

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 :**

***Synthèse et caractérisation d'une céramique industrielle sans plomb***

Présenté par :

**Haddar Mohamed Chems Eddine**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr. Bouremel Cherifa**

**Encadreur : Dr. Sakri Adel**

**Examineur : Dr. Ghebghoub Fatima**

**Promotion Juin 2015**

## *Remerciement*

Je tiens en premier lieu à remercier *Allah* omnipotent omniprésent et omniscient, qui m'a donné la santé, le courage et la volonté pour arriver à bous de ce travail.

Je tiens à remercier *Dr. Adel Sakri* qui a accepté de m'encadrer, pour avoir brillamment dirigé cette étude et m'avoir fait partager son savoir faire et sa rigueur scientifique, ainsi que ses multiples compétences. Qu'il soit assuré de toute ma gratitude et de ma reconnaissance.

Je voudrais également remercier très sincèrement *Dr. Cherifa Bouremel* pour son soutien permanent et ses efforts et pour l'aide et les conseils. Ainsi qu'elle ma fait l'honneur de présider le jury.

Mes vifs remerciements vont également à *Dr. GHEBGHOUB Fatima* pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je ne peux manquer de remercier Mes amis et collègues au laboratoire *Kholladi Haider, Amara Chahrazed, Gadi Fatima zahra, Aoubid Selma* et *N'zaouat Hicham* pour leur aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Leur gentillesse, leurs grandes qualités humaines, et pour les beaux souvenirs.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ma famille et tous mes amis et ma profonde reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé pour finaliser ce travail.

## *Dédicace*

*Je dédie humblement comme preuve d'amour et de reconnaissance ce mémoire à tous ceux qui me sont chers :*

*À la mémoire de mon Père (رحمه الله)*

*À ma chère mère que dieu la garde*

*À mon frère et mes sœurs très chers : Abdou et sa femme  
Selsabil , Wafa, Fella*

*À toute ma famille*

*À mes meilleurs amis : Okba, Salah, Yazid, Abir, Ahlem*

*À tous mes amis*

*À toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la  
réalisation de ce travail*

## Résumé

La méthode de synthèse classique ou par voie solide est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. Cette méthode est facile à mettre en œuvre et peu coûteuse de côté appareillage. Une poudre de titanate de baryum  $BaTiO_3$  a pu être synthétisée par cette méthode, les matières de bases utilisées sont le carbonate de baryum ( $BaCO_3$ ) et le dioxyde de titanate ( $TiO_2$ ) à l'état solide. Un traitement thermique à une température de  $800^\circ C$  est appliqué sur cet échantillon. La caractérisation structurale de l'échantillon a été faite à l'aide d'un diffractomètre des rayons X DRX. Les résultats obtenus montrent que le produit synthétisé est le titanate de baryum  $BaTiO_3$  de nature cristalline et de structure cubique avec un groupe d'espace Pm-3m et paramètre de maille  $a = 4.0692 \text{ \AA}$

**Mots clés :** synthèse,  $BaTiO_3$ , méthode classique, caractérisation structurale, DRX

## المخلص:

تستعمل الطريقة الكلاسيكية للتركيب بكثرة في المصانع والمخابر وذلك لأنها سهلة التنفيذ ولا تتطلب معدات باهظة الثمن. في دراستنا قمنا باصطناع مسحوق تيتانات الباريوم  $BaTiO_3$ ؛ المواد الأساسية المستعملة هي كربونات الباريوم ( $BaCO_3$ ) و ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) في الحالة الصلبة. قمنا بوضع العينة تحت درجة حرارة  $800^\circ C$  مئوية. لدراسة الخصائص البنوية قمنا باستعمال تقنية الأشعة السينية؛ حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن المنتج المتحصل عليه هو مسحوق تيتانات الباريوم ذو طبيعة بلورية وبنية مكعبة بطول ضلع  $a = 4.0692 \text{ \AA}$

**الكلمات المفتاحية:** تيتانات الباريوم  $BaTiO_3$ ؛ الخصائص البنوية؛ الطريقة الكلاسيكية؛ الأشعة السينية.

---

## Sommaire

<b>Remerciement</b> .....	i
<b>Dédicace</b> .....	ii
<b>Résumé</b> .....	iii
<b>Sommaire</b> .....	iv
<b>Liste des figures</b> .....	vii
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références</b> .....	3

### *Chapitre I : Généralité sur les matériaux piézoélectriques sans plomb*

I.1. Introduction .....	4
I.2. Définitions des matériaux piézoélectriques.....	4
I.3. Matériaux pyroélectriques.....	6
I.4. Matériaux ferroélectriques.....	7
I.5. Coefficients de la piézoélectricité.....	8
I.5.1. Coefficient de couplage.....	8
I.5.2. Coefficient de charge piézoélectrique ( $d_{mn}$ ).....	8
I.5.3. Coefficient de tension $g_{mn}$ .....	8
I.6. Structure Pérovskite.....	9
I.7. Grandes familles des matériaux piézoélectriques sans plomb.....	10
I.7.1. $BaTiO_3$ et ses dérivés.....	10
I.7.2. Famille des niobates alcalins (Na/K/Li) $NbO_3$ et ses dérivés.....	11
I.7.3. Structure de type phases d'Aurivillius.....	12
I.7.4. Multiferroïque intrinsèque : $BiFeO_3$ .....	14
I.7.5. Composés $(Bi,Na/K)TiO_3$ .....	15
I.8. Applications des piézoélectriques .....	15

### *Chapitre II : Synthèse et caractérisation de céramiques industrielles*

II.1. Introduction.....	19
-------------------------	----

---

II.2. Synthèse de céramiques par voie solide.....	19
II.2.1. Voie solide par calcination.....	19
II.2.1.1. Matières premières.....	20
II.2.1.2. Mélange et broyage.....	20
II.2.1.3. Chamottage ou calcination.....	20
II.2.1.4. Broyage de chamotte.....	21
II.2.1.5. Mise en forme et frittage.....	21
II.2.2. Voie solide par activation mécanique (broyage sec).....	24
II.2.3. Avantages et inconvénients de la synthèse par voie solide.....	25
II.3. Synthèse par voie liquide.....	26
II.3.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	26
II.3.2. Synthèse par « spray drying » et par « freeze drying ».....	29
II.3.3. Synthèse par « spray pyrolysis » .....	29
II.3.4. Méthode des sels fondus .....	29
II.3.5. Méthode sol –gel.....	30
II.4. Méthodes de caractérisations structurales.....	31
II.4.1. Diffraction des rayons X.....	31
II.4.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	32
II.4.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	34

### ***Chapitre III : Partie expérimentale et résultats***

III.1. Introduction.....	36
III.2. Préparation de l'échantillon.....	36
III.2.1. Choix de matières premières.....	36
III.2.2. Choix de méthode de préparation.....	37
III.3. Technique de caractérisation.....	42
III.1. Diffraction des rayons X.....	42
III.4. Résultats et discussion.....	43

---

**Conclusion générale.....47**

**Références.....48**

*Liste des figures*

- Figure I.1:** schématisation des effets piézoélectriques.
- Figure I.2 :** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.
- Figure I.3 :** Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques.
- Figure I.4:** Cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique : polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E.  $P_r$  est la polarisation rémanente et  $E_c$  le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation spontanée
- Figure I.5:** La structure Pérovskite  $ABO_3$ .
- Figure I.6:** Transitions de phase dans le titanate de baryum  $BaTiO_3$ .
- Figure I.7:** Diagramme de phase du système  $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ .
- Figure I.8:** Représentation à température ambiante des structures de : (a)  $SrBi_2Ta_2O_9$  (SBT) et (b) Une demi maille pseudo-tétraгонаle de  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . A dénote les couches pérovskites  $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$ , C les couches  $(Bi_2O_2)^{2+}$  et B une maille élémentaire de l'hypothétique structure pérovskite  $BiTiO_3$ .
- Figure I.9:** Briquet piézoélectrique.
- Figure I.10:** T-shirt "Sound Charge".
- Figure I.11 :** Chaussures avec élément piézoélectrique.
- Figure II.1:** Principales étapes de fabrication d'une céramique.
- Figure II.2:** mortier en agate.
- Figure II.3 :** Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.
- Figure II.4 :** Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage.
- Figure II.5:** Organigramme pour l'élaboration par calcination de poudre céramique.
- Figure II.6 :** Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale.
- Figure II.7 :** Procédure de la voie hydrothermale
- Figure II.8 :** Etapes de la voie de synthèse sol – gel.
- Figure II.9 :** Principe de diffractomètre à poudre.
- Figure II.10:** Diverses émissions d'un échantillon en réponse a une excitation par un faisceau d'électrons.
- Figure II.11 :** Schéma du MEB.
- Figure II.12:** Principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge.
- Figure III.1 :** Poudre de  $BaCO_3$
- Figure III.2 :** Poudre de  $TiO_2$

**Figure III.3 :** Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons.

**Figure III.4 :** Balance électronique

**Figure III.5 :** Etuve pour séchage

**Figure III.6 :** Mortier à verre

**Figure III.7 :** Four de la marque Heraeus

**Figure III.8 :** Presse "Specac"

**Figure III.9:** Diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE.

**Figure III.10:** Diffractogramme DRX d'échantillon calciné

**Figure III.11 :** Diffractogramme de référence de BaTiO<sub>3</sub>

# *Introduction générale*

## ***Introduction générale***

Nous avons été habitués aux matériaux traditionnels (bois cuir, laine...) et connu la révolution des matières plastiques et des composites. Voici celle des matériaux intelligents capables de changer de forme, de couleur ou de conductivité en fonction de leur environnement. Les alliages à mémoire de forme, les matériaux piézo-électriques, magnétostrictifs ou électro rhéologiques connaissent déjà de nombreuses applications. Des exemples en sont donnés dans le domaine de l'aérospatiale, de l'automobile, de la médecine, de la robotique ou du bâtiment [1].

L'effet piézoélectrique est connu depuis de nombreuses années. Le phénomène de piézoélectricité a été découvert par les frères Pierre et Jaque Curie en 1880 sur le quartz et il s'appelle L'effet piézoélectrique direct, L'effet inverse fut énoncé théoriquement par Lippman en 1881 et vérifié expérimentalement dans la même année par les frères Curie. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores [2,3-7]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ). Dans les années 1950-1960 la découverte de nouvelles céramiques qui donna un deuxième souffle à la piézoélectricité, c'est la solution solide de zirconate titanate de plomb (PZT) de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . Ce matériau permet de réaliser un saut important dans le monde de la technologie puisque ils ont d'excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques [2].

Les céramiques piézoélectriques les plus utilisées sont à base de plomb, tel que les solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) qui constituent les matériaux de références en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. En revanche, l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) est volatil et nuisible à la santé humaine et à l'environnement. De plus sa volatilisation pendant le frittage conduit à la détérioration des propriétés diélectriques finales des matériaux.

Par conséquent, et pour des raisons à la fois de santé humaine et d'environnement les matériaux ferroélectriques exempts de plomb ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche durant ces vingt dernières années. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ [8].

Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  est un matériau de choix de la famille des pérovskites ferroélectriques. Ce composé est utilisé depuis longtemps dans de nombreux secteurs industriels. L'un d'entre eux, en plein essor, est celui des Condensateurs Céramiques Multicouches MLCCs (Multilayer Ceramic Capacitors). Une application intéressante et très actuelle de  $\text{BaTiO}_3$  concerne la réalisation de mémoires d'ordinateurs FRAMs (Ferroelectric Random Access Memories). La fabrication de thermistors, la détection des gaz polluants comme  $\text{CO}$  constituent aussi des applications de  $\text{BaTiO}_3$ . Cependant, les condensateurs multicouches occupent depuis longtemps la première place dans les applications de  $\text{BaTiO}_3$  [9].

Le but essentiel de cette étude est de synthétiser d'un matériau intelligent de type céramique industriel sans plomb Titanate de Baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ). Les échantillons ont été élaborés par voie solide à température de calcination ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pour la caractérisation structurale on a fait une analyse de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX).

Le présent travail est composé de trois chapitres:

- Dans le chapitre I, nous présenterons un aperçu général relatif aux matériaux piézoélectriques. Ensuite, nous donnerons quelques notions de base relatives à la piézoélectricité, tels que les différents coefficients. Puis, nous passerons à la structure pérovskite et les conditions de sa stabilité. En suite, on cite les grandes familles de matériaux piézoélectriques sans plomb. Enfin, on termine avec quelques applications des matériaux piézoélectriques.
- Dans le chapitre II, il sera à propos tous d'abord les méthodes de synthèse des échantillons en céramiques, soit par voie solide ou par voie liquide (chimique). Après on passera aux différents techniques de caractérisation structurale tels que diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (IR).
- Le troisième chapitre présentera les techniques expérimentales pour l'élaboration d'échantillon en céramique, il consiste de ces trois étapes :
  1. Synthèse de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$
  2. Caractérisation structurale par DRX
  3. Résultat et discussion

Enfin, une conclusion générale résume tout l'essentiel de notre travail.

---

## Références

- [1]: En ligne disponible sur le site :  
[https://www.canalu.tv/video/universite\\_de\\_tous\\_les\\_savoirs/les\\_materiaux\\_intelligents.1130](https://www.canalu.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/les_materiaux_intelligents.1130) ; (11/05/2015)
- [2]: **A.SAKRI**; «  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques »; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie ; (2015).
- [3]: **A. Aydi** ; « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M =Ba,Ca) » ; thèse de doctorat ; Université Bordeaux 1, France ; (2005).
- [4]: **F. Giraud** ; « Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive » ; thèse de doctorat ; université Lille 1, France (2002).
- [5]: **M. Bullo** ; « Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde » ; thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, suisse (2005).
- [6]: **W. S.Oates**; « Fracture of ferroelectric materials» ; thèse de doctorat Ph.d., the academic faculty, Georgia institute of technology, Atlanta, USA (2004).
- [7]: **E. Boucher** ; « Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique » ; thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (2002).
- [8]: **M. Saidi** ; « L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  synthétisée par technique Sol-Gel » ; mémoire de magister ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie ; (2012).
- [9]: **M.Miyar** ; « Etude du système chimique  $\text{BaTiO}_3\text{-SrF}_2\text{-LiF}$  : Synthèse et caractérisations » ; Mémoire de magister ; Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene Alger, Algérie ; (2005).

*Chapitre I :*  
*Généralité sur les*  
*matériaux*  
*piézoélectriques sans*  
*plomb*

## I. Généralité sur les matériaux piézoélectriques sans plomb

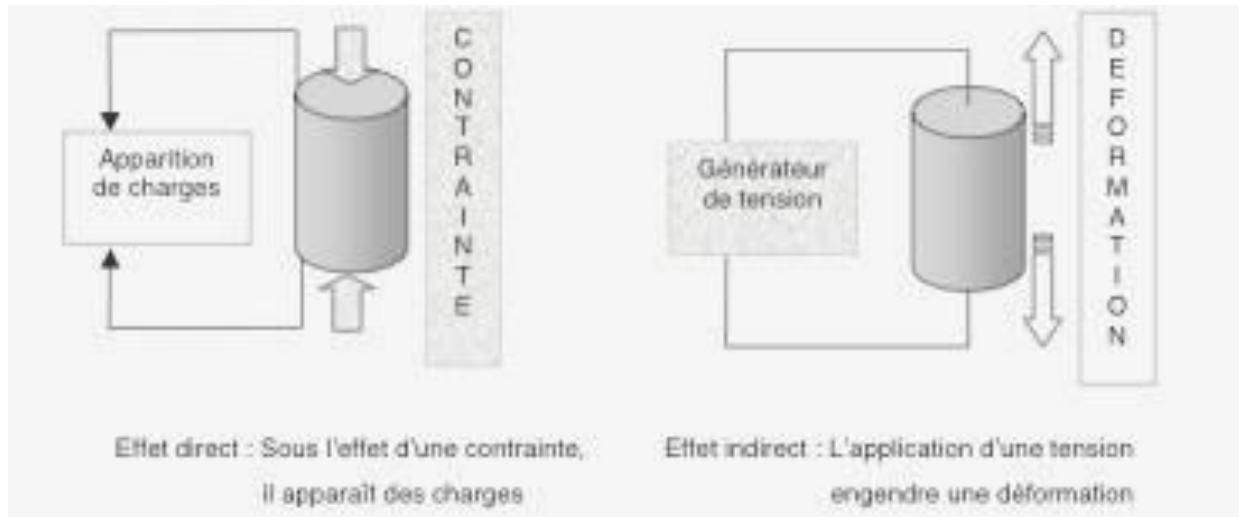
### I.1. Introduction

Les matériaux piézo-, ferroélectriques les plus utilisés sont des matériaux à base de plomb, avec en particulier la famille phare des PZT. Ces dernières années, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été mises en place dans le but de limiter les substances toxiques [1,2]. Parmi les éléments visés figurent notamment les métaux lourds (Pb, Cd, Hg, CrVI), tel que le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer [1,3]. Ces mesures sont complétées par des réglementations sur la récupération et le recyclage du matériel en fin de vie [1,4]. Dans l'Union Européenne, c'est la directive RoHS qui impose des restrictions sur l'usage des matériaux contenant du plomb. Bien que cette directive soit entrée en vigueur le 1er juillet 2006, on peut estimer que quatre ans plus tard, 90% des "produits" concernés ne sont toujours pas totalement conformes.

Même si les céramiques piézo-, ferroélectriques sont exclues du champ d'application de la directive, le développement de matériaux sans plomb constitue un axe majeur de la recherche sur les piézoélectriques. Ces recherches ont ainsi amené à revisiter et modifier certains matériaux piézoélectriques tels que  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , etc. [1].

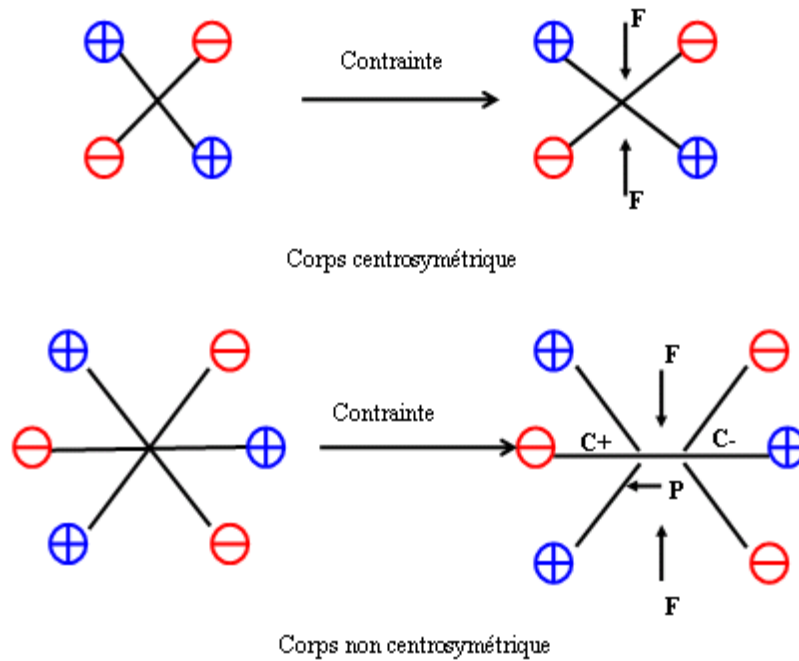
### I.2. Définition des matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont les matériaux qui possèdent la propriété de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). Ces caractéristiques particulières en font des matériaux de choix pour la réalisation d'actionneurs, de capteurs, de moteurs, de transducteurs ou de transformateurs. Cet ouvrage propose un exposé synthétique, clair et cohérent de l'ensemble des bases théoriques essentielles à la modélisation et la caractérisation de ces matériaux ainsi qu'à la compréhension du fonctionnement des éléments piézoélectriques et que des modes de vibration des éléments piézoélectriques. Les conditions d'établissement des divers modèles simplifiés ou complets sont décrites en détail et les limites de validité des modèles utilisés sont clairement établies. Des exemples pratiques illustrent le fonctionnement des divers types de capteurs, de transducteurs ou de moteurs piézoélectriques [5].



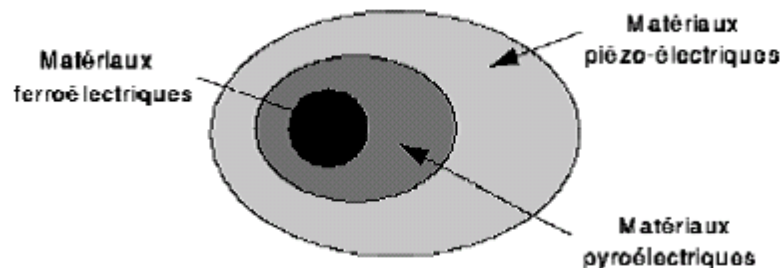
**Figure I.1:** schématisation des effets piézoélectriques [6].

A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (Figure I.2) [7].



**Figure I.2 :** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité [7].

La figure I.3 résume la hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques. Parmi ces matériaux on trouve deux sous-classe formée par les matériaux pyroélectriques et ferroélectriques [7].



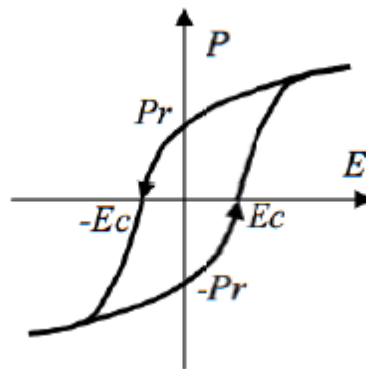
**Figure I.3 :** Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques [7].

### I.3. Matériaux pyroélectriques

Certains cristaux piézoélectriques possèdent une polarisation électrique même en l'absence contrainte ou de champ électrique extérieur : ils sont dits pyroélectriques, leur moment dipolaire permanent (ou polarisation spontanée) dépend de la température [8].

## I.4. Matériaux ferroélectriques

La direction de polarisation spontanée de certains cristaux pyroélectriques peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. Leur polarisation n'est pas une fonction linéaire du champ électrique appliqué et une polarisation spontanée subsiste même en l'absence de champ. Leur polarisation décrit une hystérèse en fonction du champ électrique appliqué (Figure I.4). Par analogie avec le comportement des ferromagnétiques sous champ magnétique, Muller leur donna le nom de ferroélectrique en 1935 [8].



**Figure I.4:** Cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique : polarisation  $P$  en fonction du champ électrique appliqué  $E$ .  $P_r$  est la polarisation rémanente et  $E_c$  le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation spontanée [8].

### ❖ Température de Curie

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie ( $T_C$ ), et la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [7, 9,10].

La température et la constante diélectrique dans plusieurs matériaux ferroélectriques au dessus de point de Curie sont gouvernées par la loi de Curie - Weiss :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)}$$

Où :

$\varepsilon$  : la permittivité diélectrique du matériau.

$\varepsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide.

$C$  : la constante de Curie.

$T_0$  : est la température de Curie - Weiss.

La température de Curie – Weiss est souvent différente du point de Curie  $T_C$  (température pour laquelle  $\varepsilon$  est maximale). Pour les transitions de premier ordre,  $T_0 < T_C$  alors que pour des transitions de second ordre,  $T_0 = T_C$  [7,11].

## I.5. Coefficients de la piézoélectricité

### I.5.1. Coefficients de couplage

Le coefficient de couplage est une caractéristique importante d'une céramique, il renseigne sur son aptitude à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

Il est défini par :

$$K^2 = \frac{\text{Energie transformée}}{\text{Energie apportée}}$$

Ce coefficient varie suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration provoqué [12].

### I.5.2. Coefficient de charge piézoélectrique ( $d_{mn}$ )

C'est une constante qui traduit la proportionnalité entre la charge produite par une force ou la déformation produite par un potentiel donné [12].

➤ Effet direct :

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \text{ (C/N) [7]}$$

➤ Effet inverse :

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \text{ (m/V) [7]}$$

### I.5.3. Coefficient de tension $g_{mn}$

Une constante traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ produit par une densité de charge donnée [12].

➤ Effet directe :

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \text{ (V.m/N) [7]}$$

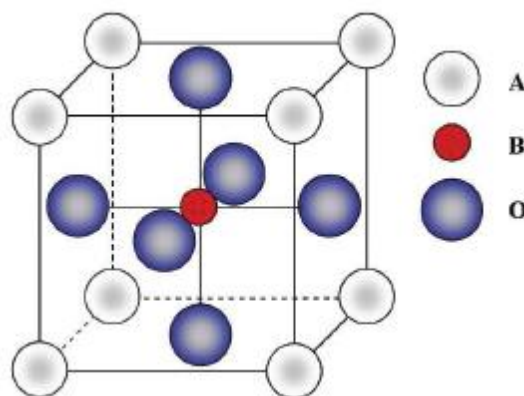
➤ Effet inverse :

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \text{ (m}^2/\text{C)} [7]$$

## I.6. Structure Pérovskite

L'origine de l'effet piézoélectrique réside dans la structure et la symétrie cristallines des matériaux. En effet, pour qu'un cristal soit piézoélectrique, il doit être non centrosymétrique c'est à dire que les barycentres des charges positives et négatives doivent être différents dans la maille.

La plupart des matériaux ferroélectriques tels que le Titanate de Baryum (BT), le Titanate de Plomb (PT), Le zircono-titanate de Plomb (PZT), le Lanthano-zircono-titanate de Plomb (PLZT) et le Niobate de Potassium (KN) ont une structure de type pérovskite. La pérovskite est le nom de la structure minérale du Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ). Sa plus simple structure est cubique et c'est la forme structurale à haute température pour de nombreux oxydes de type  $\text{ABO}_3$ . La structure cubique simple ( groupe d'espace de symétrie  $\text{Pm}3\text{m}$ ) est un arrangement en trois dimensions d'octaèdres d'oxygènes ( $\text{BO}_6$ ) avec les cations de grandes charges ( B:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ , etc.) situé au milieu de l'octaèdre, et les cations de petites charges ( A:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , etc.) entre les octaèdres. La plupart des ferroélectriques de types pérovskite ont la formule  $\text{A}^{+2}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$  ou  $\text{A}^{+}\text{B}^{5+}\text{O}_3^{2-}$  [13].



**Figure I.5:** La structure Pérovskite  $\text{ABO}_3$  [14].

La stabilité de la structure dépend de deux facteurs :

- **Ionicité des liaisons anions-cations :**

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés [15].

- **Le facteur de tolérance "t" introduit par V. M. Goldschmidt [14,16] :**

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

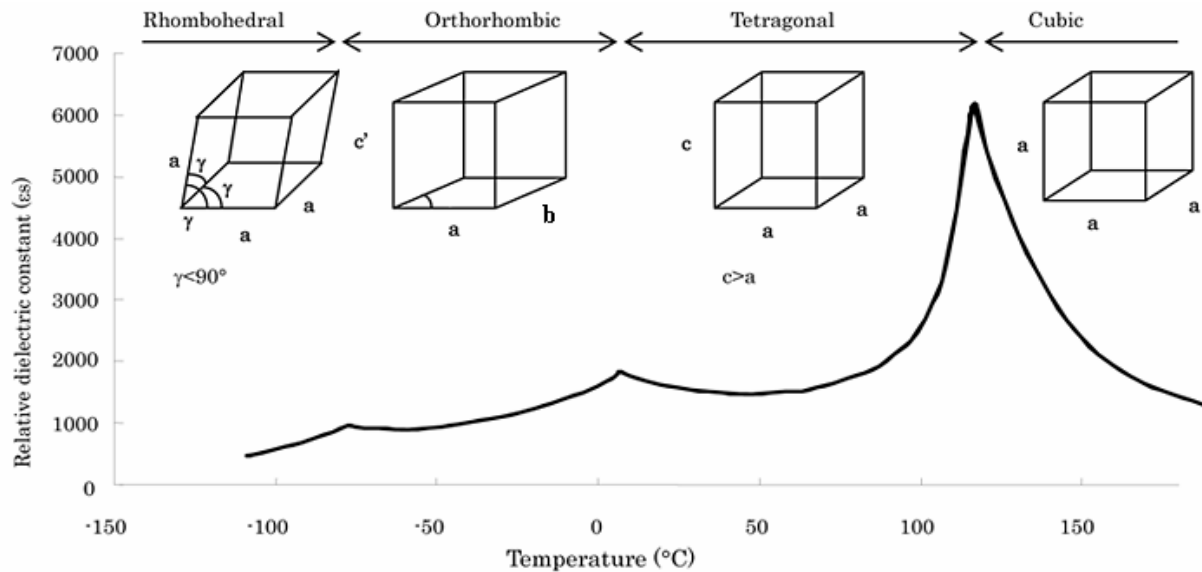
Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques de A, B et O. Pour que la structure obtenue soit stable, il faut que le facteur « t » soit compris entre 0,88 et 1,09 [14].

## I.7. Grandes familles des matériaux piézoélectriques sans plomb

### I.7.1. BaTiO<sub>3</sub> et ses dérivés

Historiquement, BaTiO<sub>3</sub> fut le premier oxyde ferroélectrique utilisé dans les applications de type sonar en raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques ( $d_{33} = 190$  pC/N et  $k_{33} = 0,5$ ). Il est ferroélectrique à température ambiante et possède une structure de symétrie tétragonale ( $P4mm$ ,  $a = b = 3,98$  Å et  $c = 4,01$  Å).

Cependant, ses principales limitations résident dans sa faible température de Curie ( $T_C = 120^\circ\text{C}$ ), son faible coefficient de couplage électromécanique ( $k_p = 0,35$  contre 0,65 pour PZT) et dans l'existence de 3 transitions de phases, dont l'une se situant près de la température ambiante (Figure I.6). C'est donc sous forme de solutions solides que ce composé connaît de nombreuses applications, en particulier sous forme de condensateurs multicouches où le paramètre intéressant n'est pas la ferroélectricité, mais la forte valeur de son constant diélectrique. Ainsi, afin de moduler sa température de Curie et sa permittivité, BaTiO<sub>3</sub> est mis sous forme de solutions solides [1,17] ; la plus connue étant Ba<sub>x</sub>Sr<sub>x-1</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) où il est possible d'ajuster la température de Curie et la permittivité en fonction du rapport Ba/Sr [1,18].



**Figure I.6:** Transitions de phase dans le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> [1].

### I.7.2. Famille des niobates alcalins (Na/K/Li) NbO<sub>3</sub> et ses dérivés

Les niobates alcalins possèdent une formule générale de type ANbO<sub>3</sub> (où A = Na, K, Li). La solution solide (1-x)KNbO<sub>3</sub>-xNaNbO<sub>3</sub> résulte de la combinaison d'une phase ferroélectrique KNbO<sub>3</sub> (KN) et d'une phase anti-ferroélectrique NaNbO<sub>3</sub> (NN). Elle présente une zone de transformation morphotropique (MPB) pour  $x \sim 0,50$  [1,19] (Figure I.7). Ses caractéristiques sont les suivantes : T<sub>c</sub> ~ 420°C, Pr ~ 33 μC/cm<sup>2</sup>, d<sub>33</sub> ~ 160 pC/N et k<sub>P</sub> ~ 0,45.

Saito [1,20] a proposé un composé original aux propriétés piézoélectriques sans précédent. Il s'agit d'une solution solide à base de Na<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> (KNN), LiNbO<sub>3</sub>(LN), LiTaO<sub>3</sub>(LT) et LiSbO<sub>3</sub> (LS) : (K<sub>0,44</sub>Na<sub>0,52</sub>Li<sub>0,04</sub>)(Nb<sub>0,86</sub>Ta<sub>0,10</sub>Sb<sub>0,04</sub>)O<sub>3</sub>, où dans ce cas, d<sub>33</sub> > 300 pC/N et T<sub>c</sub> ~ 250°C.

Une autre composition a également été proposée au sein de la solution solide (1-x)(K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)(Nb<sub>0,925</sub>Ta<sub>0,075</sub>)O<sub>3</sub>-xLiSbO<sub>3</sub> [1,21]. Pour  $x = 0,035$ , les propriétés piézoélectriques (d<sub>33</sub> = 244 pC N<sup>-1</sup>, k<sub>P</sub> = 51% et k<sub>t</sub> = 46%) et ferroélectriques (P<sub>r</sub> = 20,1 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub> = 1,37 kV/mm et T<sub>c</sub> = 354°C) ont été reportées.

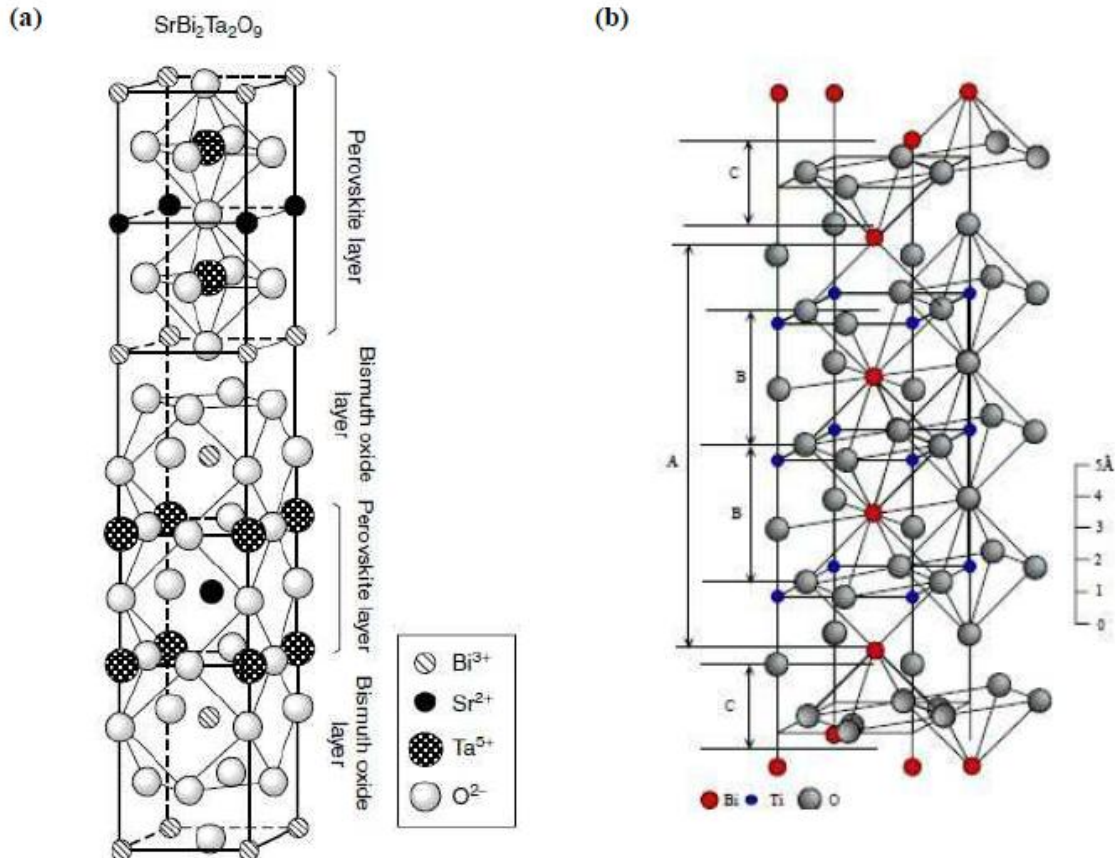
Ces divers systèmes présentent néanmoins quelques inconvénients :

- Tout d'abord, la maîtrise de la stœchiométrie en alcalins est difficile en raison de la proximité entre la température de frittage (1100°C) et les températures de stabilité de KNbO<sub>3</sub> (1040°C) et de NaNbO<sub>3</sub> (1140°C). De plus, de légers changements



un cation mono-, di- ou trivalent ( $A = \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ) tandis que B est un cation de valence 4, 5 ou 6 ( $B = \text{Ti}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$ ).

Les phases d'Aurivillius les plus connues sont le titanate de bismuth  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO) où  $m = 3$ , et  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT), où  $m = 2$ . La Figure I.8 présente les structures de SBT (maille orthorhombique,  $A21am$ ) et BTO (maille monoclinique,  $B1a1$ ).



**Figure I.8:** Représentation à température ambiante des structures de : (a)  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) [1,28] et (b) Une demi maille pseudo-tétraogonale de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . A dénote les couches pérovskites ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )<sup>2-</sup>, C les couches ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> et B une maille élémentaire de l'hypothétique structure pérovskite  $\text{BiTiO}_3$  [1,29].

En raison de leur structure en "couches", les propriétés de ces matériaux présentent un fort degré d'anisotropie. En effet, la polarisation  $P_s$  est dans le plan  $ab$  [1,24,25].

Ces ferroélectriques à feuillets d'oxyde de Bi ont connu un intérêt considérable au milieu des années 90, où Paz de Araujo *et al.* [1,26,27] ont montré que les condensateurs à base de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{SrBi}_4\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  ne sont pas sujets à la fatigue même après 1012 cycles, présentent de bonnes propriétés de rétention, de fortes températures de Curie,

un faible champ coercitif et de faibles courants de fuite, même dans le cas de films dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm.

Ces matériaux fatiguent peu en raison de leur structure intrinsèque en couches d'oxyde de Bi. La position de ces couches "chargées" dans le réseau permet alors une autorégulation pour compenser les charges d'espace [1,30]. La résistance à la fatigue de BTO peut être améliorée en substituant les Bi près de l'octaèdre Ti-O avec des éléments comme La ou Nd.

On obtient alors les composés :  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) et  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BNT).

Ces phases d'Aurivillius présentent néanmoins quelques inconvénients : de faibles valeurs de polarisation rémanente ( $P_r \approx 4 - 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et de coefficients piézoélectriques ( $d_{ij} \approx 5 - 10 \text{ pC}/\text{N}$ ) tandis que les faibles champs coercitifs ( $E_c \approx 60 \text{ kV}/\text{cm}$ ) augmentent beaucoup dans le cas de champs excitateurs à haute fréquence (MHz). Enfin, la synthèse des couches nécessite une température de cristallisation relativement élevée ( $> 700^\circ\text{C}$  contre  $500 - 600^\circ\text{C}$  dans le cas de la plupart des oxydes ferroélectriques) [1].

#### I.7.4. Multiferroïque intrinsèque $\text{BiFeO}_3$

Le ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  (BF) est le modèle de base des multiferroïques en raison de la coexistence d'un ordre ferroélectrique ( $T_c = 810^\circ\text{C}$ ) et antiferromagnétique (température de Néel :  $T_N = 370^\circ\text{C}$ ) et de la relative simplicité de sa formule chimique.

À température ambiante, BF est de symétrie rhomboédrique ( $a_P = 3,965 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_P = 89,3 - 89,4^\circ$ , groupe d'espace  $R3c$ ) [1,31]. L'une de ses caractéristiques est que c'est l'un des seuls matériaux qui soit à la fois magnétique et ferroélectrique avec une forte polarisation électrique à 300 K [1,32].

Ce matériau est principalement étudié sous forme de couches minces pour lesquelles le choix d'un substrat judicieux permet de moduler la structure et les propriétés ferroélectriques par un effet de contrainte. En effet, Wang *et al* notent une amélioration de la polarisation rémanente d'un ordre de grandeur dans le cas de films minces contraints de BF [1,33], la structure n'étant alors plus rhomboédrique, mais monoclinique.

Très récemment, une manifestation pour le moins surprenante de l'influence de la contrainte sur le film a été reportée dans le cas de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$ . En effet, Zeches *et al* [1,34] ont mis en évidence la formation d'une MPB entre deux phases de structure différente (T+R) sous l'effet de contraintes. L'intérêt, outre que les propriétés soient améliorées dans la MPB, réside dans la possibilité de créer une MPB, non pas par une substitution chimique (solution solide), mais en jouant sur l'état de contraintes du film [1].

### I.7.5. Composés (Bi,Na/K)TiO<sub>3</sub>

Les céramiques de (Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub> appelées BNT sont très difficiles à polariser du fait de leurs très forts champs coercitifs et de leur conductivité non négligeable mais ces céramiques ont des propriétés piézoélectriques intéressantes par rapport à d'autres familles de sans plomb ( $d_{33} = 125$  pC/N,  $k_{33} = 40\%$ ,  $k_p = 15\%$ ,  $kt = 58\%$  et  $\epsilon_r = 500$  [14,35]). Un autre inconvénient non négligeable du bismuth est sa température de vaporisation qui est de 1574°C et qui de ce fait impose une température de densification inférieure, de l'ordre de 1200°C. Comparé aux BNT, les céramiques (Bi<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub> ou BKT ont un coefficient  $d_{33}$  de 69,8 pC/N et un coefficient de couplage longitudinal  $k_{33}$  de 28% [14,36].

La solution solide de BNT-BKT montre une transition de phase d'une structure rhomboédrique (BNT) vers une structure quadratique (BKT) autour de 16 à 20% de potassium. Les propriétés piézoélectriques semblent être à leur maximum autour de cette transition de phase avec un coefficient de couplage planaire  $k_p$  de 31%, un coefficient de couplage épaisseur  $kt$  de 42%, une permittivité diélectrique de 1030 et une constante de charge transverse  $d_{31}$  de 46,9 pC/N pour une composition en potassium de 16% [14,37].

La substitution de BNT dans BaTiO<sub>3</sub> (de même avec BKT) augmente la température de Curie de BT, ce qui permet de favoriser la polarisation par rapport au BNT pur. Les propriétés piézoélectriques sont maximales autour d'une transition de phase à 6% BNT, avec un coefficient  $d_{33}$  de 180 pC/N et un  $k_p$  de 28% [14,38]. Les céramiques de BNT-BT sont fabriquées par la méthode TGG (Templated Grain Growth) utilisant des « templates » ou modèle, de SrTiO<sub>3</sub>. Par cette méthode, un coefficient  $d_{33}$  de 200 pC/N a été obtenu [14,39,40] autour de la transition de phase en question. Pour des champs électriques élevés, les échantillons affichent une forte capacité à la déformation, menant à de forts coefficients piézoélectriques ( $d_{33} = 520$  pC/N). Pour le système BNT-BKT-BT, les meilleures propriétés ont été trouvées dans la phase quadratique proche de la transition de phase de la composition 85,2%BNT – 2,8%BKT– 12%BT avec un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de 191 pC/N, une permittivité diélectrique  $\epsilon_{33}$  de 1140, un coefficient de couplage  $k_{33}$  de 56% et une température de Curie  $T_c$  de 301°C [14,41].

### I.8. Applications des piézoélectriques

➤ L'effet direct :

- **Les capteurs**

La première application industrielle et la plus présente de nos jours des piézo-électriques est pour des capteurs, ils sont appelés transducteurs piézo-électriques. Grâce à la capacité

des piézoélectriques de créer une tension dès qu'une force leur est appliquée, ils sont utilisés pour une grande variété de capteurs :

- **Accéléromètres**

Un cylindre avec une bille et un capteur piézoélectrique sur chaque base permet de détecter le mouvement et la vitesse sur un axe. Plusieurs accéléromètres sont placés dans les systèmes pour pouvoir capter le mouvement sur tous les axes comme dans la manette de la console de jeux vidéo Wii ou dans quelques systèmes de sécurité routière.

- **Capteurs de vibration**

Des capteurs piézoélectriques sont utilisées pour capter les vibrations qui sont aussi une action mécanique comme sur des systèmes anti cambriolage des voitures et le phonographe.

- **Capteurs de vibrations sonores**

La première application, comme beaucoup de systèmes innovants, a été développé par l'armée. Un système qui capte des vibrations ultrasonores créés par lui même, grâce à une plaque de quartz, peut faire une image d'un environnement invisible ou lointain (en calculant le temps d'aller-retour de l'onde émise puis réfléchi) :c'est le premier sonar. De plus, ces capteurs sont utilisés pour des microphones.

- **Capteurs d'impact**

Des transducteurs sont placées dans des systèmes où l'on veut calculer la force appliquée et le moment de son application comme dans des batteries (instrument de musique) électriques ou des capteurs de proximité comme dans le métro japonais ou les escaliers électriques qui s'actionnent uniquement quand les matériaux envoient un signal de présence d'un utilisateur.

- **Briquet piézoélectrique**

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

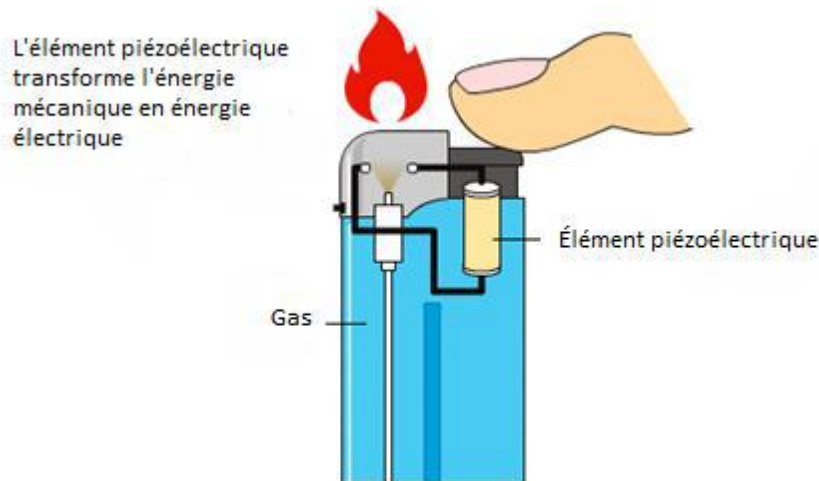


Figure I.9: Briquet piézoélectrique [42]

- **T-shirt pour recharger le portable**

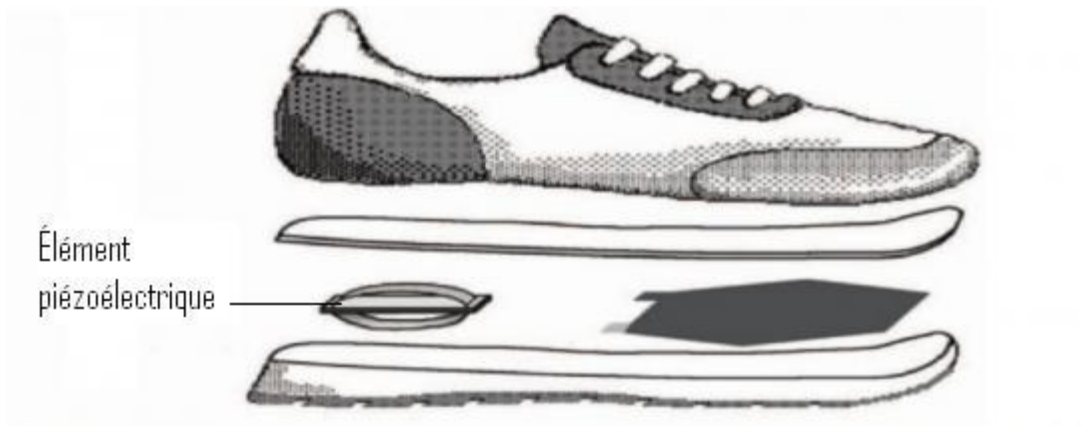
La compagnie téléphonique Orange profite chaque année du festival de musique de Glastonbury pour lancer un produit innovant permettant de recharger son téléphone portable. Ce t-shirt nommé "Sound Charge" est équipé d'un dispositif piézoélectrique permettant de recharger son téléphone portable à partir du son émis lors du festival.



Figure I.10: T-shirt "Sound Charge" [42].

- **Produire de l'énergie en marchant**

Il existe aussi des chaussures pour produire de l'énergie en marchant. Un élément piézoélectrique est introduit dans les semelles d'une paire de chaussures. L'armée américaine a déjà utilisé ce système pour recharger tous les appareils électriques tels que les walkies-talkies, radios, GPS, etc. Afin de rendre les soldats électriquement indépendants.



**Figure I.11** : Chaussures avec élément piézoélectrique [42].

Il ya beaucoup d'autres applications telles que : parking piézoélectrique dans la ville de Gloucester en Angleterre, le stade de football au Brésil, métro piézoélectrique à Tokyo, piste de danse autosuffisante à Amsterdam.

➤ L'effet inverse

- **Les générateurs de vibrations**

Une autre application importante dans l'industrie est celle de l'effet piézoélectrique inverse, grâce à la capacité de vibrer des matériaux piézoélectriques lorsqu'un courant leur est appliqué.

- **Générateurs de son audible**

Des transducteurs piézoélectriques sont utilisées aussi pour produire du son, ils sont utilisés dans des écouteurs normaux ou flexibles, des buzzers, même dans des systèmes qui ne peuvent être écoutés que quand on les mord.

- **Générateurs de ultra sons**

Utilisées dans des appareils chirurgicaux [42].

*Chapitre II :*  
*Synthèse et*  
*caractérisation de*  
*céramiques*  
*industrielles*

## II. Synthèse et caractérisation de céramiques industrielles

### II.1. Introduction

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc...). A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

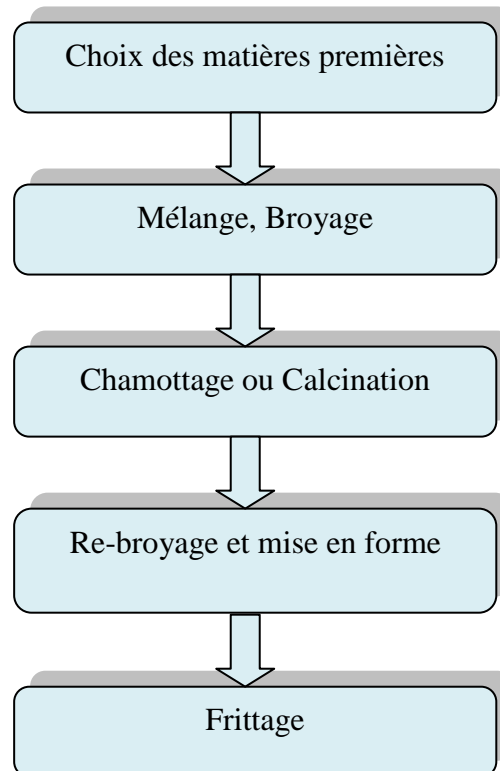
Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique [7].

### II.2. Synthèse de céramiques par voie solide

La méthode par réaction à l'état solide ou méthode traditionnelle est l'une des techniques la plus ancienne, la plus simple et la plus largement utilisée dans l'industrie et dans la recherche [43].

#### II.2.1. Voie solide par calcination

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupée en cinq blocs (Figure II.1).



**Figure II.1:** Principales étapes de fabrication d'une céramique [44].

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre, et, d'autre part, de la température et du temps de frittage [44].

### II.2.1.1 Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates...etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [44,45].

### II.2.1.2. Mélange et broyage

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 poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (éthanol) [46]. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en agate (Figure II.2) pendant plusieurs heures.

Au cours de cette première étape, on assure simultanément une répartition uniforme et un broyage des précurseurs, en particulier lorsque leurs granulométries sont très différentes [46].



**Figure II.2:** mortier en agate [44].

### II.2.1.3. Chamottage ou calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée

en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

Cependant, un certain nombre de problèmes liés à cette technique, énumérés dans le tableau II.1, peuvent survenir lors de cette phase [44,47].

**Tableau II.1:** problèmes possibles liés au chamottage [44].

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 ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Li, Bi) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

#### II.2.1.4. Broyage de la chamotte

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 [44].

#### II.2.1.5. Mise en forme et frittage

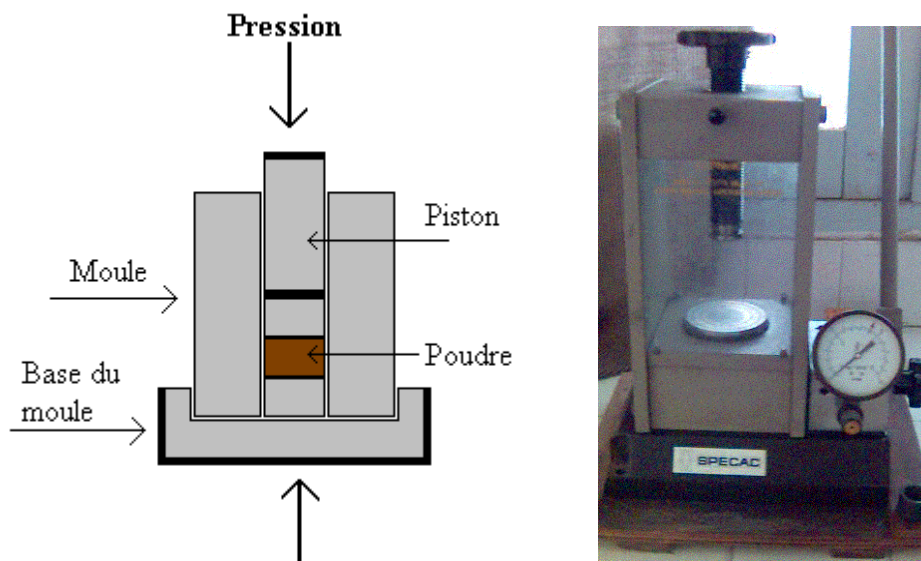
Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage.

##### ➤ La mise en forme

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire

de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale [44,45,47,48].

La technique la plus utilisée est la méthode de pressage uni-axiale à froid, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (figure II.3). Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [44,45,48].



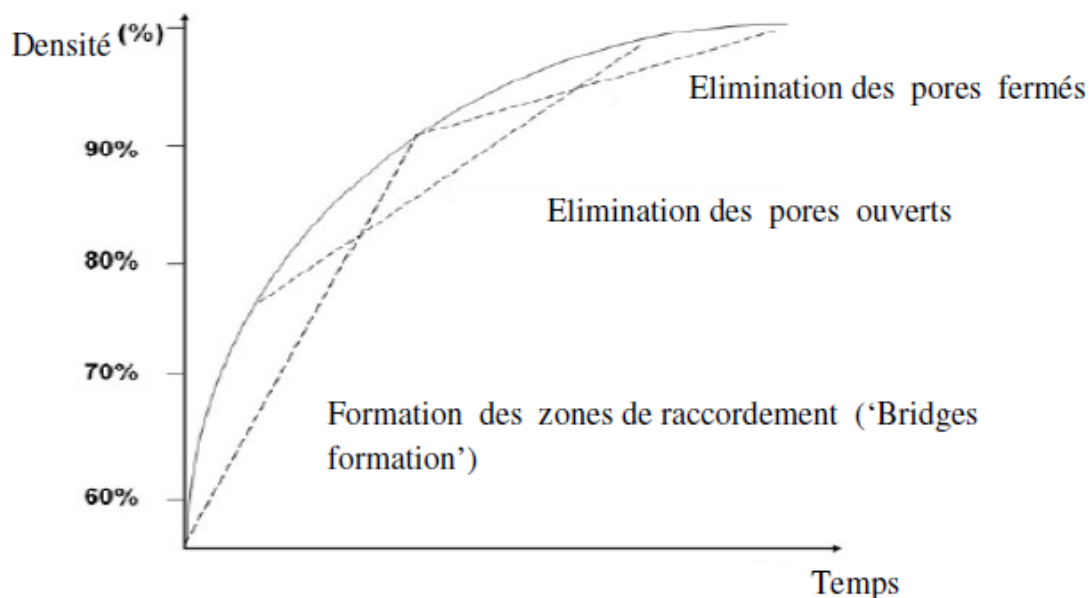
**Figure II.3** : Illustration et image de la presse uni-axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre [44].

### ➤ Le frittage

Le frittage est un traitement thermique qui se fait à une température inférieure à la température de fusion du matériau sous un flux d' $O_2$  (pour éviter les défauts de stœchiométrie et les lacunes d'oxygène). Il permet la densification de la céramique

en faisant croître les grains, diminuant ainsi la porosité. Ce traitement thermique est considéré comme un processus thermodynamiquement irréversible et s'accompagne par une diminution de l'énergie de surface (surface libre des grains puis surfaces des pores ouverts et fermés).

Dans le frittage, il ya trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage (figure II.4). Dans un premier temps, il se forme des zones de raccordement entre les grains ('bridge or neck of matter') : ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, déformation plastique, etc.. ; et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement devient proche de 50% du rayon de grain. Ensuite il y a densification suite à l'élimination des pores ouverts. Enfin 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 [46,49].



**Figure II.4 :** Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage [46].

Une grandeur importante qui permet de déterminer le taux de densification d'une céramique après frittage est la compacité  $C$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme suivante:

$$C = \frac{d_{exp}}{d_{th}}$$

Avec  $d_{exp}$  est la densité expérimentale de la céramique obtenue après le frittage. Elle est égale au rapport de la masse de la pastille frittée par son volume (forme cylindrique):

$$d_{exp} = \frac{m}{\pi r^2 e}$$

$d_{th}$  est la densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon :

$$d_{th} = \frac{ZM}{VN}$$

Où  $Z$  est le nombre de motifs par maille élémentaire,  $M$  la masse molaire du composé,  $V$  le volume de la maille élémentaire et  $N$  le nombre d'Avogadro [46].

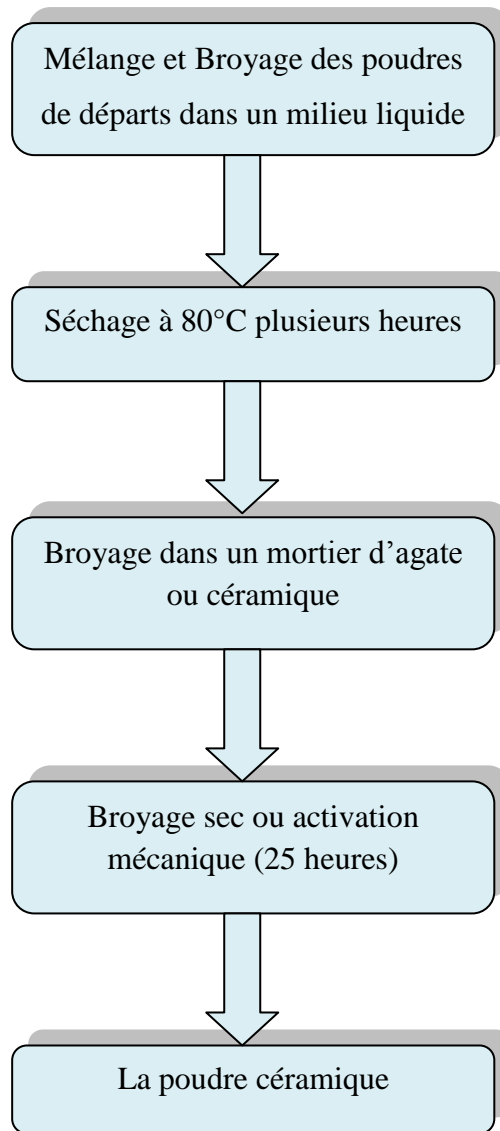
Le frittage des échantillons est une opération délicate car elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influent directement sur la composition stœchiométrique, plusieurs études sont effectuées pour aboutir à des conditions expérimentales permettant d'obtenir un matériau mieux cristallisé et bien densifié pendant le frittage.

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [44,50].

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

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été d'un grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT. C'est une nouvelle technique [44,51] apparue en 1999. Les étapes de cette méthode sont les mêmes que celles de la synthèse par la voie solide par calcination avec les mêmes matériaux de départ. Mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage à sec de plusieurs heures (>25 heures) dans un broyeur planétaire à billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique. Lee [44,51] et Kong [44,52], ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont:

- La transformation du mélange en poudres céramiques de structure pérovskite, se fait directement sans passage par l'étape de calcination.
- La réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue présente des particules très fines (Figure II.5).



**Figure II.5:** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique. [44].

### II.2.3. Avantages et inconvénients de la synthèse par voie solide

Comparativement à la synthèse par voie liquide les avantages de la synthèse des poudres par voie solide sont:

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 qui sont:

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérations [44,53].
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination [44,54].

### II.3. Synthèse par voie liquide

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous :

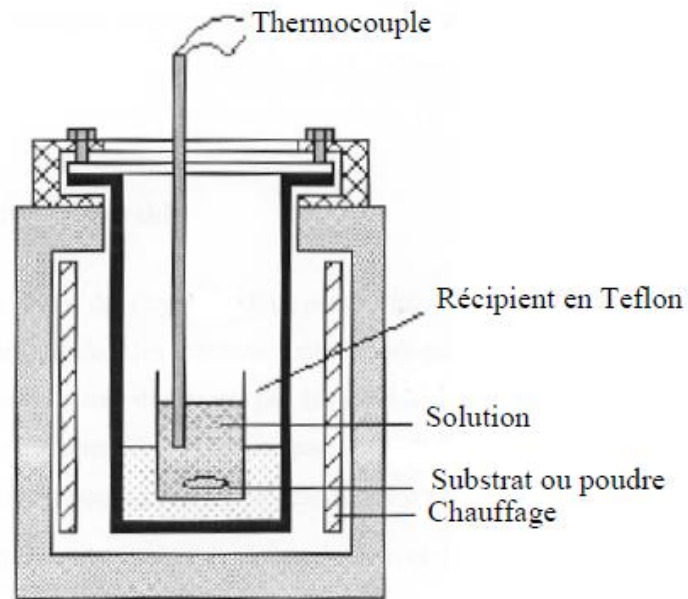
- ✓ Synthèse par voie hydrothermale [55,56].
- ✓ Synthèse par atomisation « spray drying » [55,57].
- ✓ Synthèse par « spray pyrolysis » [55,58].
- ✓ Méthode du Sels fondu [55,59].
- ✓ Procédé sol-gel [55,60-62].
- ✓ Synthèse par « freeze drying » ou lyophilisation [55,63].

La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes du processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. De plus, ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [55,64,65].

#### II.3.1. Synthèse par voie hydrothermale

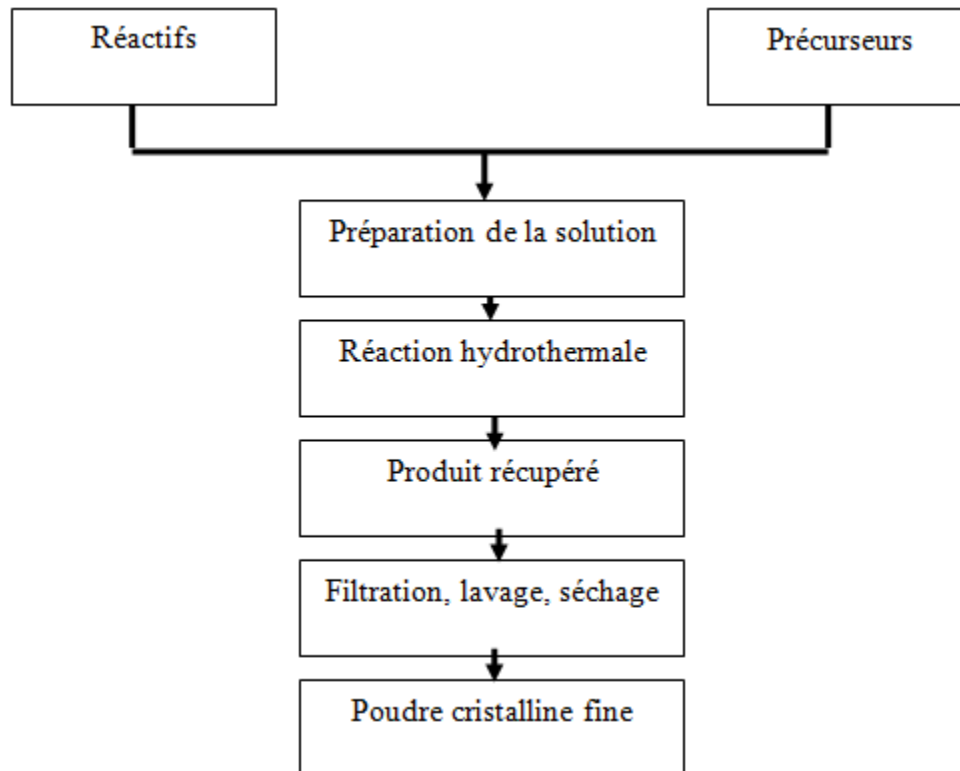
La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour le dépôt des matériaux divers [44,66]. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes [44].

Cette méthode, dont le dispositif expérimental est représenté sur la figure II.6, consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion en présence d'eau. La bombe appelée aussi autoclave, est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte [43].



**Figure II.6 :** Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale [43,67]

Le domaine de température peut varier depuis la température d'ébullition de l'eau (100°C) jusqu'à sa température critique (374°C), et le domaine de pression de 105Pa jusqu'à 15Ma [44,66]. Le mode opératoire général de la formation des céramiques par voie hydrothermale fut proposé par DAWSON en 1988 [44,68], selon l'organigramme présenté sur la figure II.7.



**Figure II.7** : Procédure de la voie hydrothermale [44].

Comparées aux autres méthodes de préparation par voie chimique, les avantages de la méthode hydrothermale sont:

- ✓ Le contrôle de la taille et de la forme des grains, l'obtention de poudres très fines et de morphologie assez régulière.
- ✓ L'élimination du problème de volatilité des produits et (ou) contaminations, ce qui permet d'avoir une bonne stœchiométrie et des produits purs.
- ✓ L'économie financière et énergétique de la méthode.
- ✓ Tous les produits sont récupérés après la réaction hydrothermale, donc peuvent être recyclés, ce qui est bénéfique pour l'environnement.
- ✓ La réaction hydrothermale se fait à température relativement faible (<300°C), ce qui permet d'éviter la formation d'agglomérats causés par la température.

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont:

- ✓ La difficulté de maintien de la haute pression.
- ✓ La corrosion causée, à haute température, par la base [44].

### II.3.2. Synthèse par « spray drying » et par « freeze drying »

- **Synthèse par atomisation ou « spray drying »**

Le procédé par atomisation est basé sur une pulvérisation d'un jet vertical d'une solution contenant les éléments métalliques désirés. Cette méthode permet d'obtenir par refroidissement des poudres de précurseurs à grains fins. Cependant les particules (agglomérats) séchées au vaporisateur sont relativement grandes (2 à 3 mm) et doivent être calcinées sous atmosphère contrôlée. Par ce procédé, on peut également élaborer directement les poudres d'oxydes par chauffage sous atmosphère oxydante [45,69].

- **Synthèse par lyophilisation ou « freeze drying »**

Le procédé par freeze drying utilise les propriétés de sublimation de la solution de départ préalablement congelée. L'étape de congélation s'effectue lentement, sous vide et à basse température. Elle permet le passage du solvant à l'état solide. Cette méthode conduit à la synthèse de poudres de précurseurs sphériques avec une grande surface spécifique. Ensuite les poudres devront être calcinées pour former les oxydes.

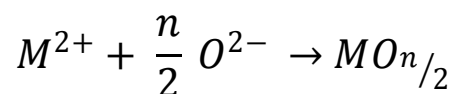
Ces deux techniques sont d'excellentes méthodes pour contrôler la composition et produisent des poudres fines et homogènes [45,70].

### II.3.3. 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 submicronique [45,71].

### II.3.4. Méthode des sels fondus

Ce procédé utilise comme solvant des sels fondus (KCl par exemple) au lieu de l'eau pour former l'oxyde [45,72]. Pour se former, l'oxyde final doit être thermodynamiquement plus stable que les oxydes de départ. Le composé désiré se forme grâce au transfert d'ions  $O^{2-}$  dans le milieu.

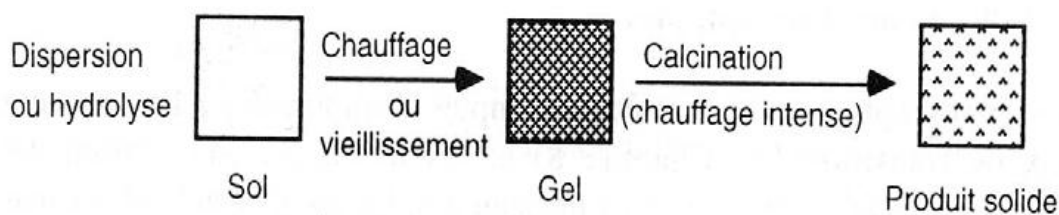


La réaction apparaît lors de la sursaturation des oxydes de départ dans le bain de sels fondus. La mobilité des espèces en présence dans le liquide et les petites distances

de diffusion rendent la réaction relativement rapide. La vitesse de la réaction est contrôlée par la solubilité des oxydes dans les sels fondus et par les propriétés de transfert des ions en phase liquide. Le produit final est récupéré après dissolution en phase aqueuse du sel, filtration et séchage du résidu solide. Ce procédé a été employé pour élaborer des poudres de PZT en utilisant un mélange NaCl-KCl comme solvant. La réaction a lieu à 1000°C pendant une heure mais elle est inachevée car une analyse par RX montre la présence d'un peu de  $ZrO_2$  dans le produit final. Cependant cette technique permet de bien contrôler la morphologie des poudres et a été utilisée pour préparer les poudres aciculaires de PZT [45,73].

### II.3.5. Méthode sol -gel

Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 *nm*. Un gel est un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (un sol concentré) ou un polymère. La préparation du sol consiste simplement à disperser un solide insoluble ou à ajouter un précurseur à un solvant pour former un produit à l'état colloïdal. Ce dernier est ensuite chauffé pour éliminer le solvant et obtenir ainsi le produit final. Le chauffage sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates pour former l'oxyde. Il permet, enfin, le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol- gel sont résumées dans la figure II.8.



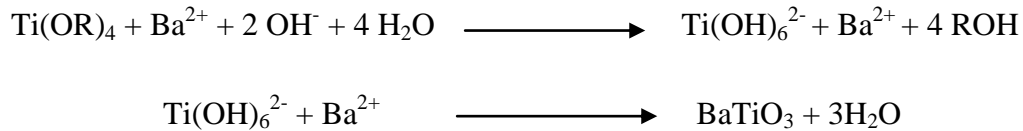
**Figure II.8 :** Etapes de la voie de synthèse sol – gel [43,74].

De nombreux avantages sont liés à cette méthode, entre autres:

- ✓ le faible coût du procédé,
- ✓ l'excellent contrôle de la stœchiométrie,
- ✓ la reproductibilité,
- ✓ l'intégration avec les procédés de micro électronique et de la technologie du Silicium,

- ✓ la possibilité de préparer des films d'épaisseur variable.

Le procédé sol- gel est l'une des méthodes préférées pour la préparation de beaucoup de matériaux, notamment des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques. Kazaoui dans sa thèse [43,75] a décrit le processus de préparation par cette méthode de  $BaTiO_3$  suivant les deux réactions :



## II.4. Méthodes de caractérisations structurales

### II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physicochimique. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).

Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température). Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon [44].

#### ❖ Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes 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  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ .

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  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [8,76,77].

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  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

fournie une série de couples  $(\theta, I)$ , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance inter-réticulaire [8,78] par la formule suivante :

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

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$n$  : Nombre entier.

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices  $h, k, l$ .

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ , la figure II.9 [8].

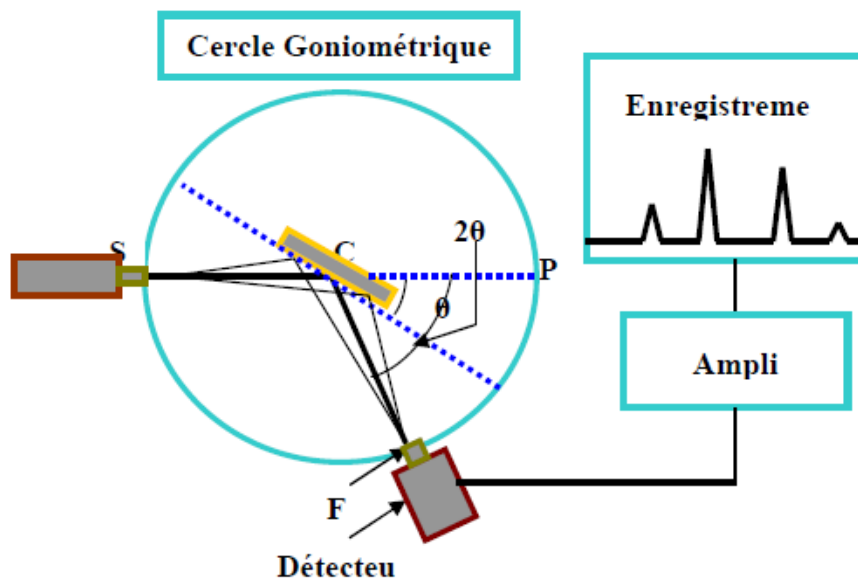
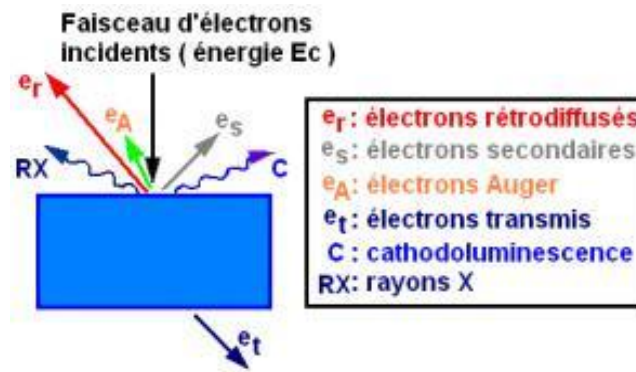


Figure II.9 : Principe de diffractomètre à poudre [8].

#### II.4.2. Etude 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 II.10).



**Figure II.10** : Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons [46].

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) [46].

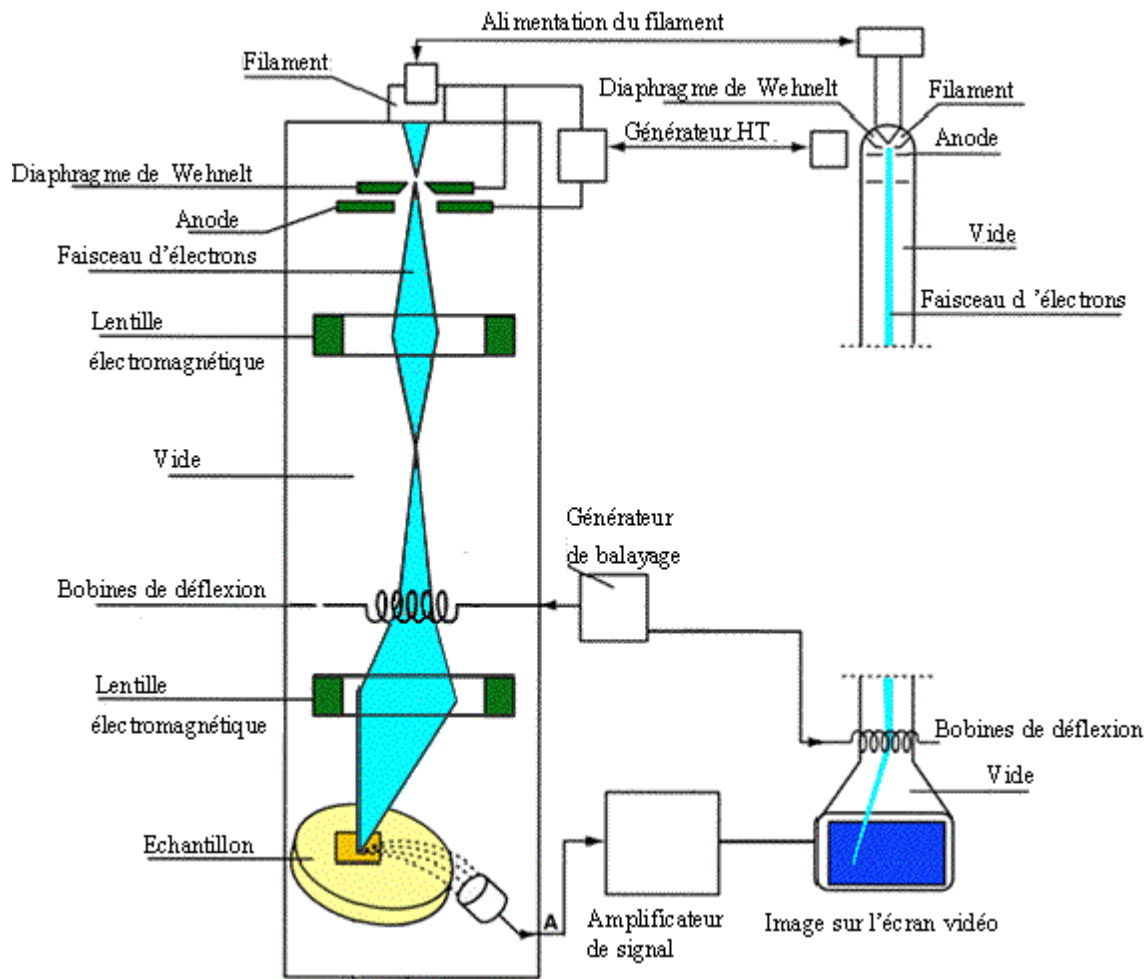


Figure II.11 : Schéma du MEB [12].

#### II.4.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), permet de faire de l'analyse cristallographique en attribuant les liaisons chimiques formées à des bandes d'absorption. L'évolution de ces bandes en fonction d'une variable, telle que la température, permet de renseigner sur le départ ou la formation des espèces chimiques au cours du processus réactionnel du produit étudié.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde, lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière (figure II.12) [44,79]. La spectroscopie infrarouge permet ainsi de prévoir la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques [44].

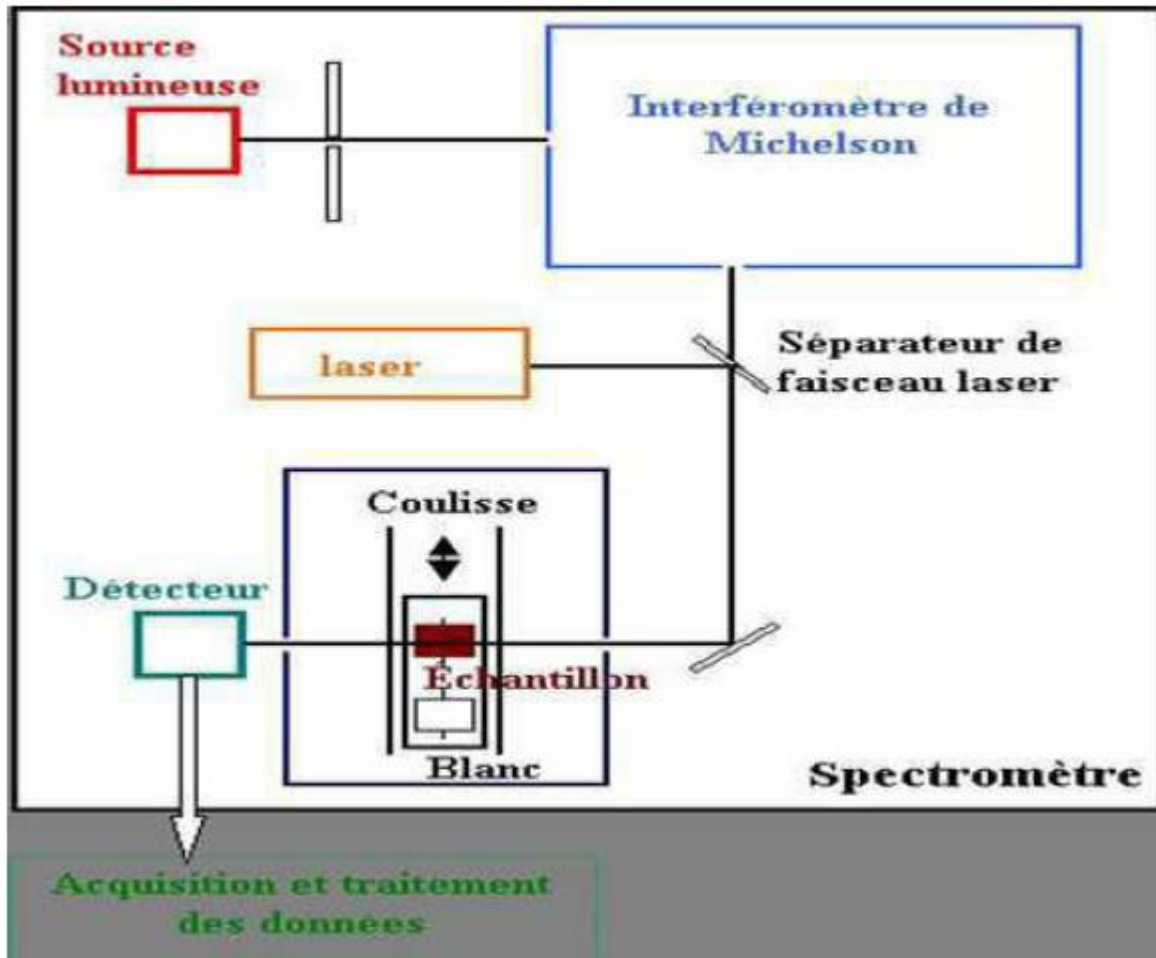


Figure II.12: Principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge [44].

*Chapitre III :*  
*Partie expérimentale*  
*et résultats*

### III. Partie expérimentale et résultats

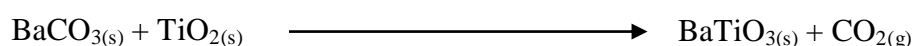
#### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différentes étapes que nous avons suivies pour synthétiser un matériau type de céramique piézoélectrique sans plomb. Nous avons préparé une composition de céramique piézoélectrique sans plomb « le Titanate de Baryum » de formule  $\text{BaTiO}_3$ . L'étude structurale de ce matériau a été faite à l'aide de diffractomètre des rayons X.

#### III.2. Préparation de l'échantillon

##### III.2.1. Choix des matières premières

La synthèse de Titanate de Baryum peut se faire à partir de plusieurs matières de bases. Dans notre étude on a choisi la réaction d'un dioxyde avec un carbonate selon la réaction suivante :



Le tableau III.1 présente les produits utilisés pour la synthèse.

**Tableau III.1** : les matières premières utilisées pour la synthèse

Nom commercial	Formule Chimique	Pureté (%)	Masse Molaire (g/mole)	Etat physique	Pourcentage massique (%)
Carbonate de Baryum	$\text{BaCO}_3$	99	197.34	Solide	71.181
Dioxyde de Titane	$\text{TiO}_2$	99	79.866	Solide	28.819

##### ❖ Carbonate de Baryum $\text{BaCO}_3$

Le carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ), aussi dénommé withérite, est un composé chimique utilisé dans l'industrie des céramiques. C'est une poudre blanche. Il présente un point de fusion à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Le rutil  $\text{BaCO}_3$  est de structure Orthorhombique et de paramètres  $a = 5.28\text{ \AA}$  et  $b = 8.83\text{ \AA}$  et  $c = 6.39\text{ \AA}$  [80].



**Figure III.1:** Poudre de  $\text{BaCO}_3$

❖ **dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a = 4.59 \text{ \AA}$  et  $c = 2.96 \text{ \AA}$  [55].

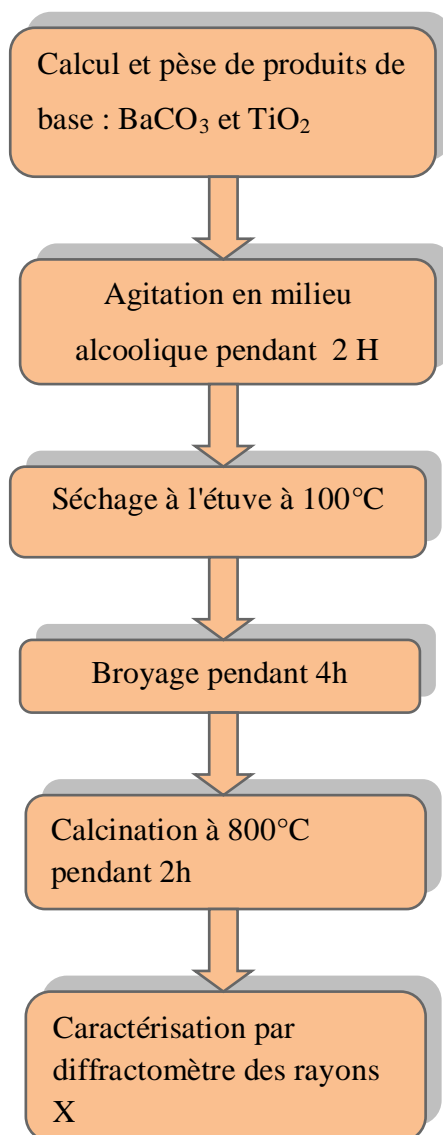


**Figure III.2 :** Poudre de  $\text{TiO}_2$

### III.2.2. Choix de méthode de préparation

On distingue deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique. Pour notre étude on a choisi la méthode céramique, cette méthode de synthèse est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. Elle consiste à faire réagir à haute température

un mélange de carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) et dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). L'organigramme présenté dans la figure III.3 décrit les étapes nécessaires pour effectuer cette synthèse :



**Figure III.3 :** Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons.

#### ❖ Mélange et séchage

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange sont calculées et pesées à l'aide d'une balance électrique à quatre chiffres (Figure III.4). Après la pesée on les malaxés dans un bécher avec l'ajoute de l'éthanol. L'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures. Le mélange obtenu est séché dans une étuve (Figure III.5) à  $100^{\circ}\text{C}$  pendant une demi-journée pour devenir une poudre.



**Figure III.4 :** Balance électronique



**Figure III.5 :** Etuve pour séchage

#### ❖ Broyage

La poudre obtenue est broyée dans un mortier à verre pendant 4h ou 5h (Figure III.6). Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par diffusion solide /solide plus rapide.



**Figure III.6 :** Mortier à verre

#### ❖ Calcination

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. L'échantillon est placé dans un creuset d'alumine et mis dans un four pendant deux heures

à une température de 800°C (Figure III.7). Le four utilisé est de la marque "Heraeus", la calcination est parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. La chamotte est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.



**Figure III.7 :** Four de la marque Heraeus

Et on a terminé avec les 2 étapes suivantes comme un travail additionnel :

#### ❖ Re-broyage et pressage

La chamotte obtenue après la calcination est broyée une 2<sup>ème</sup> fois pendant 4h dans à l'aide d'un mortier à verre pour réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Le pressage est réalisé par l'intermédiaire d'une presse de type "Specac" (Figure III.8) elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce. La poudre est mise sous forme de pastilles de diamètre 10 mm et 1 mm d'épaisseur par pressage uni axial. Les pastilles ont été pressées sous 3 tonne/cm<sup>2</sup> durant une minute dans un moule en acier.



**Figure III.8 :** Presse "Specac"

#### ❖ Frittage

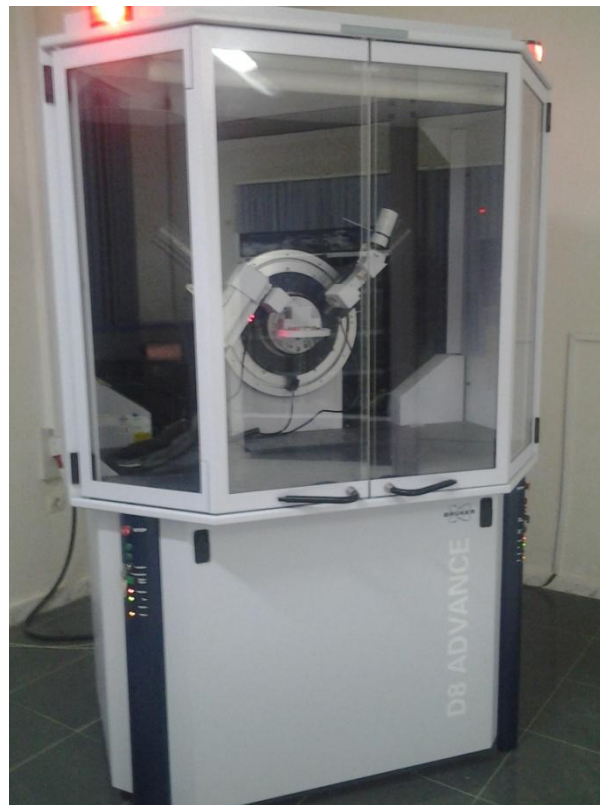
Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset et mis dans le four (Figure III.7) pendant deux heures à une température de 1200°C.

### III.3. Technique de caractérisation

#### III.3.1. Diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le principe de cette méthode est présenté en détaille dans Chapitre II.

L'analyse DRX d'échantillon calciné à 800 °C est effectuée à l'aide d'un diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE (figure III.9)



**Figure III.9:** Diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE.

### III.4. Résultats et discussion

La figure III.10 montre le diffractogramme des rayons X de notre échantillon après calcination à 800°C. Le diffractogramme montre clairement la présence d'une microstructure monophasique de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ . On observe aussi que le pic le plus intense est situé  $2\theta=31^\circ$ . On a comparé les résultats obtenus avec celui de la fiche JCPDS qui est présenté dans figure III.11 et on a trouvé que le produit formé est le  $\text{BaTiO}_3$  avec une structure cristalline cubique de groupe d'espace ( $\text{pm}-3\text{m}$ ) comme il est illustré dans le tableau (III.3.b). Donc on peut dire que selon les conditions opératoires qu'on a choisi on a réussi de synthétiser un matériau piézoélectrique sans plomb ( $\text{BaTiO}_3$ ) on utilisant la méthode voie solide.

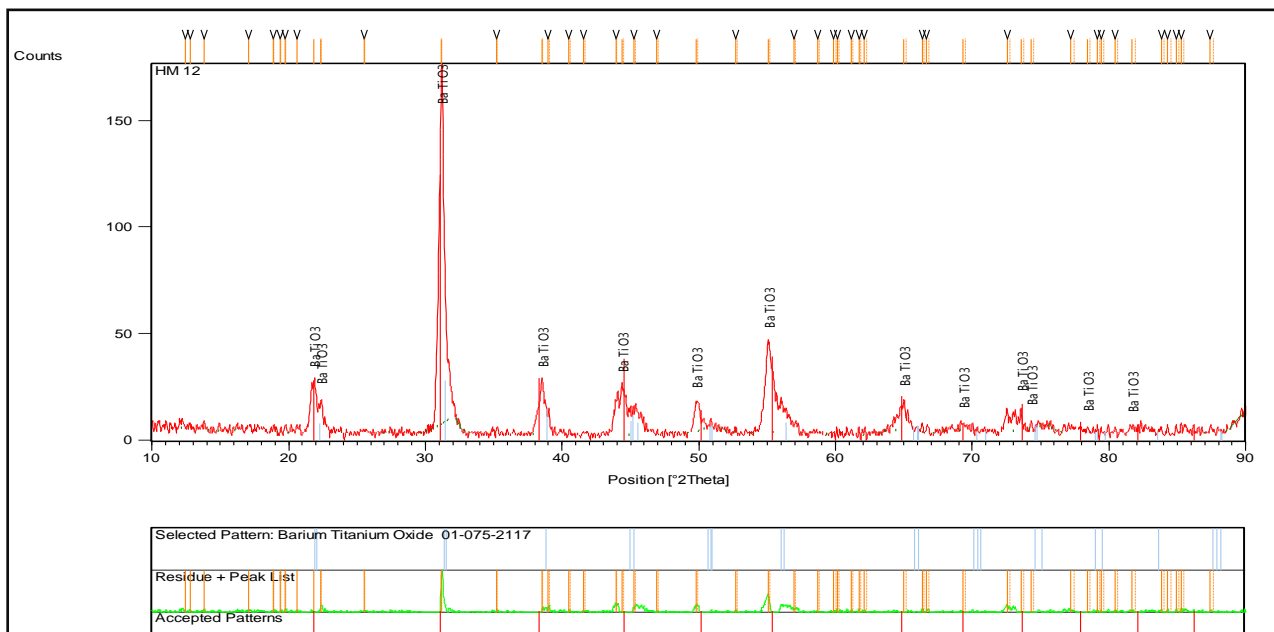
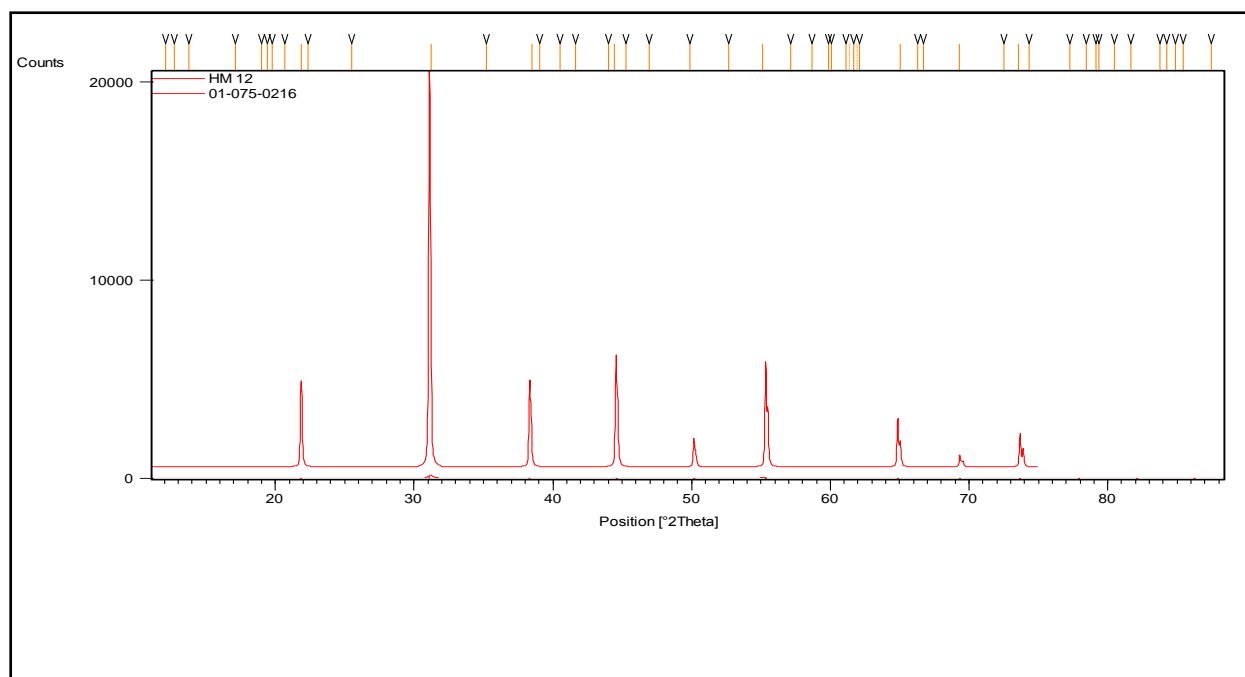


Figure III.10: Diffractogramme DRX d'échantillon calciné



**Figure III.11** : Diffractogramme de référence de BaTiO<sub>3</sub>

Le tableau suivant représente les pics de titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> obtenus dans le diffractogramme DRX.

**Tableau III.2:** Identification des phases apparaît dans l'échantillon préparé

2 $\theta$	Intensité	Produit obtenu
21.9	30	BaTiO <sub>3</sub>
31	176.47	
39.3	28.33	
44.5	30	
50.1	18.33	
55.2	46.66	
64.9	21.66	
69.2	10	
73.8	18.33	
78	10	
79.2	6.66	
82.1	8.33	
86.2	8.33	

Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase formée à l'aide de logiciel X'pert Highscore (ou Xpowder). Le tableau III.3.b montre les paramètres cristallins de notre échantillon BaTiO<sub>3</sub> après calcination à la température de 800°C on a utilisé le tableau III.3.a comme référence selon la fiche JCPDS.

**Tableau III.3.a** : Paramètres cristallins de maille de BaTiO<sub>3</sub> selon la fiche JCPDS.

Température	Paramètres de mailles d'après la fiche JCPDS						Type de phase
	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	Cubique
800°C	4,0620	4,0620	4,0620	90	90	90	

Pour les paramètres cristallins corrigés de l'échantillon préparé sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3.b** : Paramètres cristallins de maille de l'échantillon préparé.

Température	Paramètres de mailles corrigés			Volume de maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Groupe d'espace	Numéro de groupe d'espace	Z
	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)				
800°C	4.0692	4.0692	4.0692	67.379	Pm-3m	221	1

D'après la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), on a identifié aussi le volume de la maille et la densité de cet échantillon :

- La densité (g/cm<sup>3</sup>): 5.78
- Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 67.02

# *Conclusion générale*

## ***Conclusion générale***

Dans ce mémoire, le but de notre travail était de synthétiser un matériau de type céramique piézoélectrique sans plomb le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  ainsi étudier ses caractérisation structurale.

La première partie de notre travail consacrée à la préparation de la poudre de céramique selon la formule  $\text{BaTiO}_3$ . 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 des produits solides. Les réactifs de départ sont carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) et le dioxyde de titanate ( $\text{TiO}_2$ ). Comme avantages de cette méthode on peut dire qu'elle est facile à mettre en œuvre et peu couteuse (appareillage). L'inconvénient est dans l'homogénéité de poudre. Un traitement thermique à une température de  $800^\circ\text{C}$  est appliqué sur cet échantillon pour transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis.

La deuxième partie de ce travail est la caractérisation structurale de l'échantillon. Cette caractérisation est faite à l'aide d'un diffractomètre des rayons X DRX. Les résultats obtenus montrent que le produit est le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  de nature cristalline selon la fiche JCPDS N° 01-075-0216.

Le produit obtenu est de structure cubique avec un groupe d'espace  $\text{Pm-3m}$  et paramètre de maille  $a = 4.0692 \text{ \AA}$ .

On peut conclure aussi que la température  $800^\circ\text{C}$  qui a été choisi est suffisante pour la cinétique de formation du  $\text{BaTiO}_3$ .

# *Références*

## *Références*

- [1]: **M. BOUSQUET**; « Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  » ; thèse de doctorat; Université de Limoges France ; (2010).
- [2]: **J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow et D. Damjanovic**, « Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics »; J. Am. Ceram. Soc, Vol 92, (2009).
- [3]: **P. K. Panda**; « Environmental friendly lead-free piezoelectric materials », J Mater Sci Vol 44 (2009).
- [4]: Draft Directives on Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (January 1, 2004); the Restriction of Hazardous Substances (RoHS) (July 1, 2006); and the End-of-Life Vehicles (ELV) (July 1, 2003).
- [5]: **M.Brissaud** ; « Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation vibration » ; Presses polytechniques et universitaires romandes ; Lauranne France ; (2007)
- [6]: **L.Hamza**; « Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques »; Thèse de Doctorat ; Université Mentouri-Constantine Algérie ; (2011).
- [7] : **F.Kahoul** ; « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) » ; Thèse de doctorat ; université Mohamed Khider Biskra Algérie ; (2013).
- [8]: **C.Huber** ; « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectrique accordables pour applications hyperfréquences » ; Thèse de doctorat ; L'université Bordeaux I France; (2013).
- [9]: **J. Yin et W. Cao**; « Domain configurations in domain engineered  $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.045\text{PbTiO}_3$  single crystals »; J. Appli. Phys, Vol 87, No10; (2000).
- [10]: **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN, J. A. GONZALO, L. E. CROSS et S-E. PARK**; « A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution », appli. Phys. Lett, Vol 74; (1999).
- [11]: **M. SHUAIB et D. A. HALL**; « Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics »; Key. Engineering. Materials, Vol 442 ; (2010).
- [12]: **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).

- [13]: **D.Kobor**; « Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectrique type PZT-PT par la méthode de flux. »; Thèse de doctorat; L'institut national des sciences Appliquées de Lyon France; (2005).
- [14]: **M.Thiercelin**; « Piézoélectriques cryogéniques pour actuateurs dans l'espace et matériaux piézoélectriques sans plomb pour transducteurs acoustiques »; Thèse de doctorat en Sciences des matériaux; Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris France; (2012).
- [15]: **V.Dorcet** ; « Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$  » ; Thèse de doctorat ; Université de Limoges France; (2008).
- [16]: **V.M. Goldschmidt**, « Shrifers Norske Videnskaps Akad Oslo »; Matematisk Naturind Klasse n°2; (1926).
- [17]: **M.M. Vijatović, J.D. Bobić et B.D. Stojanović**; « History and Challenges of Barium Titanate: Part I »; Science of Sintering Vol 40; (2008); « History and Challenges of Barium Titanate: Part II »; Science of Sintering Vol 40; (2008).
- [18]: **S. Lahiry et A. Mansingh** « Dielectric properties of sol-gel derived barium strontium titanate thin films », Thin Solid Films, Vol 516; (2008).
- [19]: **R.E. Jaeger et L. Egerton**; « Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates » ; J. Am. Ceram. Soc. Vol 45; (1962).
- [20]: **Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, et M. Nakamura**, « Lead-free piezoceramics » ; Nature Vol 432 ; (2004).
- [21]: **D. Lin, K.W. Kwok, and H. L. W. Chan**; « Phase structures and electrical properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb}_{0.925}\text{Ta}_{0.075})\text{O}_3\text{-LiSbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics »; J. Phys. D Appl. Phys Vol 40; (2007).
- [22]: **B. Aurivillius**; « Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. Structure type of  $\text{CaCb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$  » Arkiv för kemi, Vol 1; (1949).
- [23]: **B. Aurivillius**; « Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  », Arkiv för kemi, Vol 1; (1949).
- [24]: **H. Amorín, V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin et M.E.V. Costa**; « Ferroelectric and dielectric anisotropy in high-quality  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  single crystals »; Appl. Phys. Lett. Vol 85; (2004).
- [25]: **E. C. Subbarao**; « A family of ferroelectric bismuth compounds »; J. Phys. Chem. Solids, Vol 23; (1962).

- 
- [26]: **J. F. Scott, F. M. Ross, C. A. Paz de Araujo, M. C. Scott et M. Huffman**; « Structure and device characteristics of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-based non-volatile random-access memories »; MRS Bull, Vol 21;(1996).
- [27]: **C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, and J.F. Scott**; « Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes »; Nature (London) Vol 374; (1995).
- [28]: **Z.L. Wang**; « Smart Perovskites »; Encyclopedia of Smart Materials, Vol. 2; (2002).
- [29]: **E. C. Subbarao**; « Ferroelectricity in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Its Solid Solutions »; Phys. Rev, Vol 122; (1961).
- [30]: **B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee et W. Jo**, « Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories » ; Nature (London) Vol 401; (1999).
- [31]: **G.Catalan et J.F. Scott**; « Physics and Applications of Bismuth Ferrite »; Adv. Mater. Vol 21; (2009).
- [32]: **J. F. Scott**; « Leading the Way to Lead-Free » ; ChemPhysChem Vol 11; (2010).
- [33]: **J. Wang et al**; « Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures »; Science Vol 299; (2003).
- [34]: **R.J. Zeches et al**; « A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO<sub>3</sub> », Science Vol 326; (2009).
- [35]: **G. A. Smolenskii**; « Sov »; Phys. Solid State Vol 2; (1961).
- [36]: **Y.Makiuchi Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, et T. Takenaka**; « (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics » ; Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol 44(7A); (2005).
- [37]: **A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, et E. Otsuki**; « Dielectric and Piezoelectric Properties of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Systems » ; Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol 38(9B); (1999).
- [38]: **Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun et Y. Li**; « Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics »; Mater. Chem. Phys, Vol 90(1); (2005).
- [39]: **H. Yilmaz, G. L. Messing et S. Trolier-McKinstry**, « (Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>) Ceramics—I Processing » ; J. Electroceram, Vol 11(3); (2003).
-

- [40]: **H. Yilmaz, S. Trolrier-McKinstry, and G. L. Messing**; « (Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ) Ceramics—II Dielectric and Piezoelectric Properties » ; J. Electroceram., Vol 11(3); (2003).
- [41]: **H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi et T. Takenaka**; « Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary » ; Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol 42(12) ; (2003).
- [42]: **S.Almeida, A.Goldin et M.Santoscoy**; « Etude de l'effet piézoélectrique »; Olympiades de physique France ; (2013).
- [43]: **D.Talantikite**; « Synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites  $\text{ATiO}_3$  : A= Ca,Sr,Ba » ; Thèse de doctorat ; Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene Alger Algérie ; (2008).
- [44]: **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 ; (2012).
- [45]: **E.Boucher**; « Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée 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).
- [46]: **F.Benabdallah**; « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3\text{-}x\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés » ; Thèse de doctorat ; Université Sciences et Technologies Bordeaux I, Faculté des Sciences de Sfax France ; (2013).
- [47]: **H.Mostaghaci et R.J.Brook**; Ceram.Trans.J, Vol 84 ; (1985).
- [48]: **B. Guiffard** ; « Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré »; Thèse de doctorat ; Institut national des sciences appliquées de Lyon France ; (1999).
- [49]: **D. Bernache-Assollant** ; « Chimie-physique du frittage » ; Hermes Science Publications, Collection Forceram, Groupe A, Paris, France ; (1993).
- [50]: **D. Gendron** ; « Etude numérique et expérimentale du frittage a l'échelle du grain » ; thèse de doctorat ; université Bordeaux I France ; (2001).

- [51]: **J. Lee, m. Xue, D. m. Wan et J. Wang** ; « Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT »; *Acta Materialia* Vol. 47, n° 9; (1999).
- [52]: **L.B. Kong , J. Ma, W. Zhu et O.K. Tan** ; « Reaction sintering of partially reacted system for PZT ceramics via a high-energy ball milling » ; *Scripta mater*, Vol 44 ; (2001).
- [53]: **G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du et G. Han** ; « Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation » ; *Microelectronic Engineering*, Vol 66 ; (2003).
- [54]: **Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Li, X. Shao, Q.R. Yin** ; « Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization » ; *Materials Science and Engineering*, B 117 ; (2004).
- [55]: **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).
- [56]: **R.A. Laudise** ; « Hydrothermal Synthesis of Crystal » ; *J. Chem. Eng. News.*, Vol. 30; (1987).
- [57]: **S.K. Mishra, D. Pandey et A.P. Singh**; « Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics » ; *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69; (1996)
- [58]: **J.W. Kim et J.G. Heinrich**; « Influence of processing parameters on microstructure and ferroelectric properties of PZT-coated SiC fibers » ; *J. Euro. Ceram* Vol. 25; (2005).
- [59]: **A. Benamira, A. Ringuede et V. Albin**; « Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight »; *J. Pow. Sour.* Vol 196; (2011).
- [60]: **C. Fantozzi-Merle** ; « Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants » ; Thèse de doctorat ; L'institut national des sciences appliquées de Lyon France ; (2003).
- [61]: **A.C. Pierre** ; « Introduction aux procédés sol-gel », Ed. Septima; (1992).
- [62]: **C.J. Brinker et G.W. Scherer**; « the physics and chemistry of sol–gel processing », Academic Press; (1990).

- [63]: **R.W. Schwartz**; « Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films »; Chemistry Of Materials, Vol. 9; (1997).
- [64]: **L.B. Kong et J. Ma**; « PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering »; Mater. Lett., Vol. 51; (2001).
- [65]: **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu et O.K. Tan**; « Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled (ZrTi)O<sub>2</sub> nanosized powders »; Mater. Lett., Vol. 55; (2002).
- [66]: **T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkour, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji**; « Study of the complexation of lanthanide ions with diphosphates ions in aqueous solution using conductimetric titration »; Phys. Chem. News, Vol 23; (2005).
- [67]: En ligne sur le site : [tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html](http://tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html)
- [68]: **W.I. Dawson**; « Hydrothermal Synthesis of Advanced ceramic powders »; Am.ceram. Soc. Bull, Vol 67; (1988).
- [69]: **R. LAL, R. KRISHNAN, P. RAMAKRISHNAN**; « Preparation and characterization of submicron reactive PZT powders »; Material science and engineering, vol. 96; (1987).
- [70]: **R.W. SCHWARTZ, D.A.PAYNE, D.J. EICHORST**; « Precipitation and properties of PZT and PLZT powders »; Ultrastructure Processing of advanced ceramics, Ed by Mackenzie J.D. and Ulrich D.R., John Wiley and Sons; (1988).
- [71]: **M. FABER, J. LANNUTH, P. GREIL**; « Preparation and characterization of PZT submicron powders using a spray pyrolysis process »; Ceramic Processing Science and Technology , vol. 51; (1995).
- [72]: **A. BENAMIRA** ; « Mise au point d'une synthèse, en milieu oxonitrates alcalins fondus, de poudres de hafnone pure ou stabilisée. Caractérisation, frittage et essais mécaniques »; Thèse de doctorat ; Université Claude Bernard Lyon 1 Lyon France ; (1997).
- [73]: **T. KIMURA, A. TAKENAKA, T. MUFINE et al** ; « Preparation of needle-like TiZrO<sub>4</sub> and PZT powders » ; J. Mater. Sci., vol. 27; (1992).
- [74]: **L. Smart, E. Moore**; « Introduction à la chimie du solide »; Ed. Masson, Paris France; (1997).

- [75]: **S. Kazaoui** ; « Etude diélectrique en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO<sub>3</sub> »; Thèse de Doctorat ; Université de Bordeaux I France (1991).
- [76]: **L. Ben Amor**; « Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques:  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb(Fe}_{1/5}\text{,Ni}_{1/5}\text{,Nb}_{3/5}\text{)O}_3$  » ; Thèse de Magister ; Université de Biskra Algérie ; (2005).
- [77]: **J. P. Eberhart**; « Analyse structurale et chimique des matériaux » ; Dunod, Paris, France; (1997).
- [78]: **J. L. Martin and A. George**; « Caractérisation expérimentale des matériaux II »; presses polytechniques et universitaires Romandes France ; (1998).
- [79]: **H. D. Liese** ; Appl. Spectr. Vol 24.1478 (1978).
- [80]: En ligne disponible sur le site : <http://www.crystallography.net/cod/1011149.html>