

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

Option : Génie Chimique

Titre :

*Effet de l'agitation au milieu alcoolique sur la synthèse
d'un matériau céramique industriel.*

Présenté par :

Zekkour islam

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Djekhaba salim

Encadreur : Dr. Sakri Adel

Examinatrice : Dr. Bouremel Cherifa

Promotion Juin 2016

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Allah tout puissant qui m'a accordé la santé et le courage pour mener ce travail jusqu'à son bout.

Je tiens à remercier Monsieur Dr SAKRI A pour avoir accepté de diriger ce travail et pour tous ses conseils avisés.

Je remercie Dr Djekhaba S d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier Dr Bouremel C d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Au cours de ce travail, on a préparé un matériau intelligent de type céramique piézoélectrique à base de PLZT par voie solide et par voie liquide et à des différentes périodes d'agitation (30min, 1h, 2h, 4h). Pour la caractérisation structurale ont utilisé un diffractomètre des rayons X (DRX) de type Brucker D800. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de temps d'agitation provoque un changement dans les paramètres de maille. Et on peut constater aussi que le temps d'agitation a un effet non négligeable sur les paramètres cristallin

Mot clés : PLZT, agitation, caractérisation structurale, DRX

المخلص

في هذا العمل قمنا بتحضير مادة ذكية من نوع سيراميك كهروضغطي ذات الأساس PLZT بالطريقة الصلبة و السائلة و ذلك في أوقات خلط تتراوح بين (30 د, ساعة, ساعتين, 4 ساعات) و قمنا باستخدام الأشعة (DRX) من نوع بوكسر D800. من اجل الخصائص البنيوية و النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن الزيادة في وقت الخلط تعرض على حدوث تغيير في المعالم البنيوية, و هنا نستخلص أيضا أن وقت الخلط له تأثير غير مهم على المعالم البنيوية للبلور.

الكلمات المفتاحية : PLZT , خلط , الخصائص البنيوية , الأشعة السينية (XRD).

Sommaire

	Pages
Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	III
Sommaire.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VII
Référence	VIII
Introduction générale.....	1

I. Généralité sur la synthèse des céramiques fonctionnelles

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition de céramique.....	3
I.3. Matériaux piézoélectriques.....	4
I.3.1. Définition de la piézoélectricité.....	4
I.3.2. Historique des matériaux piézo-électriques.....	5
I.4. Structure pérovskite.....	5
I.4.1. Pérovskites simples ABO_3	6
I.4.2. Stabilité des pérovskites.....	7
I.5. Solution solide de type PZT et PLZT.....	8
I.5.1. Céramique PZT.....	8
I.5.1.1. Diagramme de phase du système binaire $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$	8
I.5.2. Céramique PLZT.....	9
I.5.2.1. Définition.....	9
I.5.2.2. Diagramme de phase de PLZT.....	10
I.6. Type des matériaux piézoélectriques.....	11
I.6.1. Matériaux pyroélectriques.....	11
I.6.2. Matériaux ferroélectriques.....	11
I.7. Propriétés structurale des matériaux piézoélectriques.....	11
I.7.1. Structure cristalline.....	11
I.7.2. Symétrie des matériaux piézoélectriques.....	12

I.8. Quelques matériaux piézoélectriques.....	13
I.8.1. Polymères piézoélectriques.....	13
I.8.2. Céramiques massives.....	14
I.8.3. Cristaux (quartz et niobates de lithium)	14
I.9. Synthèse des matériaux piézoélectriques.....	14
I.9.1. Synthèse par voie solide.....	14
I.9.2. Synthèse par voie liquide.....	15
I.9.2.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	15
I.9.2.2. Synthèse par « spray pyrolysis »	15
I.9.2.3. Procédé sol-gel.....	15
I.9.2.4. Synthèse par Co-précipitation.....	15
I.10. Applications des matériaux piézoélectriques.....	16
I.11. Autres exemples des applications.....	17

II. Procédés de synthèse des céramiques par voie solide

II.1. Introduction	20
II.2. Synthèse par voie solide.....	20
II.2.1. Voie solide par calcination.....	21
II.2.1.1. Mélange et broyage.....	21
II.2.1.2. Calcination ou chamotage.....	21
II.2.1.3. Broyage de la chamotte.....	22
II.2.2. Voie solide par activation mécanique (broyage sec)	23
II.2.3. Mise en forme avant le frittage.....	24
II.2.4. Frittage.....	25
III.3. Quelques Caractérisations des échantillons.....	27
III.3.1. Diffraction des rayons X.....	28
III.3.1.1. Diffractomètre à poudre.....	28
III.3.1.2. Caractérisation structurale par DRX.....	28
III.3.1.3. Spectres typiques de PZT (DRX).....	28
III.3.2. Étude de la microstructure par microscopie électronique	
à balayage.....	29

III. Étude expérimentale et résultat et discussion

III.1.Introduction.....	31
III.2.Choix de la méthode de préparation des échantillons.....	31
III.3.Produit de départ.....	31
III.3.1.Oxydes de base.....	31
III.3.1.1Oxyde de plomb.....	32
III.3.1.2.Oxyde de zirconium.....	33
III.3.1.3.Oxyde de lanthane.....	33
III.3.1.4.Dioxyde de titane.....	33
III.3.2.Dopants.....	34
III.3.2.1.Trioxyc de d'antimoine (Sb₂O₃)	34
III.3.2.2.Oxyde de zinc.....	34
III.4. Étapes d'élaboration de céramique PLZT.....	35
III.4.1.Pesée et agitation.....	35
III.4.2.Séchage à l'étuve.....	35
III.4.3.Broyage.....	36
III.4.4.Calcination.....	36
III.4.5.Caractérisation structurale par DRX.....	37
III.4.6. Spectres typiques de DRX.....	37
III.5. Résultats et discussion.....	38
Conclusion générale.....	46

Liste des figures

- Figure I.01:** Exemple de microstructure de céramique [4].
- Figure I.02:** Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique:
a) Effet direct b) effet inverse [5].
- Figure I.03 :** La structure pérovskite ABO_3 [1].
- Figure I.03 :** Environnement des cations A et B [1]
- Figure I.04 :** Charpente tridimensionnelle de la structure [1]
- Figure I.05 :** Déformations possibles de la structure PZT [7].
- Figure I.06:** Diagramme de phase du mélange $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ [7]
- Figure I.07:** Maille cubique de PLZT [9].
- Figure I.08 :** Diagramme de phase du $PbLa (Zr_xTi_{1-x}) O_3$ [8]
- Figure I.09:** Organigramme des classes cristallines [11].
- Figure I.10 :** Cristal possédant un centre de symétrie [4].
- Figure I.11 :** Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des charges se déplace, créant une Polarisation P [7].
- Figure I.12:** Structure de PVDF [12].
- Figure I.13:** Structure de quartz [12].
- Figure I.14:** Briquet piézoélectrique [14].
- Figure I.15:** Capteur de pression piézoélectrique [15].
- Figure I.16 :** Produire de l'énergie en marchant [17].
- Figure I.17 :** Garniture de plafond d'un véhicule individuel équipé de capteurs distribués [18].
- Figure II.01:** Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques PZT [04]
- Figure II.02:** Schéma des cycles de calcination [05]
- Figure II.03:** Broyeur à boule vibrante
- Figure II.04 :** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par calcination [19].
- Figure II.05:** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par activation mécanique [19].
- Figure II.06:** La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles [8].
- Figure II.07 :** Les mécanismes de transfert de matières [18].

Figure II. 8 : Dispositif de frittage.

Figure II.09: Principe du diffractomètre à poudre [3].

Figure II.10: Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T) [18].

Figure II.11: Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale + Rhomboédrique (T+R) [18].

Figure II.12 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse a une excitation par un faisceau d'électrons [18].

Figure II.13 : Microscope électronique a balayage [08].

Figure III.1 : Principales étapes pour la synthèse de céramique PLZT

Figure III.2 : monoxyde de plomb

Figure III.3 : dioxyde de zirconium

Figure III.4 : oxyde de lanthane

Figure III.5 : oxyde titane

Figure III.6 : trioxyde de d'antimoine

Figure III.7 : oxyde de zinc

Figure III.8 : Étuve

Figure III.9 : Mortier et pilon de broyage

Figure III.10 : Four pour faire le traitement thermique (calcination).

Figure III.11 : Schéma de DRX

Figure III.12 : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T) [03]

Figure III.13: Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhomboédrique

Figure III.14 : Diffractogramme des rayons X de PLZT agité pendant 30 min

Figure III.15 : Diffractogramme des rayons X de PLZT agité pendant 1 heure

Figure III.16 : Diffractogramme des rayons X de PLZT agité pendant 2 heures

Figure III.17 : Diffractogramme des rayons X de PLZT agité pendant 4 heures

Figure III.18 : paramètre de maille c_T en fonction de temps d'agitation

Liste des tableaux

Chap I

Tableau I.1 : applications des matériaux piézoélectrique [05].

Chap II

Tableau II.1: Les problèmes causés par la calcination [04].

Chap III

Tableau III.1 Produits utilisés pour la synthèse.

Tableau III.2 : Identifications des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT agité pendant 30 min

Tableau III.4 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT selon la fiche JPCD

Tableau III.3 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Tableau III.5 : Identifications des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT agité pendant 1 heure

Tableau III.6 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT selon la fiche JPCD

Tableau III.7 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Tableau III.8 : Identifications des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT agité pendant 2 heures

Tableau III.9 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Tableau III.11 : Identifications des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT agité pendant 2 heures

Tableau III.12 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT selon de la fiche JPCD

Tableau III.13 : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Références

- [1] : État de l'art des matériaux à structure pérovskite chapitre 01
- [2] : A. Meklid, « Étude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire $:(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}1/5,\text{Ni}1/5,\text{Sb}3/5)\text{O}3-x\text{PbTiO}3$ $0.20\text{PbZrO}3$ », mémoire de magistère, Université de Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie (2011).
- [3] : F. Kahoul « Élaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotrope (FMP) », thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2013).
- [4] : A. Kharief, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x[(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ », mémoire de magistère, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2012).
- [5] :L. Hamzioui « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}_{3+0.5},\text{Ta}_{5+0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ effet du dopage », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra,Algérie(2013)
- [6] : F.B.Abdallâh, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés », Université Sciences et Technologies ,Bordeaux , France, (2013).
- [7] : M. Abba « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2013).
- [8] : H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans les système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z},\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6},\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, thèse de doctorat,Université Mohamed Khider, Biskra Algérie (2015).
- [9]: G. H. Haertling, « Ferroelectric Ceramics: History and Technology », J. Am. Ceram.

- Soc., **82** [4] (1999).
- [10] : H.LIDJICI, « étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques », thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2011).
- [11] : E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France (2002).
- [12] : M. A. Benaïssa «Analyse de la modélisation et le contrôle d'une pompe piézoélectrique»; Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie ; (2011).
- [13] : M. Saidi « L'effet de dopage d'élément sur les propriétés diélectrique et piézoélectrique de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ synthétisée par technique Sol-Gel
- [14] : A. Susana, G. Ariel et S. Mauricio, «étude de l'effet piézoélectrique», Olympiades de physique France, (2013).
- [15] : S. Poirel, «l'effet piézo-électrique», (17/03/2015).
- [16] : M. Domenjoud, « Caractérisation des propriétés électroacoustiques de structures piézoélectriques soumises à une contrainte statique de type électrique ou mécanique », thèse de doctorat, Université François Rabelais, Tours, France (2012).
- [17] : [en ligne] disponible sur le site :
strasbourg.udppc.asso.fr/.../olympiades%20piezoelectricite_mexico.pdf.
consulté le 07/11/2014. à 22 :46.
- [18] : A. Sakri «Étude du système $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques», thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2015).
- [19] : F. Z. Fadil, « Synthèse et Caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines », thèse de doctorat, Université de Lorraine, France (2012).
- [20] : [en ligne] disponible sur le site http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_oxide.
- [21] : [en ligne] disponible sur le site http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des matériaux en céramique à base d'oxyde a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chercheurs des matériaux solides. En effet, l'existence de certaines propriétés (la ferroélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité) leur confère des propriétés physiques remarquables qui expliquent l'intérêt dont ils font l'objet.

Les Titano-zirconate de plomb dits PZT, de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, font partie des céramique ferroélectrique. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptifs. Ils sont utilisés dans très nombreuses applications, comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, condensateurs électriques, etc..... [1]

Les composées à base d'oxyde de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ de structure pérovskite. Présentent également des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante. En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques comme dispositifs à haute fréquence, résonateurs, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc... Ceci est grâce à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leurs couplage électromécanique [2].

Les solutions solides les plus importantes dans la famille des composés pérovskite sont les titano-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ dites (PZT) et aussi les compositions $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{(1-x)/4}\text{O}_3$ dites (PLZT) on ajoute le lanthane à la solution solide précédente.

Les PZT ainsi que les PLZT sont utilisés pour la réalisation des capteurs pyroélectriques, des transducteurs piézoélectriques, et aussi des condensateurs.

Les applications en optoélectronique concernent essentiellement les pérovskites substituées de la famille PLZT. On note que les applications piézoélectriques des PLZT mettent en œuvres généralement des matériaux dont la teneur en lanthane est inférieure à 5%, alors que les applications électro-optiques en contiennent plus de 6% [2].

Le but de travail est optimiser le temps et le milieu de l'agitation des réactifs pour la synthèse des céramiques industrielle fonctionnelle.

L'ensemble de ce travail se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une présentation générale sur les céramique à structure pérovskite leur définition et les principales types et d'autre part généralités sur les matériaux piézoélectrique comme le PZT et PLZT et leurs intérêt dans l'industrie.
- Le deuxième chapitre présente les procédés de synthèse voie solide et voie liquide.
- Le troisième chapitre présent l'étude expérimentale de synthèse de céramique PLZT par voie solide et voie liquide puis on voit l'effet de l'agitation dans un milieu alcoolique et on fait la discussion des résultats obtenue par la diffraction des rayons X.

Enfin, la conclusion générale résume tout d'abord l'essentiel de notre travail.

I. Généralité sur la synthèse des céramiques fonctionnelles :

I.1. Introduction :

Les matériaux qui possèdent une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique sont présents dans de très nombreuses applications industrielles. Parmi eux, se trouvent les oxydes complexes ferroélectriques dérivés de la structure pérovskite ABO_3 . La facilité avec laquelle cette structure peut être modifiée par dopage chimique, lacune, ou encore par formation d'une solution solide avec une autre pérovskite, confère à ces matériaux fonctionnels des champs d'applications très divers : on les retrouve par exemple aussi bien dans les condensateurs, les mémoires non-volatiles, les détecteurs pyroélectriques, les actionneurs, les modulateurs optiques. En particulier, pour les applications utilisant leurs propriétés de forte constante diélectrique et de hauts coefficients électromécaniques et piézoélectriques, les relaxeurs au plomb, présentent des caractéristiques remarquables [1].

I.2. Définition de céramique :

Une céramique est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure de grains et de joints de grains (Figure I.01). Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux....) ou que celui des céramiques dites techniques à applications thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement).

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux: les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes).

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques [3].

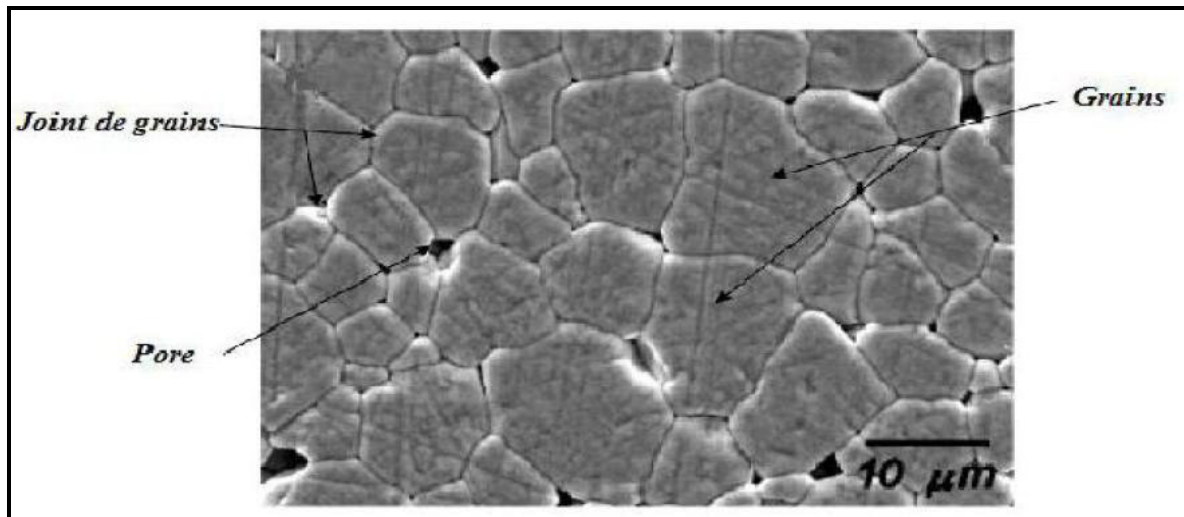


Figure I.01: Exemple de microstructure de céramique [4].

I.3. Matériaux piézoélectriques :

I.3.1. Définition de la piézoélectricité :

La piézoélectricité, qui littéralement veut dire pression (piézo signifie pression en Grec) et électricité a été expliquée par Pierre et Jacques Curie en 1880. Cady a défini la piézoélectricité de la façon suivante: « polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportant à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte et changeant de signe avec ». Deux effets existent: l'effet piézoélectrique direct défini comme étant l'apparition de charges électriques par l'application d'une pression (Figure I.02.a) et l'effet piézoélectrique inverse caractérisé par l'apparition d'une déformation à l'application d'un champ électrique, dont la nature (expansion ou contraction) dépendant de la polarité (Figure I.02.b). L'effet direct peut être utilisé dans les capteurs, tandis que l'effet indirect est à la base des actionneurs. L'épaisseur de la céramique augmente si le champ électrique appliqué est dans le même sens que le champ électrique de polarisation (P). Si l'on inverse le sens du champ électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression [5].

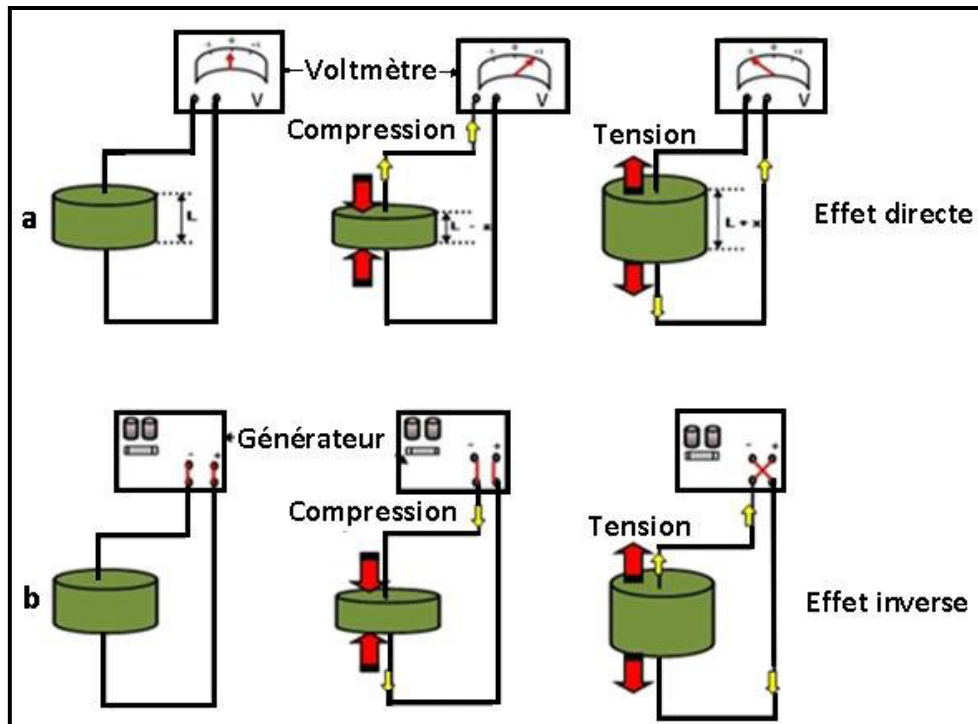


Figure I.02: Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique:
 a) Effet direct b) effet inverse [5].

I.3.2. Historique des matériaux piézo-électriques :

L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec « pièzo » qui signifie pression. Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir, avant que le minéralogiste français l'Abbé René Juste Haïr parvint à l'observer le phénomène électrique résultat de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817). Les études théoriques et expérimentales de Curie, à qu'il attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique inverse » sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année « l'effet piézoélectrique inverse » se manifeste par la déformation mécanique d'un matériau sous un champ électrique [4].

I.4. 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 [1].

I.4.1. structure simples ABO_3 :

La structure 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.03) [1].

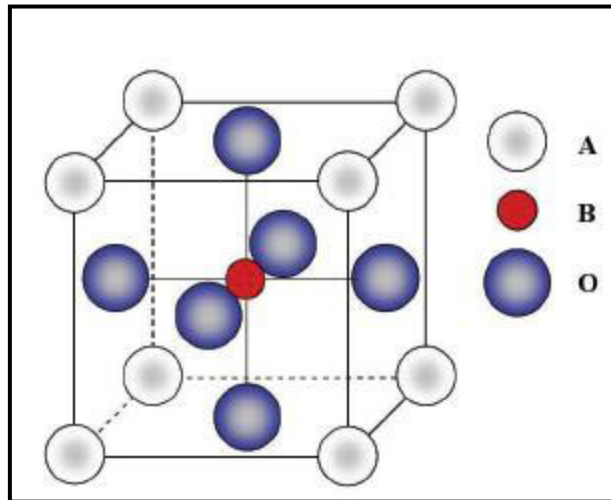


Figure I.03 : La structure pérovskite ABO_3 [1].

Les cations A^{n+} se trouvent dans des cavités dodécaédriques (coordination 12), alors que les cations B^{m+} sont au centre des octaèdres d'oxygène (coordination 6) (Figure I.03). Les octaèdres BO_6 sont reliés par leurs sommets et constituent ainsi la charpente tridimensionnelle de la structure (Figure I.04). Cette structure est centrosymétrique et correspond généralement à la phase haute température, cubique. Les liaisons B-O ont un caractère covalent qui varie selon la nature du cation, mais elles restent plus fortes que les liaisons A-O, qui présentent quant à elles un caractère ionique plus marqué [1].

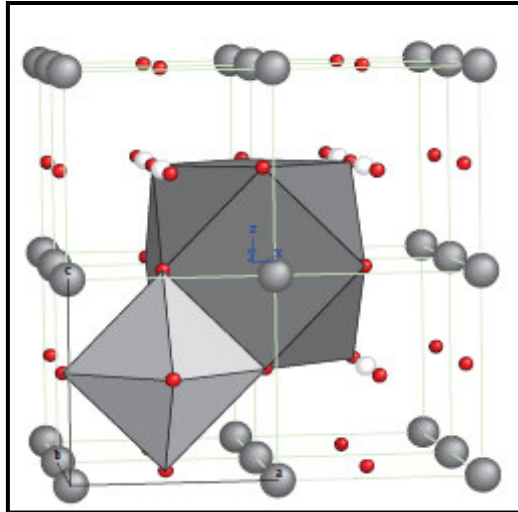


Figure I.03 : Environnement des cations A et B [1]

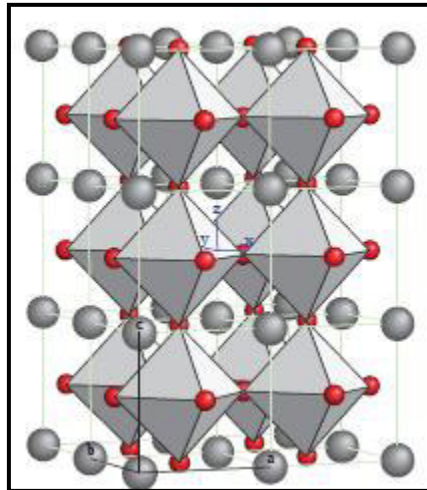


Figure I.04 : Charpente tridimensionnelle de la structure [1]

La simplicité de la structure idéale ne permet pas d'expliquer l'importante variété des propriétés physiques que peuvent présenter les pérovskites. En effet, l'essentiel de ces propriétés provient d'un écart à cette structure idéale causé par exemple par une légère modification de la position des atomes [1]

I.4.2. 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 :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)}$$

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) [1]

I.5.Solution solide de type PZT et PLZT :

I.5.1.Céramique PZT :

Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont préparé à partir d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ (ferroélectrique) et de $PbZrO_3$ (antiferroélectrique). Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition $Zr/Ti = 0.48-0.52$ qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [7].

I.5.1.1.Diagramme de phase du système binaire $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$:

La structure pérovskite cubique, ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de T_C , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe (z) (système tétragonale) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions sont schématisées sur la (Figure I.05) [7].

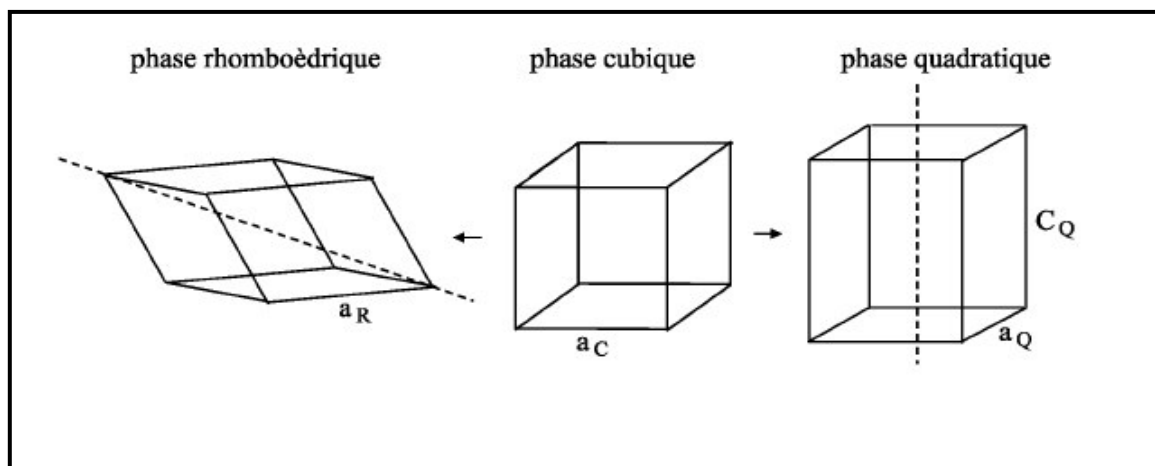


Figure I.05 : Les formes possibles de la structure PZT [7].

La (Figure I.06) montre le diagramme de phase du système binaire $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ en fonction du pourcentage en mole de $PbTiO_3$ et de la température proposé par Jaffe .

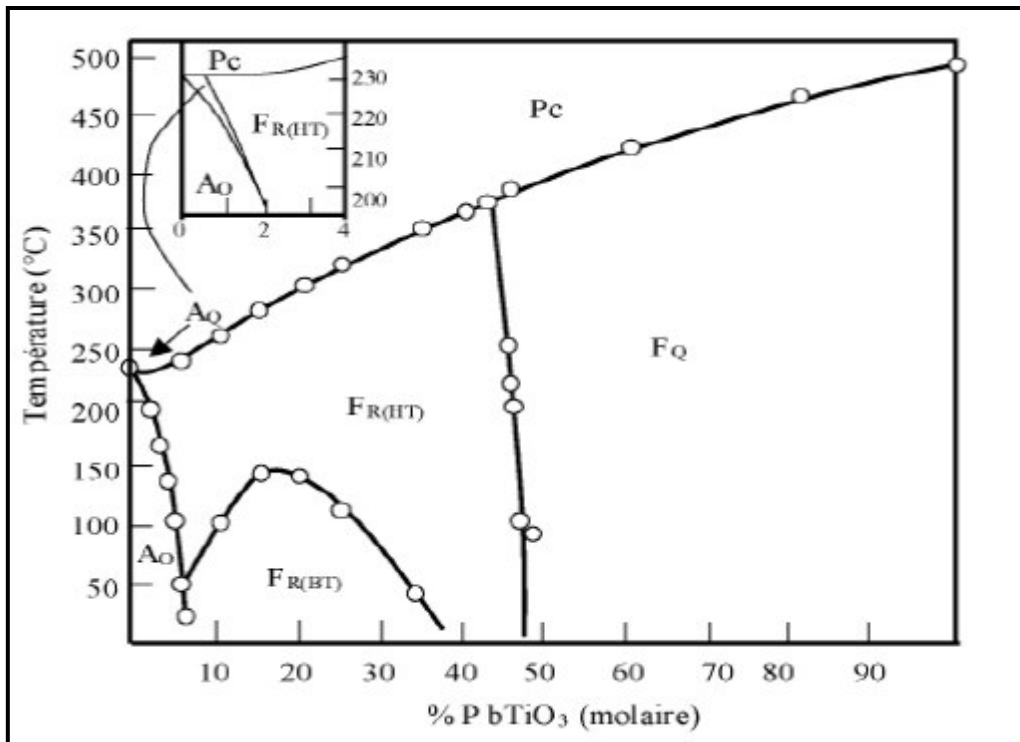


Figure I.06: Diagramme de phase du mélange PbTiO_3 - PbZrO_3 [7]

La maille pérovskite du PZT peut être sous trois formes différentes suivant la température et le rapport Zr/Ti :

- cubique lorsque la température est supérieure à la température de Curie (TC), ce qui correspond à la phase paraélectrique.
- quadratique lorsque la température est en dessous de TC et $x < 0.45$ (dominance du titane).
- rhomboédrique lorsque la température est en dessous de TC et $x > 0.5$ (dominance du zirconium).

On notera que lorsque x est compris entre 0.45 et 0.5 environ, la phase obtenue est un mélange de deux phases quadratique et rhomboédrique. Cette phase est nommée morphotropique. Elle est importante car c'est dans cette zone que la PZT présente ses meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [7].

I.5.2.Céramique PLZT :

I.5.2.1.Définition :

Les céramiques PLZT sont de la famille des oxydes électro-optiques transparents, de formule générale $(\text{Pb}_{1-x} \text{La}_x (\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{(1-x)/4} \text{O}_3)$. Leurs structures cristallines est de type pérovskite ABO_3 . Le cation A est Pb^{2+} ou La^{3+} , le cation B est soit un ion Zr^{4+} , soit un ion Ti^{4+} (Figure I.07) [8].

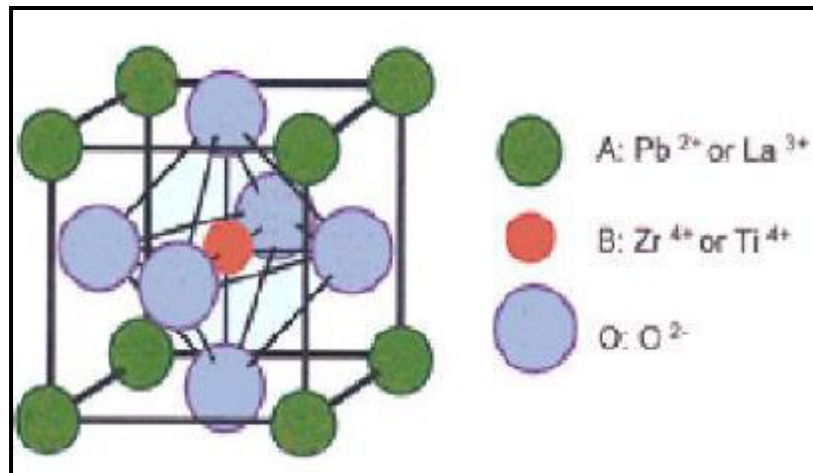


Figure I.07: Maille cubique de PLZT [9].

I.5.2.2. 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 I.08) est riche en de nombreuses régions où les composés produits peuvent être anti-ferroélectriques, paraélectriques, ferroélectriques et faiblement ferroélectriques.

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 [7].

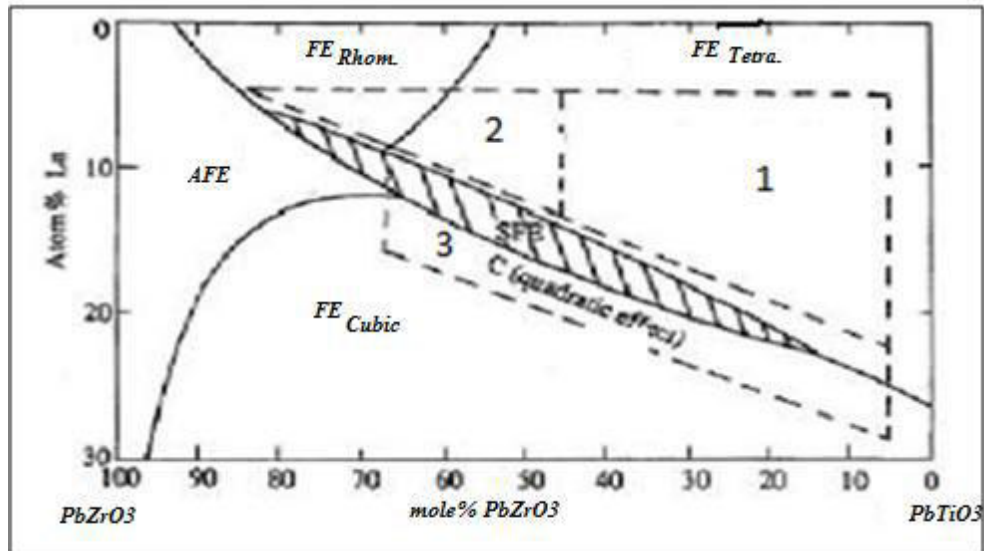


Figure I.08 : Diagramme de phase du $\text{PbLa} (\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ [8]

I.6.Type des matériaux piézoélectriques :

I.6.1.Matériaux pyroélectriques :

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques [5].

I.6.2.Matériaux ferroélectriques :

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [10].

I.7.Propriétés structurale des matériaux piézoélectriques :

I.7.1.Structure cristalline :

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe [11].

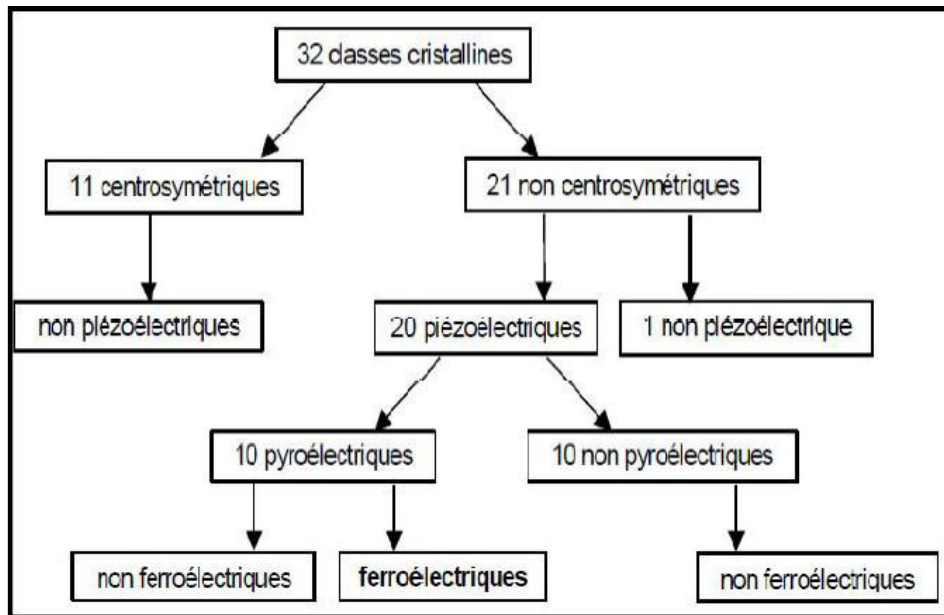


Figure I.09: Organigramme des classes cristallines [11].

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique (absence de centre de symétrie). Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent cette caractéristique et 20 classes cristallines sont piézoélectriques. Parmi ces 20 classes 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur ; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Enfin les cristaux ferroélectriques (Figure I.09) correspondent à un sous groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur [11].

I.7.2. Symétrie des matériaux piézoélectriques :

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier les propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques. Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centro symétrique (absence de centre de symétrie). Sur la (Figure I.10) on peut voir que, par application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des Barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle. Au contraire, dans le cristal de la (Figure I.11), la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît [4].

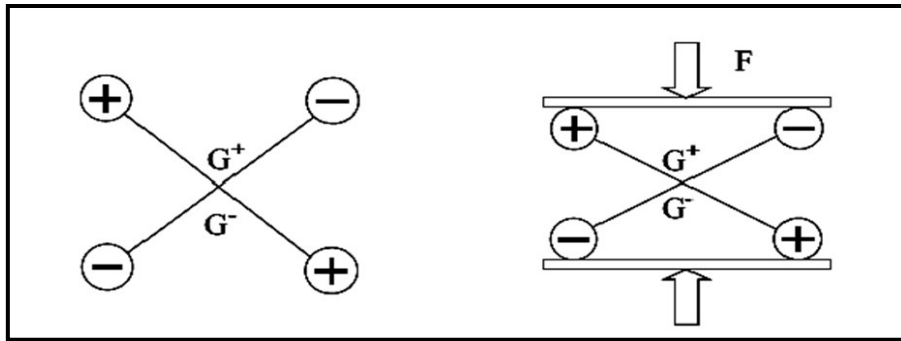


Figure I.10 : Cristal possédant un centre de symétrie [4].

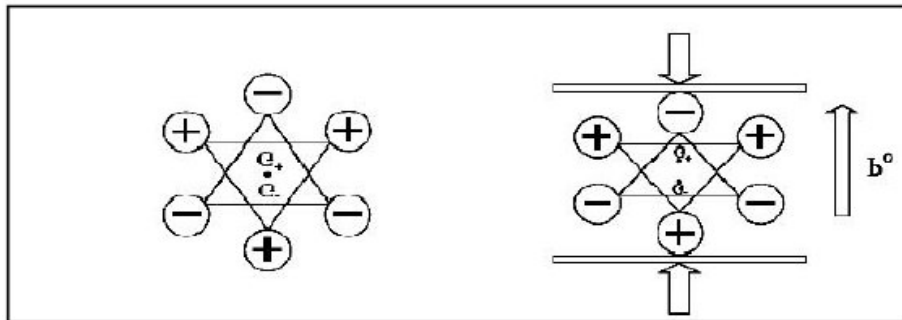


Figure I.11 : Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des charges se déplace, créant une Polarisation P [7].

I.8. Quelques matériaux piézoélectriques :

Pendant la deuxième guerre mondiale, des recherches sont menées sur le phénomène piézoélectrique. Elles montrent que certains matériaux piézoélectriques ont des constants diélectriques importants. Parmi ces différents matériaux trois types sont distingués [12].

I.8.1. Polymères piézoélectriques :

Les polymères ou les copolymères comme respectivement le Poly-Vinyl-DiFluoridene ou PVDF et le P(VDF-TrFE)v partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception. Le PVDF en est le représentant le plus connu, les chaînes de polymère peuvent s'orienter lorsqu'on applique un champ électrique [12].

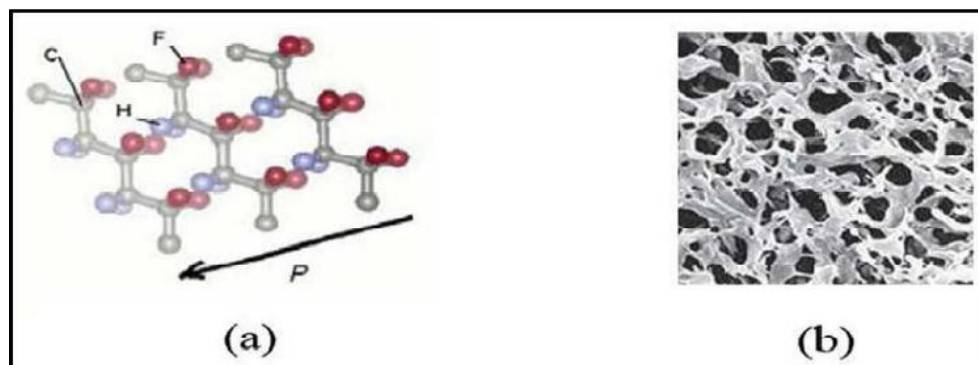


Figure I.12: Structure de PVDF [12].

I.8.2. Céramiques massives

Les céramiques piézoélectriques se sont vite imposées par leurs forts coefficients piézoélectriques. La famille des céramiques comporte de nombreux éléments, citons entre autres, les titanates de baryum qui sont les ancêtres des céramiques actuelles: les titanates de plomb ou les métaniobates de plomb utilisés pour l'imagerie haute résolution. La famille des PZT (plomb, zirconite, titanate) compte à elle seule cinq à six compositions différentes sans compter les structures dopées de type PLZT [12].

I.8.3. Cristaux (quartz et niobates de lithium)

Nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de Bismuth et de Lithium (comme le Niobat « LiNbO_3 » de Lithium et le Tantalate de Lithium « LiTaO_3 ») découverts respectivement par Matthias et Aurivillius en 1949 (Figure I.12.b). 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 [12].



Figure I.13: Structure de quartz [12].

I.9. Synthèse des matériaux piézoélectriques :

I.9.1. Synthèse par voie solide :

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxyde.

Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence des billes de zircone. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé sont :

- la taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.
- les températures de frittage et celles de calcination sont élevées [13].

I.9.2.Synthèse par voie liquide :

I.9.2.1.Synthèse par voie hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxydes. Typiquement, la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa. La synthèse hydrothermale de poudre de céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est particulièrement approprié pour préparer les poudres de PZT [11].

I.9.2.2.Synthèse par « spray pyrolysis » :

Cette technique diffère du séchage par atomisation et de la méthode de lyophilisation par l'absence de refroidissement de la solution de départ. La solution est pulvérisée dans une série de réacteurs puis séchée et calcinée à haute température pour former l'oxyde final. Les poudres de PZT obtenues après calcination sont constituées de grains sphériques de taille sub-micronique [11].

I.9.2.3.Procédé sol-gel :

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution. Les précurseurs sont généralement des alkoxydes (organométalliques) de formule générale $M(OR)_n$, où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation. Le gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. Ce procédé est très souple car il est possible d'intervenir au cours du processus de gélification pour modifier la sphère de coordination du précurseur par une substitution d'un nouveau ligand. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité (chimiquement et géométriquement homogène) mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre [11].

I.9.2.4. Synthèse par Co-précipitation :

Ce procédé est une technique par la voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de PZT, elle est consistée à utiliser des solutions de nitrates

de métaux ajoutées à une solution de KOH. Les hydroxydes des métaux précipités sont filtrés, séchés à une température de 110°C, ensuite chauffés à l'air entre 600°C et 750°C pendant 24 heures. Le précipité finale est un composé de formule générale $MR(OH)_x$. Généralement, la technique de préparation par co-précipitation donne une poudre de bonne qualité, d'une taille moyenne de grains arrive à l'échelle nanométrique et d'une température de calcination très basse. Par contre cette méthode est plus coûteuse et la gamme de valeur du PH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler chaque fois la valeur exacte de PH solution d'ordre de précipité, en plus cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées [08].

I.10.Applications des matériaux piézoélectriques :

Les premières applications industrielles du phénomène piézoélectrique ont vu le jour pendant la première guerre mondiale (1916-1917), lorsque PAUL LANGEVIN a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores, pour la mesure et la détection sous marine en utilisant le quartz.

Les différentes applications sont utilisées telles que la télécommunication, l'automobile l'aérodynamique, Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application, selon qu'il s'agit d'effet piézoélectrique direct ou effet inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau suivant en fonction de l'effet utilisé [05].

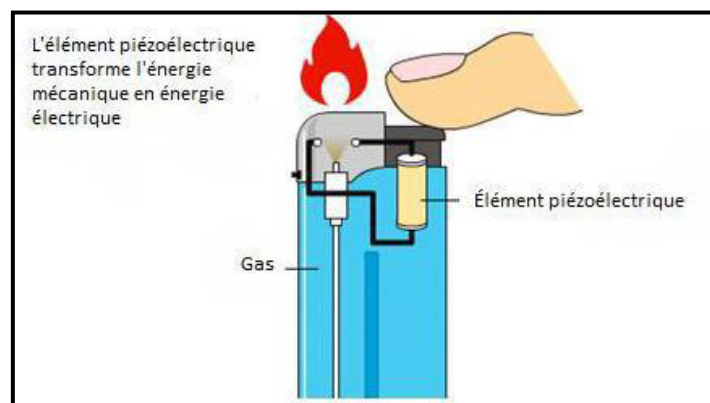
Tableau I.1 : applications des matériaux piézoélectrique [05].

Application basées sur l'effet piézoélectrique direct	Application basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Application basées sur deux effets
<p>Générateurs d'impulsion haute tension :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Allumage des explosifs ➤ Allumage des gaz ➤ Brique 	<p>Traducteurs ultrasonores de puissance :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Perçage et soudage ultrasonore ➤ Nettoyage ultrasonore ➤ Projecteur sonore 	<p>Traducteurs ultrasonores de faible puissance :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle non destructif ➤ Diagnostic médical ➤ Lignes à retard
<p>Capteur :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Microphone, hydrophones ➤ Télécommandes accéléromètres ➤ Jauges et dureté de contraintes 	<p>Dispositifs de positionnement :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique. ➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs 	<p>Filtres électromécaniques</p>
	<p>Moteurs piézoélectrique Capteurs sonores Imprimante à jet d'encre</p>	<p>Capteurs sonores</p>
	<p>Imprimante à jet d'encre</p>	

I.11. Autres exemples des applications :

L'effet piézo-électrique trouve un très grand nombre d'applications dans la vie quotidienne et dans l'industrie:

Le briquet piézoélectrique : est un exemple de création d'un arc. En appuyant sur le bouton, l'élément piézoélectrique reçoit une pression [14].

**Figure I.14:** Briquet piézoélectrique [14].

Le Capteur de pression piézoélectrique: est une application industrielle, ils sont notamment utilisés pour l'automobile (mesure de la pression des pneus...), l'aéronautique (mesure de la pression dans les tuyères...), ainsi que pour les mesures de niveau [15].



Figure I.15: Capteur de pression piézoélectrique [15].

Les matériaux piézoélectriques sont aussi au cœur d'applications visant à récupérer l'énergie présente dans notre environnement sous différentes formes ou effectuées par des mouvements quotidiens. L'incorporation d'un film piézoélectrique dans les chaussures permet de produire de l'énergie grâce à la pression du talon pendant la marche. Les faibles puissances produites pourraient suffire à terme à alimenter certains dispositifs électroniques [16].

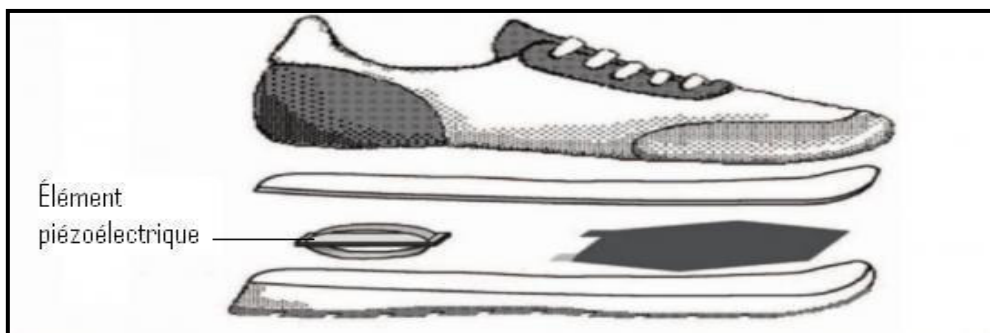


Figure I.16 : Produire de l'énergie en marchant [17].

Pour rendre le trajet lumineux et clair quand il fait noir, il existe des chaussures de course équipées de polymères électroluminescents alimentés par des générateurs piézoélectriques. Conçus par le designer industriel mexicain Alberto Villarreal, ces chaussures aident les sportifs à éclairer leurs chemins sans avoir à transporter quoi que ce soit [17].

-Méthode dite de l'implant piézo-électrique développée à l'INSA (institut national des sciences appliqués) de Lyon a pour but le contrôle in-situ de la polymérisation et de l'endommagement des composites. Cette méthode se base sur l'intégration d'un disque piézoélectrique de titanate zirconate de plomb (PZT) à l'intérieur d'un matériau composite

avant sa mise en forme. La méthode consiste à suivre l'évolution de la vitesse et de l'atténuation des ondes ultrasonores se propageant dans la direction normale au capteur intégré, ces propriétés étant respectivement liées à la rigidité et à la viscosité du matériau composite. Dans le domaine de l'acoustique et de vibrations en général et les systèmes antibruit, destinés à éliminer des sons audibles comme des bruits de machines-outils aux postes de travail en milieu industriel, des bruits de moteurs ressentis en cabine par les passagers dans l'aviation civile ou encore des bruits de moteur et de chaussée à l'intérieur de l'habitacle d'un véhicule léger comme il est montré dans la figure suivante [18].

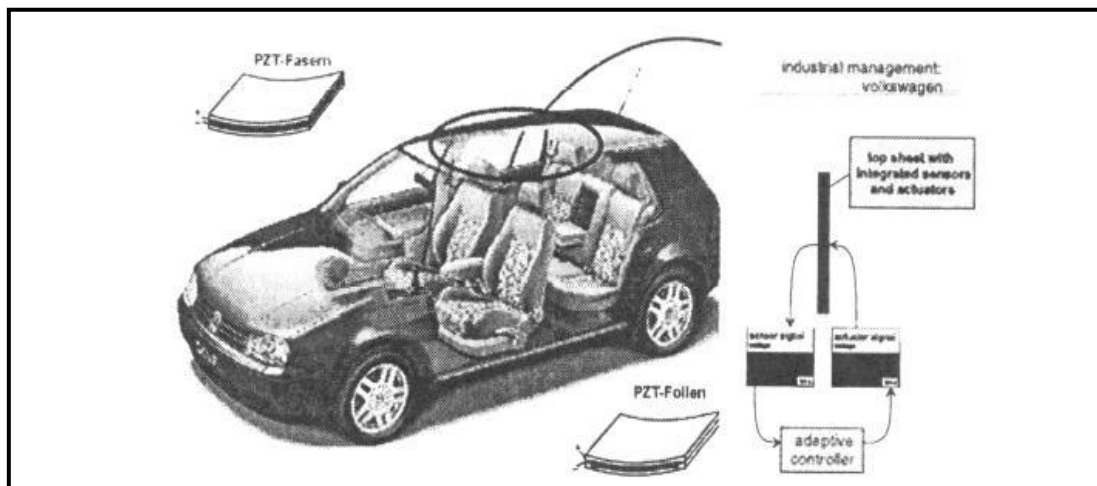


Figure I.17 : Garniture de plafond d'un véhicule individuel équipé de capteurs distribués [18].

II.1.Introduction :

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet d'une part, l'obtention de la microstructure Recherchée (généralement dense et homogène pendant la mise en forme) et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [08].

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une telle céramique décrite dans la (Figure II.1) [04].

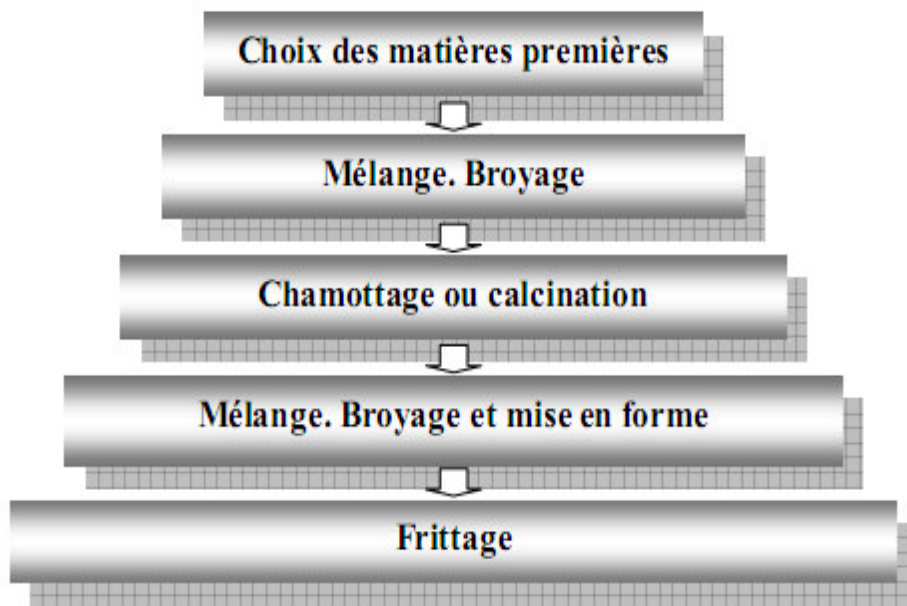


Figure II.01: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques PZT [04]

II.2.Synthèse par voie solide:

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux méthodes :

- La voie solide par calcination.
- la voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide) [08].

II.2.1. Voie solide par calcination :

II.2.1.1. Mélange et broyage :

Les quantités des produits nécessaires pour la synthèse des échantillons sont mélangées en milieu alcoolique avec l'agitation pendant 2 heures. Puis le séchage du mélange obtenu dans une étuve à une température de 100°C. La poudre obtenue a été broyée à l'aide d'un mortier en verre pendant 6 heures. Le broyage permet d'obtenir d'une poudre très fine ce qui favorise la cinétique de la réaction [18].

II.2.1.2. Calcination ou chamottage:

Cette étape 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 [04].

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le (Tableau II.1) [04].

Tableau II.1: Les problèmes causés par la calcination [04].

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

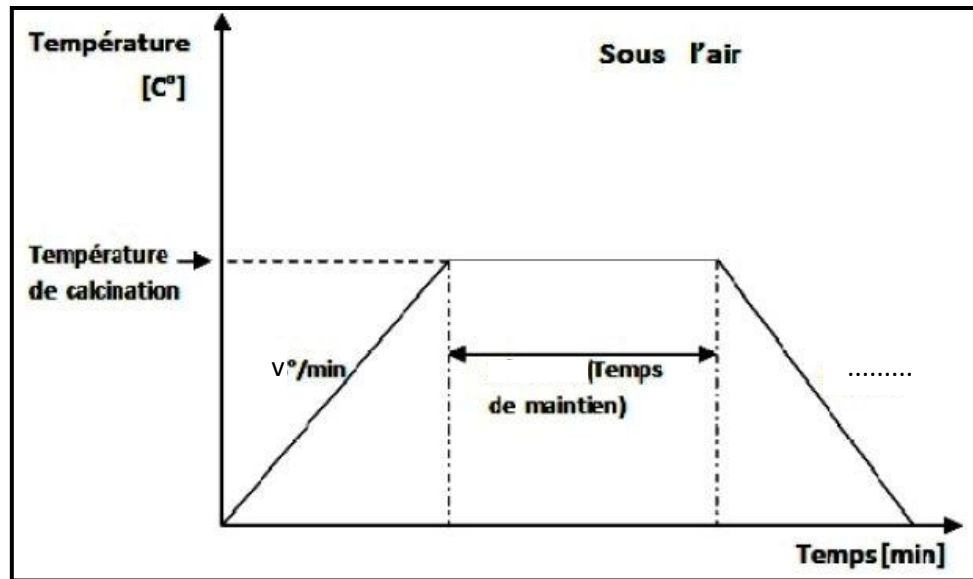


Figure II.02: Schéma des cycles de calcination [05]

II.2.1.3. Broyage de la chamotte:

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des grains, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est d'abord pulvérisée à sec dans un mortier en verre (ou sa version automatisée avec une boule vibrante (Figure II.3) puis broyée en milieu humide dans l'eau additionnée d'un peu de dispersant (citrate d'ammonium) stabilisant la suspension avec un broyeur planétaire: La chamotte est placée dans deux jarres contenant chacune 8 billes d'agate. Sous l'effet de la rotation des jarres, les billes sont mises en mouvement et broient la chamotte. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de $0.8 \mu\text{m}$ au bout d'une heure [04].

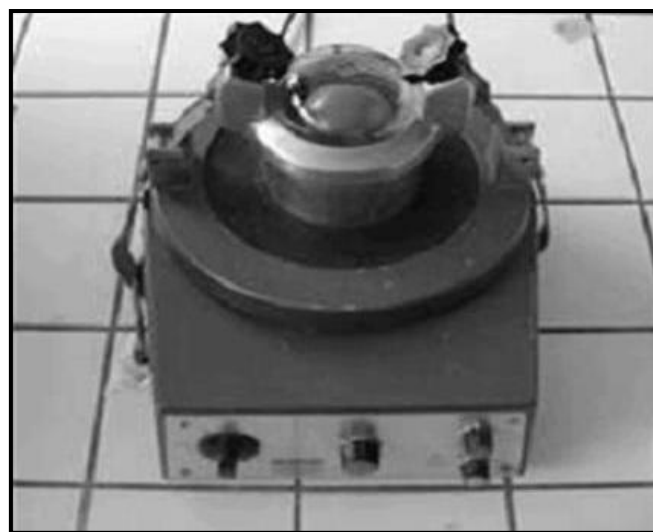


Figure II.03: Broyeur à boule vibrante

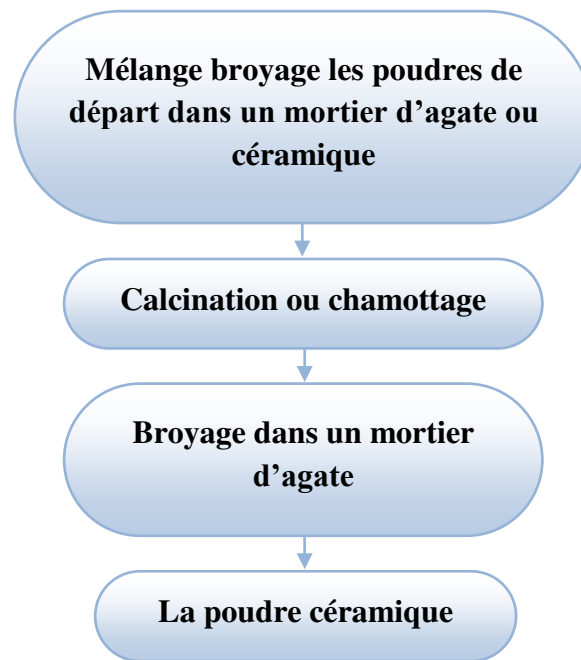


Figure II.04 : Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par calcination [19].

II.2.2.Voie solide par activation mécanique (broyage sec) :

La préparation de poudre de type PZT par les méthodes précédentes (par voie liquide ou par voie solide) nécessite l'étape de calcination, mais il y a une autre méthode appelée activation mécanique, dans cette technique l'opération de calcination est négligée et le produit est récupéré 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 comme PMN, PZN et PZT, c'est une nouvelle technique qui est apparue en 1999. Elle est formée de la même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, 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, ces derniers 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 par les phases intermédiaires : PbTiO_3 , PbZrO_3 .
- Le deuxième avantage est que la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue à des particules très fines [08].

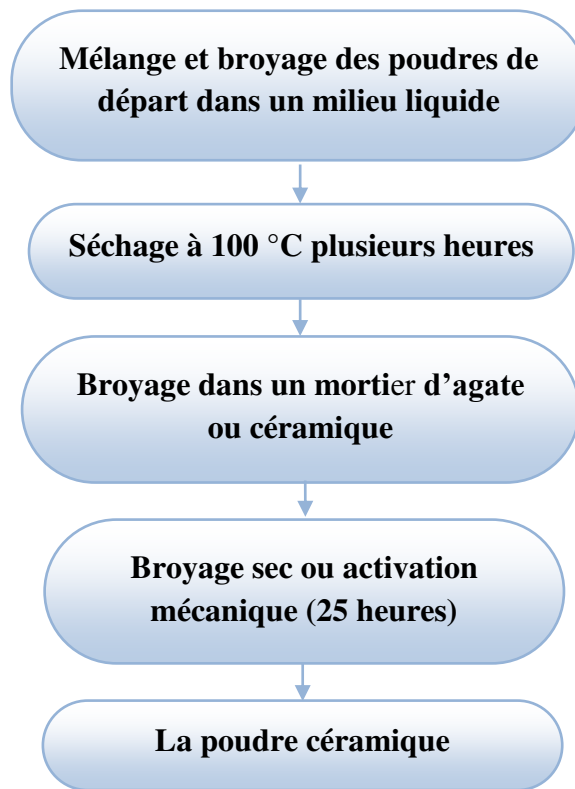


Figure II.05: Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par activation mécanique [19].

II.2.3. Mise en forme avant le frittage :

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe une méthode de mise en forme : le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique. Le pressage uniaxial (Figure II.06) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce [3].



Figure II.06: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles [8].

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur 1000 kg/cm^2 est la pression souvent retenue de la poudre du poids de 1g. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître.

Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités par l'application d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute à la poudre pressée des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage, pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains) et parfois pour faciliter le glissement des grains entre eux. Les échantillons prennent alors des formes d'une géométrie cylindrique: pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [3].

II.2.4.Frittage :

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [03].

Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle. Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique.

Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées [07].

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps

il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, en suite il y a densification et élimination des porosités inter granulaires. En fin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [18].

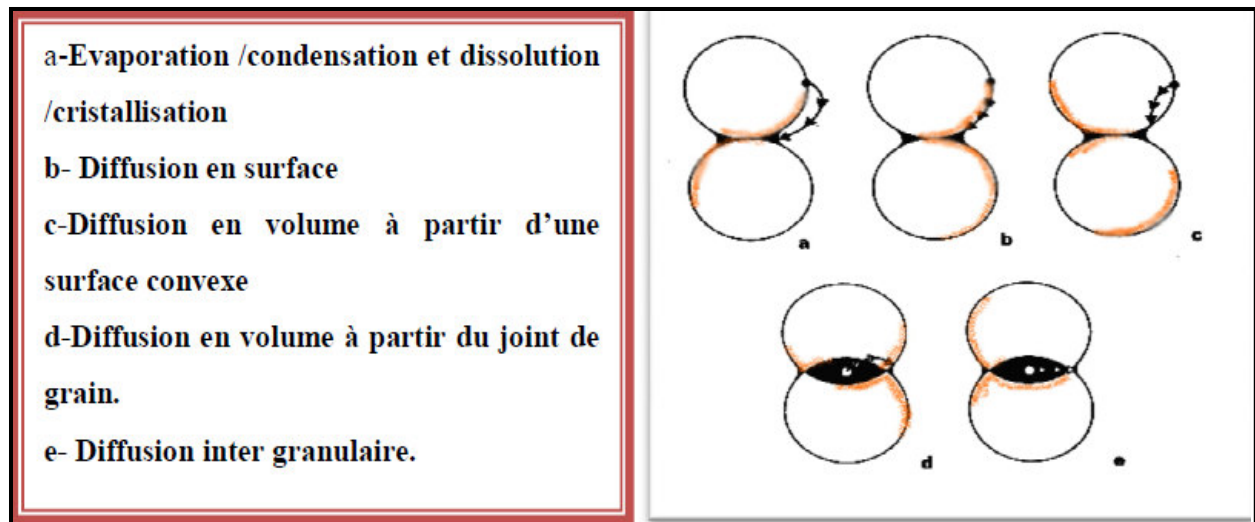


Figure II.07 : Les mécanismes de transfert de matières [18].

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO_3 est introduire à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en Al_2O_3 . On isole la tranche de PbZrO_3 de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO_3 . La poudre en Al_2O_3 qui entoure les échantillons à frités sert également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four. Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. La (Figure II.08) donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO .

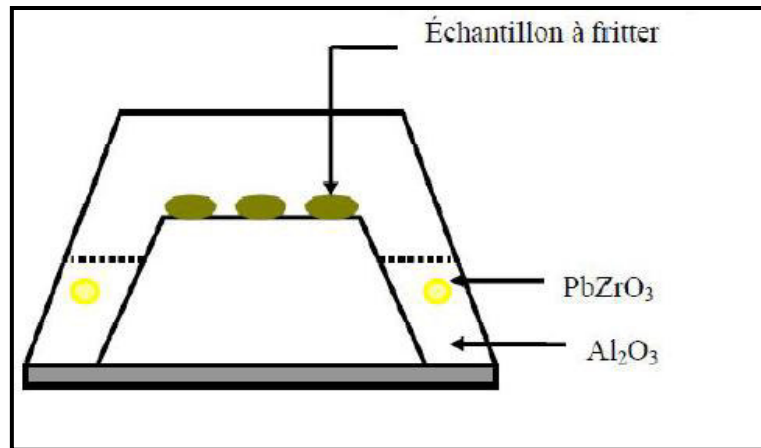


Figure II. 8 : Dispositif de frittage.

III.3. Quelques Caractérisations des échantillons :

III.3.1. Diffraction des rayons X

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

III.3.1.1. Diffractomètre à poudre :

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan; son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [03].

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

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

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

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance entre les plans inter réticulaire (hkl) du réseau cristallin [03].

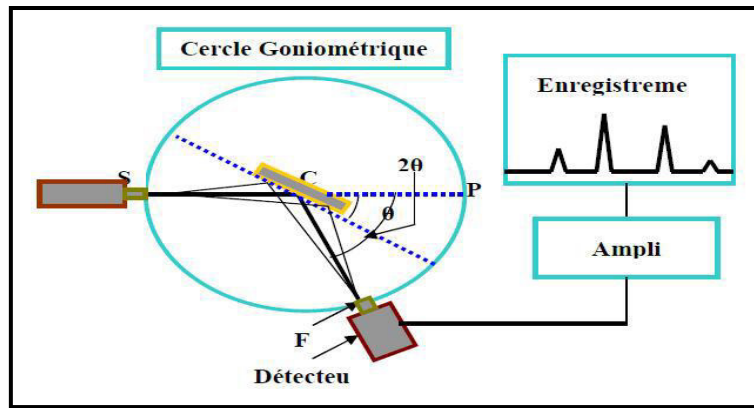


Figure II.09: Principe du diffractomètre à poudre [3].

II.3.1.2. Caractérisation structurale par DRX :

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus utilisée pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins. La technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions).

III.3.1.3. Spectres typiques de PZT (DRX)

La figure II.10 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 II.10.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (Figure II.10.b) [18].

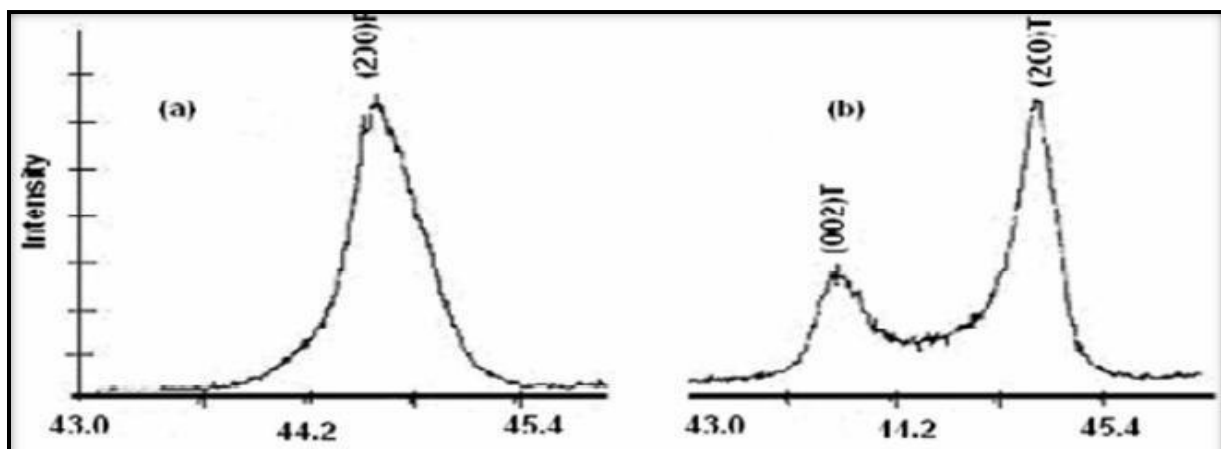


Figure II.10: Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T) [18].

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 II.11) [18].

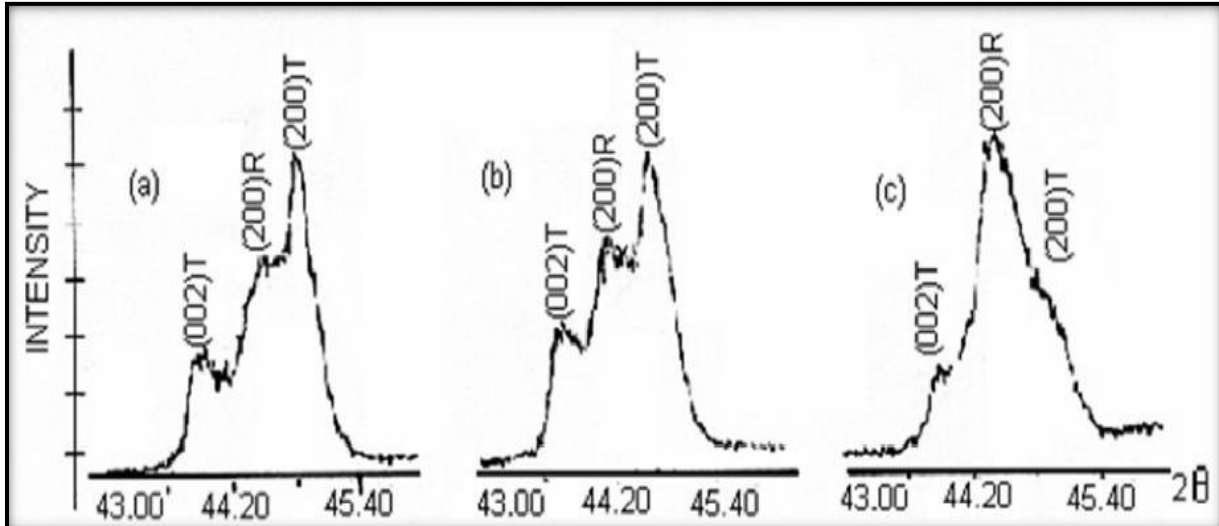


Figure II.11: Spectres typiques de DRX des phases Tétragonale + Rhombohédrique (T+R) [18].

II.3.2. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (Figure 12) [18].

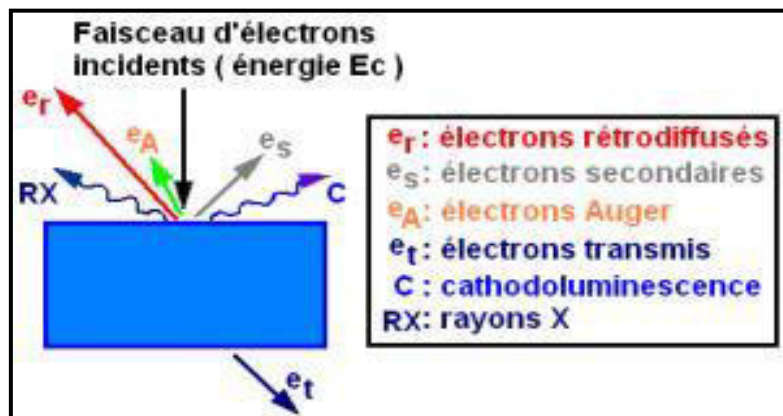


Figure II.12 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons [18].

De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [18].



Figure II.13 : Microscope électronique a balayage [08].

III. Étude expérimentale :

III.1.Introduction :

La synthèse des céramiques est passée par plusieurs étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties :

- Préparation des poudres.
- Calcination.
- Mise en forme.
- Frittage.

III.2.Choix de la méthode de préparation des échantillons :

On distingue communément deux voies d'élaboration des poudres de PZT :

La voie solide conventionnelle qui est utilisée industriellement et la voie liquide ou voie chimique (synthèse et caractérisation des poudres PZT) telle que le procédé sol gel la synthèse hydrothermale ou la co-précipitation. Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide dite méthode classique qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Les réactifs de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zircon (ZrO₂), l'oxyde de Lanthane (La₂O₃), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine (Sb₂O₃) et dioxyde de titane (TiO₂). Elle est facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Le procédé suivi pour élaborer les diverses compositions de cette étude est décrit par l'organigramme (Figure III.1) qui résume les différentes étapes [3].

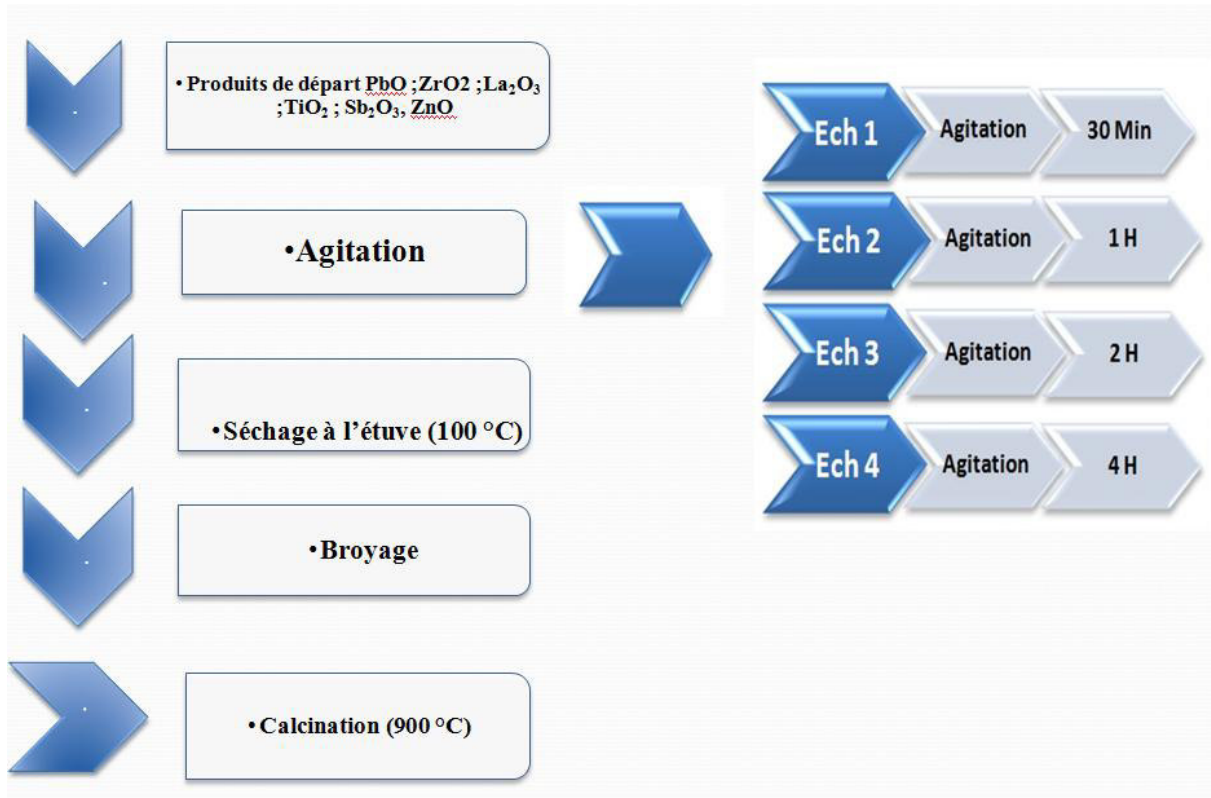


Figure III.1 : Principales étapes pour la synthèse de céramique PLZT

III.3. Produit de départ :

Notre solution solide céramique piézoélectrique de type PLZT est préparé à partir de mélange des produits des oxydes de base et des dopants.

III.3.1. Oxydes de base :

III.3.1.1 Oxyde de plomb : C'est une poudre rouge au jaune qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO et de PbO₂. Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique [04].



Figure III.2 : Monoxyde de plomb

III.3.1.2.Oxyde de zirconium : C'est une poudre blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$, et $c = 5,21 \text{ \AA}$, $\beta = 80,45^\circ$. Présente un point de fusion à 2677°C et un point d'ébullition à 3500°C [04].



Figure III.3 : Dioxyde de zirconium

III.3.1.3.Oxyde de lanthane : est La_2O_3 , un composé inorganique contenant l'élément des terres rares lanthane et de l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs [20].



Figure III.4 : Oxyde de lanthane

III.3.1.4.Dioxyde de titane : 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 TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a = 4.59 \text{ \AA}$ et $c = 2.96 \text{ \AA}$ [04].



Figure III.5 : Dioxyde de titane

III.3.2.Dopants :

III.3.2.1.Trioxyle 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 $656^\circ C$ [04].



Figure III.6 : Trioxyle de d'antimoine

III.3.2.2.Oxyde de zinc : Est un composé chimique de formule « ZnO ». Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques [21].



Figure III.7 : oxyde de zinc

Tableau III.1 Produits utilisés pour la synthèse.

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

III.4. Étapes d'élaboration de céramique PLZT :

III.4.1. Pesée et agitation :

À l'aide d'une balance à précision de quatre chiffres on a pesée des quantités des produits nécessaires pour faire la synthèse de la composé est mélangée à l'aide d'un agitateur en milieu alcoolique, les différentes périodes d'agitation faite comme suite :

- Echantillon 01 : Agitation pendant 30 minutes.
- Echantillon 02 : Agitation pendant une heure.
- Echantillon 03 : Agitation pendant deux heures.
- Echantillon 04 : Agitation pendant quatre heures.

III.4.2. Séchage à l'étuve :

Après l'agitation on va sécher le mélange dans une étuve à une température 100 °C jusqu'à l'évaporation de l'alcool. Donc le produit obtenu après l'opération de séchage est sous forme d'une poudre.

**Figure III.8** : Étuve

III.4.3. Broyage :

La poudre obtenue a été broyée à l'aide d'un mortier en verre pendant 6 heures. Le broyage permet d'obtenir d'une poudre très fine ce qui favorise la cinétique de la réaction [03].



Figure III.9 : Mortier et pilon de broyage

III.4.4. Calcination :

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage [08]. La calcination a été effectuée dans un four de la marque « Heraeus » où on a placé la poudre dans un creuset d'alumine. La température de calcination est de 900 °C.



Figure III.10 : Four pour faire le traitement thermique (calcination).

III.4.5. Caractérisation structurale par DRX :

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus utilisée pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins.

La technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions).



Figure III.11 : Schéma de DRX

III.4.6. Spectres typiques de DRX :

La figure III.12 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.13.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (Figure III.12.b) [03].

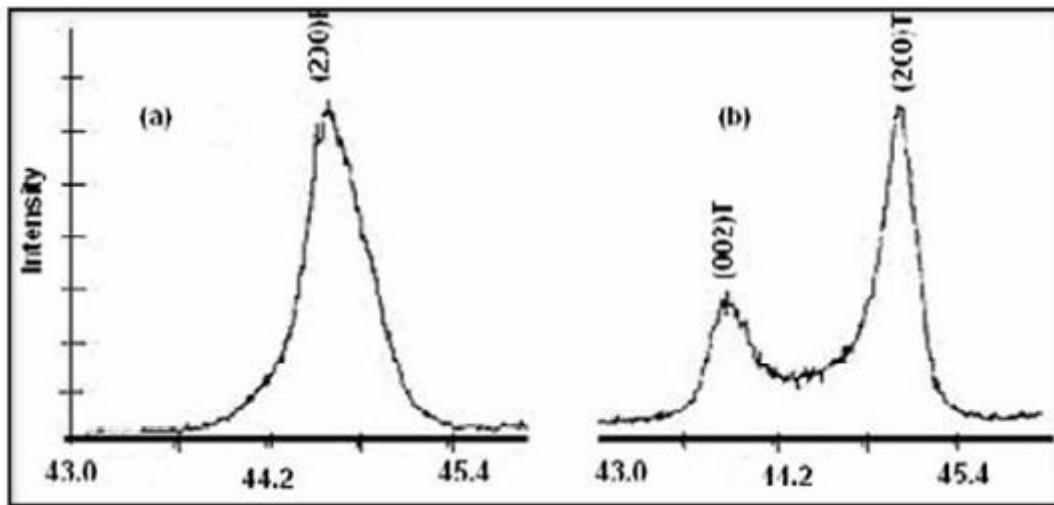


Figure III.12 : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T) [03]

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.13) [03].

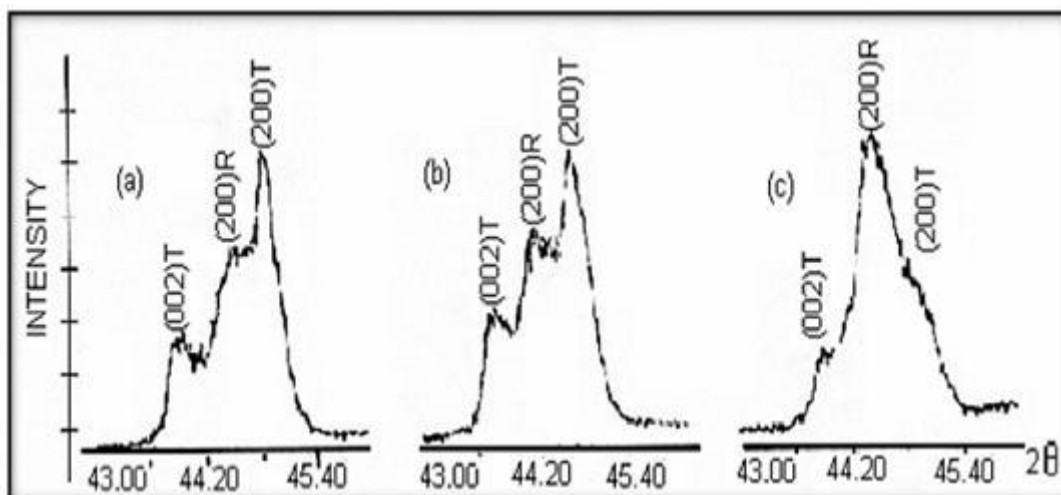


Figure III.13: Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R) [03].

Conclusion générale

Dans ce mémoire on a intéressé de synthétiser un matériau intelligent de type céramique fonctionnel à base de PZT. on a étudié l'effet du temps d'agitation dans un milieu alcoolique.

Notre travail expérimental comporte donc deux parties :

La première partie : est la préparation des échantillons par voie solide qui consiste à faire réagir les réactifs de départ sous forme des oxydes (PbO , ZrO_2 , La_2O_3 , ZnO , Sb_2O_3 et TiO_2). pour différents temps d'agitation en milieu alcoolique (30min, 1, 2, et 4heures).

La deuxième partie : la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X de nos échantillons.

Les résultats obtenus permettent de tirer la conclusion suivante :

- ✚ Les diffractogrammes des rayons X (DRX) montrent qu'on a réussi de préparer un matériau céramique fonctionnel à base de PZT
- ✚ Le temps d'agitation a un effet remarquable sur l'évolution des phases formées et aussi sur les paramètres cristallins de ce produit.