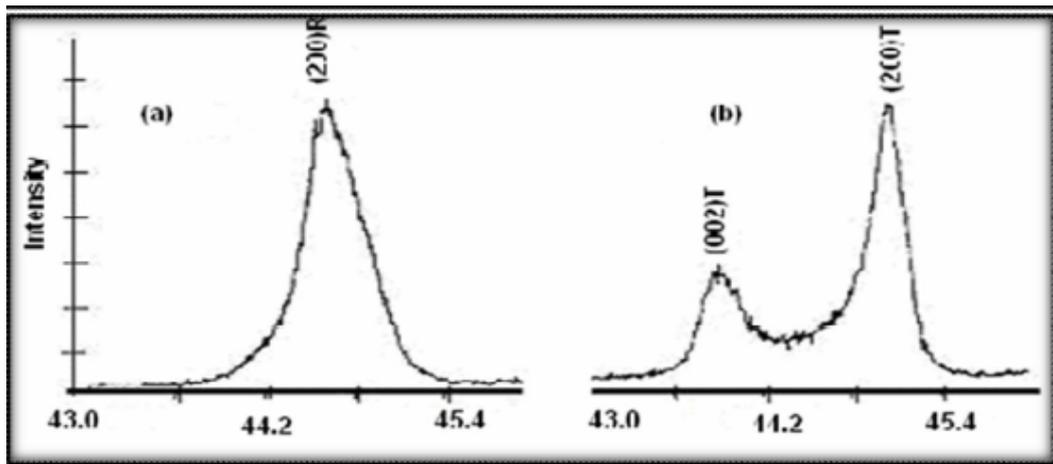


Figure III.15 : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T) [21].

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morphotropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon (la figure III.16)[21]

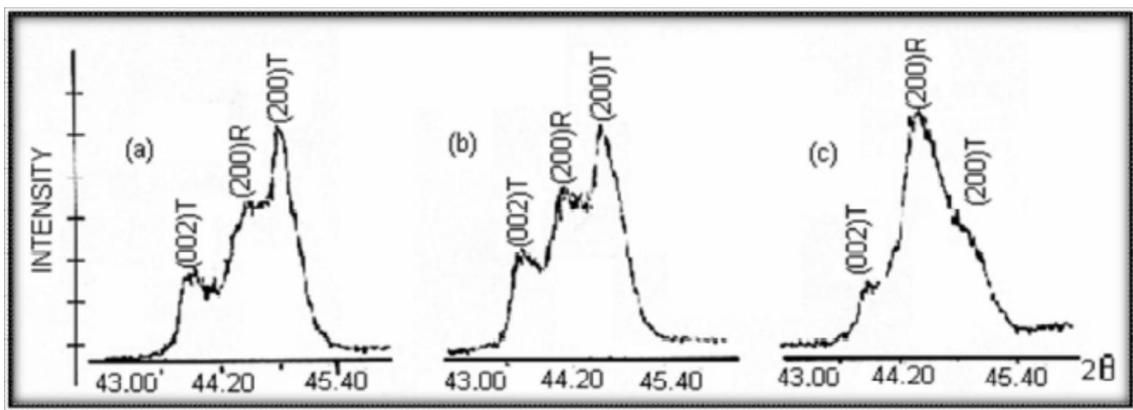


Figure III.16: Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R) [21].

CHAPITRE IV :

Résultats et discussion

IV. Résultat et discussion :

IV.1. Introduction :

Après présenter la synthèse des céramiques massives par voie solide et leurs caractéristiques cristallographique, nous donnons dans ce chapitre les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction rayon X, et on va voir l'effet de changement des températures de calcination sur la cinétique de réaction.

IV.2. Caractérisation structurale (DRX) :

IV.2.1. Diffractogrammes obtenues :

Les diffractogrammes (les figure IV.1 ; IV.2 et IV.3) montrent clairement la présence d'une microstructure monophasée ($\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$).

Les phases rhomboédriques, cubiques, tétraogonales sont identifiées par l'analyse des pics qui est situé à l' angle de diffraction 2θ entre 43° et 47° suivant le plan (hkl) (2,0,0) rhomboédrique ,(0,2,0) pour la phase cubique ,(0,0,2) de la phase tétraogonale, conformément à la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

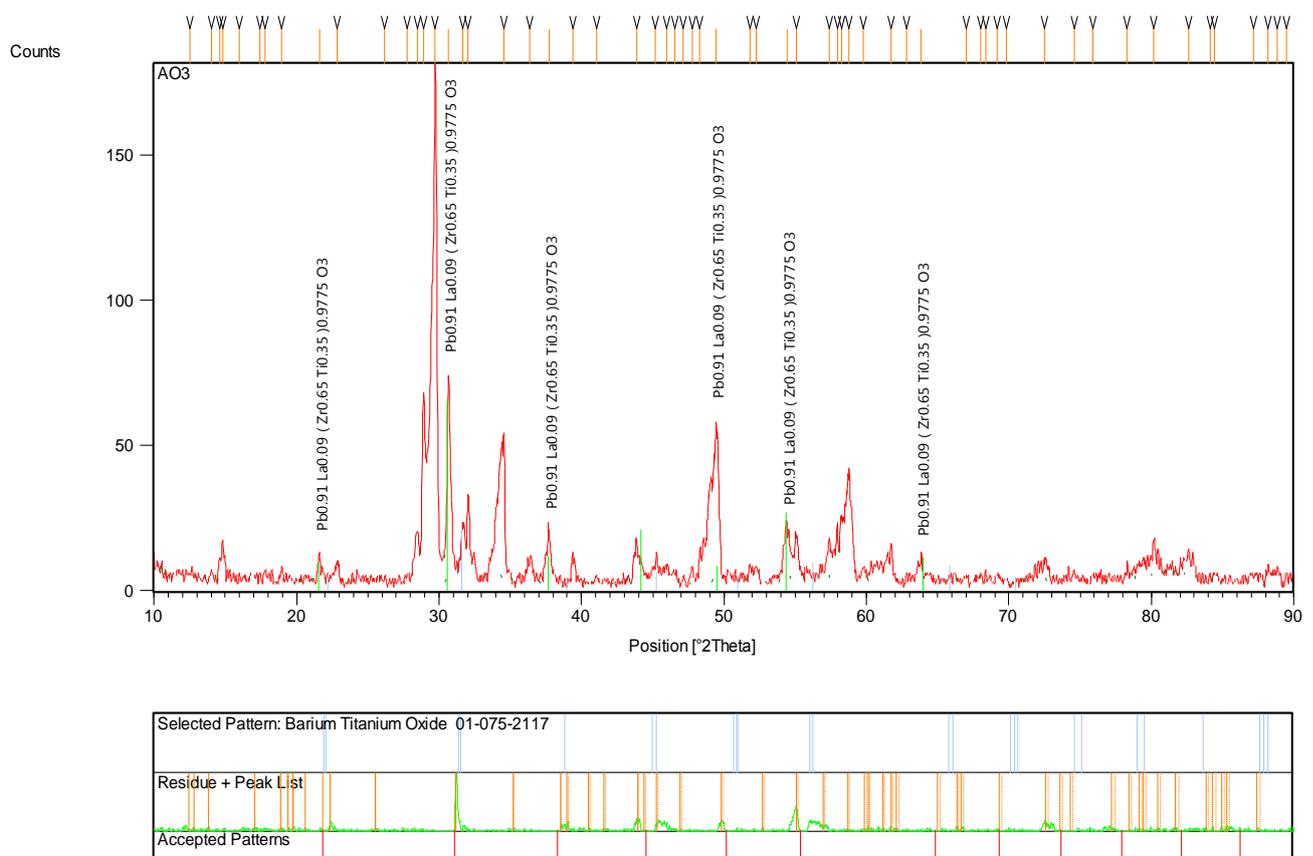


Figure IV.1 : Diffractogramme des rayons X de PLZT calcinée à 800°C.

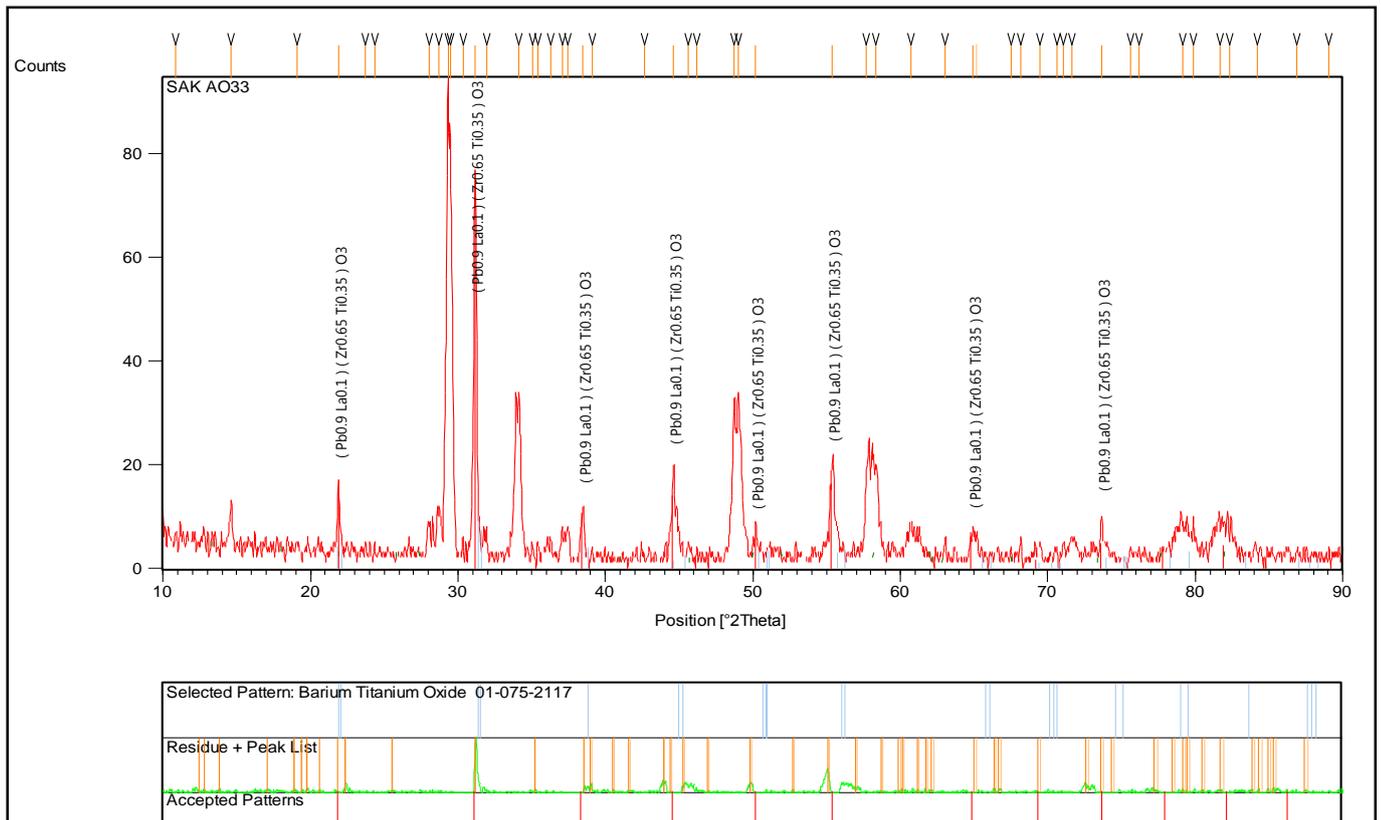


Figure IV.2 : Diffractogramme des rayons X de PLZT calcinée à 900°C.

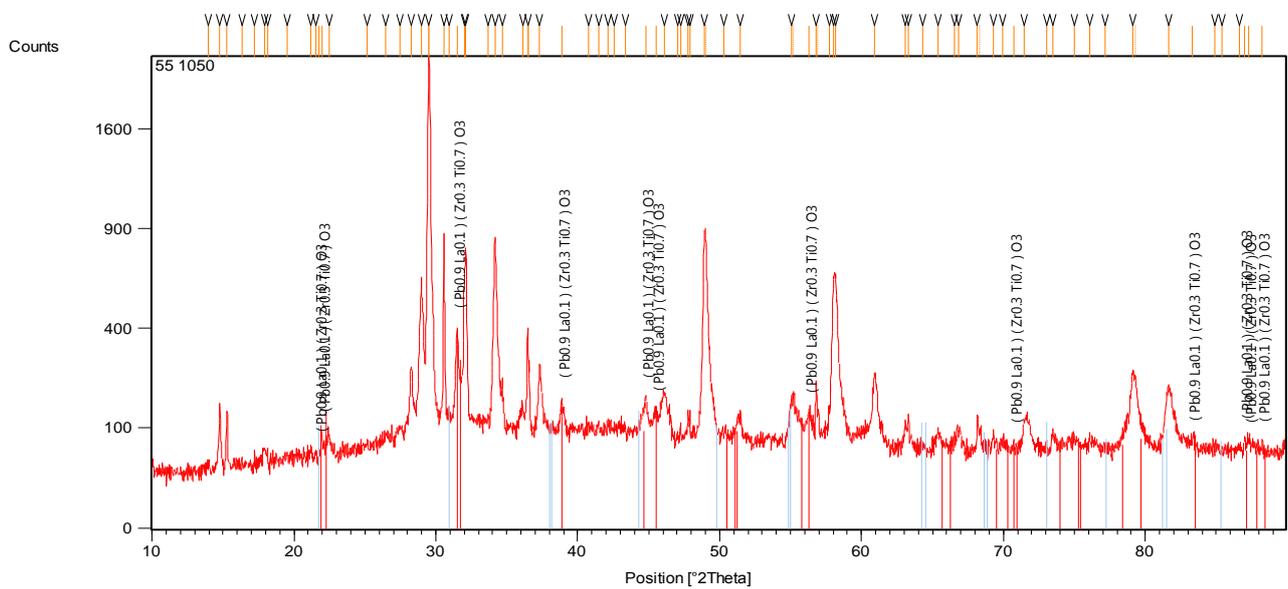


Figure IV.3 : Diffractogramme des rayons X de PLZT calcinée à 1050°C

IV.2.2. Paramètres cristallins réels et corrigés :

Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase formée à l'aide de logiciel X'pertHighscore et Celref (ou Xpowder). Les tableaux montre les paramètres cristallins réels et corrigés de notre échantillon PLZT après calcination à des différents températures (800, 900, 1050°C).

Tableau IV.1: Paramètres cristallins de l'échantillon calcinée à 800°C (PLZT).

T(°C)	Les paramètres cristallins selon la fiche JCPDS						Volume de maille (10 ⁶ pm ³)	Type de phase
à 800 °C	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha(°)	Beta (°)	Gamma(°)	203,8	R Rhomb- édrique
	5.7414	5.7414	7.1409	90	90	120		
	Les paramètres cristallins corrigés (réels)						237.99	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha(°)	Beta (°)	Gamma(°)		
	5.7686	5.7686	7.1521	90	90	120		

Tableau IV.2: Paramètres cristallins de l'échantillon calcinée à 900°C (PLZT).

T (°C)	Les paramètres cristallins selon la fiche JCPDS						Volume de cellule (10 ⁶ pm ³)	Type de phase
à 900 °C	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha(°)	Beta (°)	Gamma(°)	67.81	C Cubique
	4.0780	4.0780	4.0780	90	90	90		
	Les paramètres cristallins corrigés (réels)						66.92	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha(°)	Beta (°)	Gamma(°)		
	4.0601	4.0601	4.0601	90	90	90		

Tableau IV.3: Paramètres cristallins de l'échantillon calcinée à 1050°C (PLZT)

T (°C)	Les paramètres cristallins selon la fiche JCPDS						Volume de cellule (10 ⁶ pm ³)	Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha(°)	Beta (°)	Gamma(°)		
à 1050 °C							66.80	T Tetragonale
	3.9826	3.9826	4.0521	90	90	90		
	Les paramètres cristallins corrigés (réels)						63.003	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha(°)	Beta (°)	Gamma(°)		
	3.9467	3.9467	4.0448	90	90	90		

IV.2.3. Apparition de phase PLZT en fonction de 2Θ :

Les composés PLZT qui sont calcinés à différentes températures de calcination, sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: rhomboédrique, cubique et tétragonale.

Les diagrammes précédents de diffraction des rayons X des poudres calcinées à 800, 900 et 1050 °C (figure IV.1, IV.2 et IV.3) permettent d'identifier les phases présentes et l'intention de chaque pic (Tableau IV.4, IV.5 et IV.6).

- **A 800°C :**

Tableau IV.4: Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé (PLZT).

T(°C)	2Θ	Intensité pic	Produit
800	21,5	12.5	Pb _{0.91} La _{0.09} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.9775} O ₃
	30.5	75	
	38	25	
	49.5	59.375	
	54.1	28.125	
	64	12.5	

- A 900 °C :

Tableau IV.5 : Identification des phases apparaît dans l'échantillon préparé (PLZT).

T (°C)	2 θ	Intensité pic	Produit
900	21.9	17.6	$(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}) (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}) \text{O}_3$
	31.5	74.4	
	38.8	12.48	
	44.5	19.68	
	50	8.96	
	55.2	21.6	
	65	8.32	
	73.5	9.92	

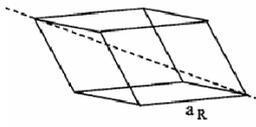
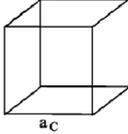
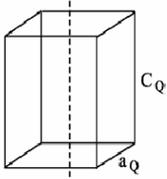
- A 1050°C :

Tableau IV.6: Identification des phases apparaît dans l'échantillon préparé (PLZT).

T(°C)	2 θ	Intensité pic	Produit
1050	21.8	100	$(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}) (\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}) \text{O}_3$
	22.2	111.11	
	31.4	196.2963	
	38.9	125.93	
	44.8	129.63	
	45.5	118.51	
	56.3	118.51	
	70.9	85.185	
	83.5	92.59259	
	87.1	93.10	
	87.9	84.407407	
	88.5	81.481481	

Sur ces diffractogrammes on remarque la présence des pics caractérisant la structure pérovskite et nous pouvons identifier la phase pour chaque échantillon selon l'intervalle de position de ce pic (Tableau IV.7).

Tableau IV.7 : Identification de l'intention de chaque pic de phase PLZT en fonction de (2θ) selon les spectres typiques.

$T(^{\circ}\text{C})$ 2θ	800°C	900°C	1050°C
21-22	12.5	17.6	100
43-46	19.68	19.68	129.63
52-57	24.07	21.90	172.413
Phase	Rhomboédrique R 	Cubique C 	Tétraogonale T 

IV.3. Effet de température sur la cinétique de formation :

L'augmentation de la température de calcination provoque un changement dans les paramètres de maille pour la phase rhomboédrique. L'augmentation de la température de calcination conduit à une structure quadratique, ce qui signifie l'élimination de la phase rhomboédrique après 800°C et l'apparition de la phase cubique à 900°C puis la phase tétraogonale à 1050°C . La structure de l'échantillon calcinée à différentes températures est présentée avec l'indication de l'intervalle où on trouve les pics de la phase pérovskite.

L'augmentation de la température de calcination influe sur la position du pic de la phase formée de l'échantillon PLZT. Ce déplacement est une indication pour un réarrangement dans la structure cristallographique, une insertion si la différence de 2θ est négative, ou il s'agit d'une substitution si la différence est positive; les résultats donnés résume la variation des positions du pic correspond aux phases de l'échantillon calcinée à différentes températures. On voit clairement qu'il existe une diminution de la valeur de position du pic de phase sous l'effet de l'augmentation de la température de calcination, cela signifie peut être qu'il existe une insertion à l'intérieur de la structure de phase.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué durant ce présent mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques. Cette étude a pour but d'élaboration et caractériser la structure d'un matériau intelligent de type céramique PLZT et étudier l'effet de la température de calcination sur sa cinétique de formation.

D'après les résultats obtenus on peut dégager la conclusion suivante :

- L'étude structurale par diffraction des rayons X des échantillons préparés

Permet de dire :

- ✚ qu'on a réussi de synthétiser un matériau céramique à base de PLZT par la méthode voie solide dite classique. .
- ✚ La température de calcination influe sur la cinétique de formation de PLZT
- ✚ On a trouvé que à la température de calcination 800°C la structure formée de cette céramique est rhomboédrique, mais on constate que cette structure est transformée à une structure cubique, tétragonale à des températures de calcination 900 et 1050°C respectivement.
- ✚ on peut dire que la température 1050°C est une température de frittage où la réaction de formation de PLZT est presque terminée et donnée le produit final désiré.

Références

- [1] H.Lidjici, «étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques », thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, Algérie (2011).
- [2] H. Menasra, «Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.95} (La_{1-z}, Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95} (Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}] O_3$ », thèse de doctorat, université Mohamed khaidar Biskra, Algérie (2015).
- [3] S. Chetouh, « Caractérisation mécanique des matériaux intelligents de type magnétostrictifs et leur application », mémoire de magistère, université Mentouri Constantine, Algérie (2010) .
- [4] C. Noel, «Auto structuration de particules magnétiques dans un cristal liquide nématique : vers un nouveau type de composite adaptif », thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis, France (2005).
- [5] L. Hamzioui, « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans lesystème ternaire: $Pb_{0.98} Ca_{0.02} [(Zr_{0.52} Ti_{0.48})_{0.98} (Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}] O_3$ effet du dopage, thèse de doctorat, université Mohamed khaidar Biskra, Algérie (2013).
- [6] [En ligne], disponible sur site: <http://www.ndt.net/article/v06n08/fleury/fleury.htm>, (la date de consultation 20/02/2015).
- [7] F.Kahoul, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) », thèse de doctorat, université Mohamed khaidar Biskra, Algérie (2013).
- [8] F.Z. Fadil, « Synthèse et Caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines », thèse de doctorat, l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès- Maroc ; Université de Lorraine-France, (2012).
- [9] L. Garbuio, « Etude du phénomène de lubrification électro active à l'aide d'actionneurs piézoélectriques », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, France (2006).
- [10] M. Thiercelin, « piézoélectrique cryogénique pour actuateurs dans l'espace et matériaux piézoélectriques sans plomb pour transducteurs acoustiques », thèse de doctorat, école centrale de Paris, France (2012).
- [11] M.A. Hentati, « effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-X%PT », thèse de doctorat, école centrale paris, France (2012-2013).

- [12] J.M. Haussonne, « Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique », presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne –France(2002).
- [13] A. Slimani, « Conception et modélisation d'un capteur acoustique », mémoire de magistère, université des sciences et de la technologie d'Oran - Algérie(2010).
- [14] A. Cherif, « Optimisation du transformateur piézoélectrique, Application : contrôle semi-passive des vibrations », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas , Setif-Algérie (2012).
- [15] [En ligne], disponible sur site : <http://energiein.e-monsite.com/pages/19-l-energie-physique-humaine.html>, (la date de consultation 13/04/2015).
- [16] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2004/impression-jet-encre-textile-2.htm>
- [17] E. Boucher, « élaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France (2002).
- [18] M. Abba, « Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ », thèse de doctorat, université Mohamed Khaider Biskra- Algérie (2013) .
- [19] A. Khariief, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x} La_z Ca_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}] O_3$ », mémoire de magistère, université Mentouri de Constantine , Algérie (2012) .
- [20] I. El Harrad, « contribution à l'étude structurale et spectroscopique de céramiques pérovskites PLZT : $(Pb_{1-3x/2} La_x []_{x/2})(Zr_{0.95} Ti_{0.05}) O_3$ (x= 0,01 à 0,08) et PZNT : $Pb_{0.99} [(Zr_{0.95} Ti_{0.05})_{0.97} Nb_{0.025}] O_3$ et leurs transitions de phases », thèse de doctorat, Centre Lorrain d 'Optique et Electronique des solides université de Metz et Supélec, France (1994).
- [21] A. Sakri, « Etude du système $:(1-x)Pb(Zn_{1/3}, Sb_{2/3}) O_3 -xPb_{0.98} La_{0.02}(Zr_{0.48}, Ti_{0.52}) O_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques », thèse de doctorat, Université Mohamed Khaider Biskra – Algérie (2015).
- [22] A. Meklid, « étude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire : $(0.80-x)Pb(Cr_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5}) O_3 -xPbTiO_3 -0.20PbZrO_3$ », mémoire de magistère, Université De KasdiMerbah Ouargla-Algérie (2011).
- [23] B. Bakiz, « Étude de systèmes de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et

oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu) », thèse de doctorat, université du Sud-Toulon-Var-France et de l'université Ibn Zohr-Maroc (2010).

- [24] Y. Bouznit, « Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane », Pour obtenir le diplôme« Ingénieur d'état », université de Jijel-Algérie (2007).