

CHAPITRE I : Notions fondamentales, généralités et techniques expérimentales.

Première partie : Généralités et notions fondamentales

1. Introduction :

Les matériaux céramiques sont les matériaux de synthèse, majoritairement constitués de phases inorganiques à liaisons essentiellement iono-covalentes, non totalement vitreux et généralement consolidés par frittage à température élevée d'un « compact » pulvérulent mis dans la forme de l'objet voulu, les poudres de départ étant fréquemment préparées à partir de roches broyées .

Le terme céramique concerne une large gamme de composés ainsi que des applications très différentes, ces matériaux ont des propriétés communes en raison de leurs liaisons essentiellement iono-covalentes :

- température de fusion élevée ;
- grande dureté ;
- absence de ductilité aux basses températures ;
- fragilité, faible ténacité [1].

On peut considérer deux grandes catégories de produits, les céramiques dites « traditionnelles » et les céramiques dites « nouvelles » ou « techniques ».

Les céramiques traditionnelles concernent les céramiques destinées au bâtiment (carreaux, brique, etc...).

Les céramiques nouvelles : les matériaux appartenant à cette famille sont très variés car ils comprennent non seulement des céramiques oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , etc...) mais aussi de nombreux composés non-oxydes comme les carbures, nitrures, borures et les composites de toute nature. En fonction du domaine d'application, on peut distinguer : les céramiques thermomécaniques, électroniques et ceux pour application diverses (optique, nucléaire, médecine, etc...).

Dans notre étude, on s'intéresse aux céramiques électroniques. On appelle céramiques électroniques : les céramiques diélectriques (condensateurs), piézoélectriques (transducteurs appliqués à la conversion électromécaniques), magnétiques (elle concernent essentiellement les différents ferrites), supraconductrices et électrooptique. Les principaux composés utilisés sont le titanate de baryum BaTiO_3 , le titanate de plomb (PT) et le zirconotitanate de plomb $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) [2].

2. Définitions :

2-1. La piézoélectricité :

Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux dans lesquels les centres de gravité des charges positives et des charges négatives ne coïncident plus lorsqu'on soumet le matériau à une contrainte qui agit dans une certaine direction cristallographique. Il s'ensuit une déformation élastique qui induit des charges positives et négatives sur les faces opposées du cristal. [3]

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui les déforme. C'est l'effet piézoélectrique direct et ce phénomène est réversible : l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (effet piézoélectrique inverse) [4]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants.

Par exemple si une plaque piézoélectrique (figure 1) polarisée dans la direction indiquée par P , porte des électrodes au-dessus de ses deux faces plates, alors un effort de compression fait entrer un courant transitoire dans le circuit externe et un effort de tension produit le courant dans le sens opposé (figure 1(a)).

Réciproquement, l'application d'un champ électrique produit une contrainte dans le cristal, dite une contrainte négative, l'inversion du champ cause une contrainte positive (figure 1(b)). Les changements de la polarisation qui accompagnent l'effet piézoélectrique direct se manifestent par l'apparition des charges sur la surface en cristal [5].

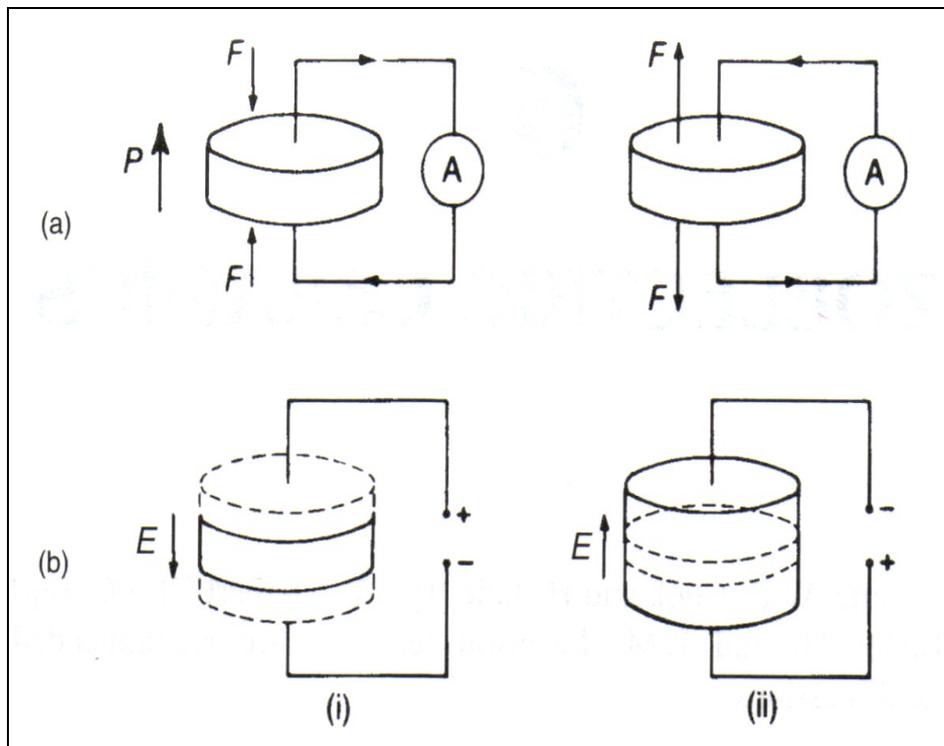


Figure 1 : (a) l'effet piézoélectrique direct, (b) l'effet piézoélectrique indirect : (i) contraction ; (ii) expansion, les lignes discontinues indiquent les dimensions originales [5].

2-1-1. Les matériaux piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques présentent un intérêt particulier en raison de la forte densité d'énergie élastique qu'ils peuvent générer dans un volume réduit et de leur faible impédance électrique, ce qui permet de faire des actionneurs basse tension fortement

miniaturisés et des capteurs de micro-déformations très sensibles. Les concepts ont été validés sur des démonstrateurs divers utilisables dans de nombreux domaines concernant l'optique, le contrôle de vibration et l'acoustique hautes fréquences.

Les premiers cristaux piézoélectriques connus avaient surtout des propriétés intéressantes pour faire des oscillateurs, à savoir bien les quartz pour générer des signaux très stables en fréquences [6], la tourmaline et le sel de seignette ou de rochelle ($\text{NaKC}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Des matériaux ont été utilisés, au moins étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques. On distingue essentiellement :

- les cristaux naturellement piézoélectriques (qui appartiennent aux classes non centrosymétriques :

- Cristaux ioniques tels que : SiO_2 , AlPO_4 , AlN , TeO_2 , Tl_3VS_4 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{12}$, Tl_3TaSe_4 .
- Cristaux semi-conducteurs tels que CdS , CdSe , AsGa .

-les matériaux ferroélectriques rendus monodomaine par polarisation tels que :

Les cristaux LiTaO_3 , LiNbO_3 , LiIO_3 , LiGaO_2 et les plastiques polymères non polaires PVF_2 (polyvinylidène difluoride) etc...

- les céramiques PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$] [7].

2-2. La ferroélectricité :

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges positives du cristal ne coïncide pas avec le centre de gravité des charges négatives. La représentation de la polarisation en fonction du champ électrique dans l'état ferroélectrique montre l'apparition d'une boucle d'hystérésis : la polarisation croît jusqu'à ce que les dipôles soient alignés dans l'ensemble du cristal et elle persiste lors de la réduction du champ jusqu'à zéro. La polarisation ne diminue que lorsqu'un champ opposé est appliqué (Figure 2) [8, 9].

Un cristal dans un état diélectrique normal n'a pas d'hystérésis notable lorsque le champ est augmenté et inversé lentement. Dans certains cristaux, le moment dipolaire

ferroélectrique peut rester inchangé sous l'action du champ électrique maximal qu'il est possible d'appliquer sans causer de dommage au cristal.

La ferroélectricité disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température appelée température de transition au dessus de laquelle le cristal est dans un état paraélectrique. Le terme paraélectrique suggère une analogie avec le paramagnétisme et implique une décroissance rapide de la constante diélectrique lorsque la température augmente [8].

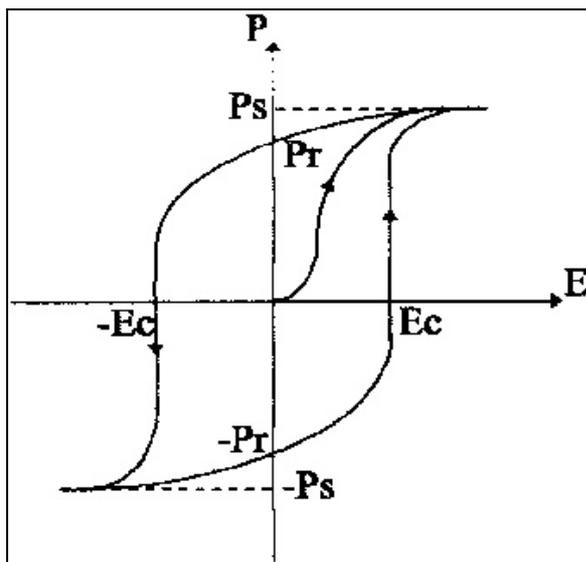


Figure 2 : Cycle d'hystérésis $p = f(E)$ d'un corps ferroélectrique

2-2-1. Polarisation Diélectrique :

En présence d'un champ électrique ξ , une force s'impose à un dipôle électrique et l'oriente selon le champ appliqué, comme le montre la figure 3.

La polarisation désigne l'alignement de moments dipolaires atomiques ou moléculaires, permanents ou induits, sur un champ électrique externe appliqué [10].

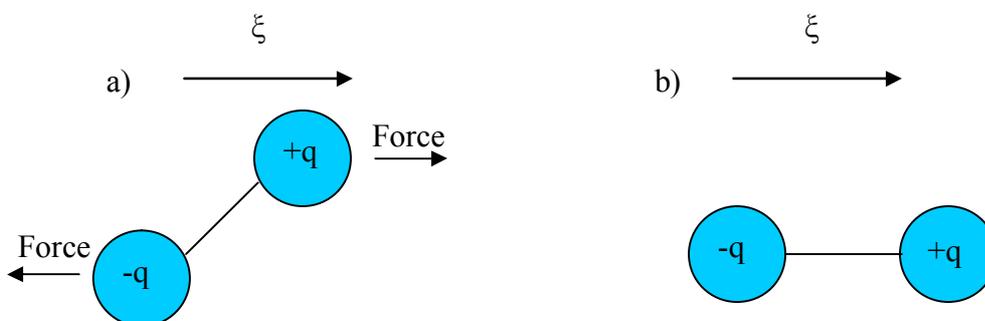


Figure 3 : a) Forces imposées à un dipôle par un champ électrique. b) Alignement du dipôle sur le champ électrique [10].

La polarisation \vec{P} caractérise la densité de charges de polarisation à la surface d'un diélectrique. C'est un vecteur qui pointe dans la direction du moment dipolaire des charges de polarisation, orienté des charges négatives vers les charges positives. La grandeur de \vec{P} est égale à la densité surfacique σ_p des charges de polarisation :

$$\vec{P} = \frac{d\vec{P}}{dV}, \quad |\vec{P}| = \sigma_p$$

Polarisation \vec{P} et champ électrique \vec{E} pointent dans la même direction. Les lignes du champ électrique \vec{E}_{pol} produit par les charges de polarisation, vont des charges surfaciques positives vers les charges négatives du diélectrique, elles sont opposées aux lignes du champ polarisant \vec{E} [11]. La figure 4 présente cette propriété.

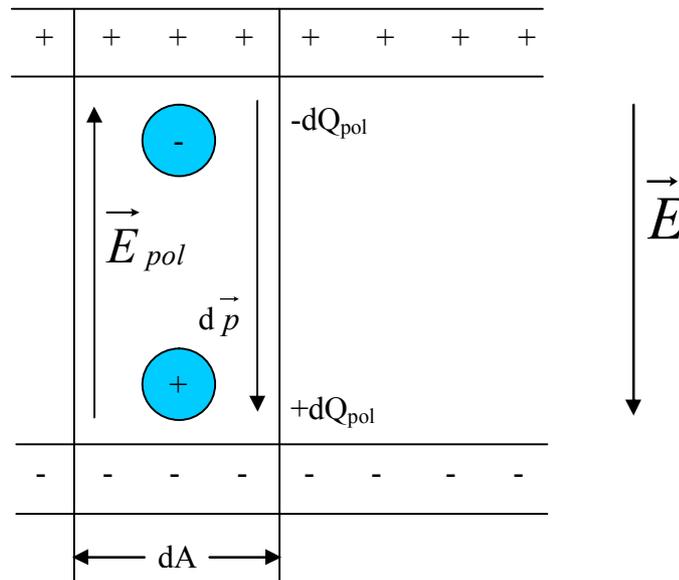


Figure 4 : Polarisation d'un diélectrique [11]

Avec :

$\pm dQ_{pol}$: charges de polarisation, $d\vec{p}$: moment dipolaire des charges de polarisation,

\vec{E}_{pol} : champ produit par les charges de polarisation, \vec{E} : champ polarisant extérieur.

Il y'a plusieurs types de polarisation : (1) polarisation électronique ; (2) polarisation d'orientation (polaire) ; (3) polarisation par charges d'espace et (4) la polarisation atomique ou ionique. Elles sont illustrées schématiquement dans la figure 5.

Les polarisations électroniques et ioniques, qui entraînent des réarrangements des charges électriques sur de très faibles distances (inférieures au diamètre atomique), persistent dans une vaste gamme de fréquences allant des micro-ondes aux ultraviolets pour la polarisation électronique et jusqu'aux infrarouges pour la polarisation ionique. Par contre, la polarisation d'orientation, qui se produit dans les matériaux moléculaires, requiert des réorientations des dipôles à l'échelle moléculaire ; elle ne peut donc avoir lieu au-dessus d'une certaine fréquence déterminée par la taille des molécules et par l'intensité de leurs moments dipolaires moléculaires [3].

La dernière source de polarisation est la polarisation par charges d'espace non intentionnel causé par les radiations cosmiques comme elle peut être piégée dans le matériau durant le processus de fabrication [12]. La polarisation de charges d'espace comporte un transport limité des porteurs de charge jusqu'à ce qu'ils soient arrêtés à une barrière potentielle, probablement une frontière de grain ou des phases [5].

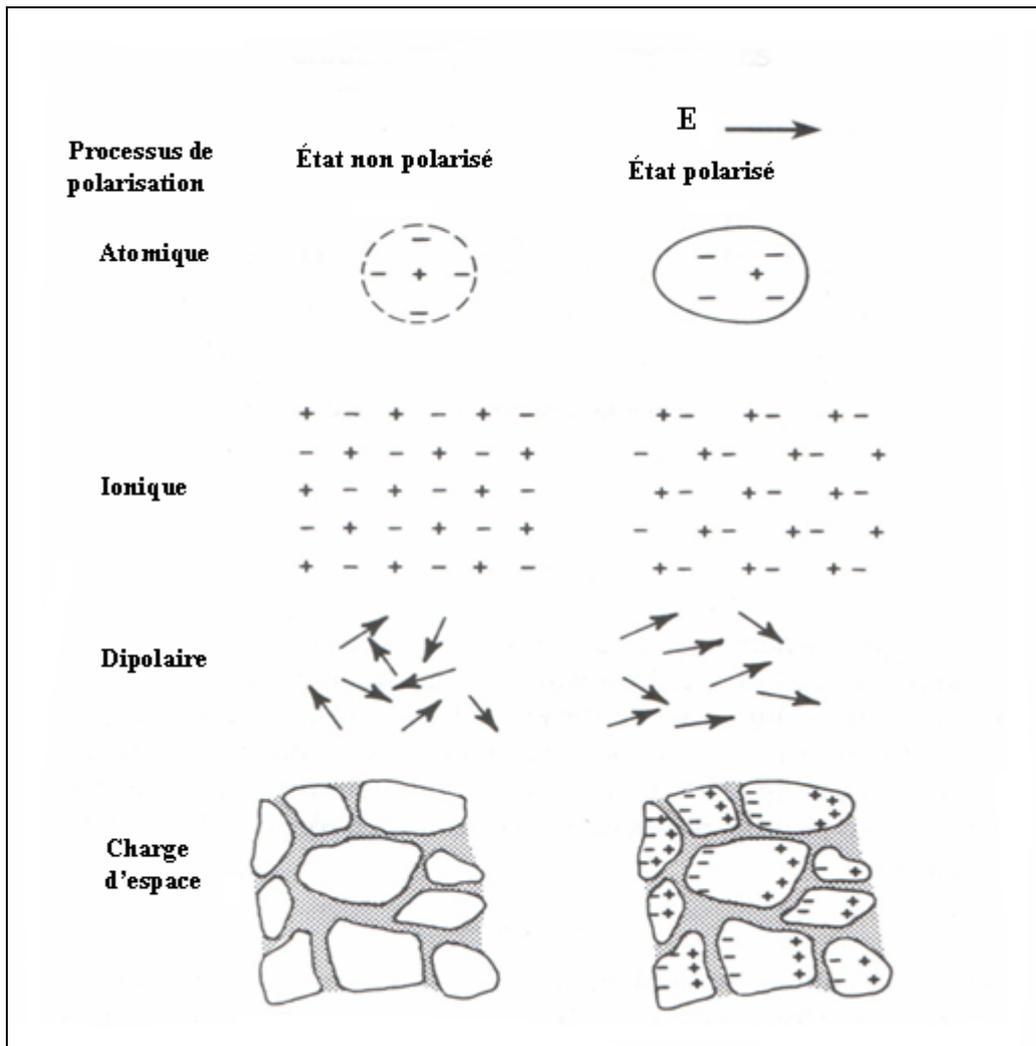


Figure 5 : représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation [5].

2-2-2. Polarisation des matériaux ferroélectriques :

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaine » [13]. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est

responsable de certaines pertes dans la céramique [14]. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaines sont moins mobiles.

Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Ce processus s'appelle la **polarisation du matériau** (figure 6).

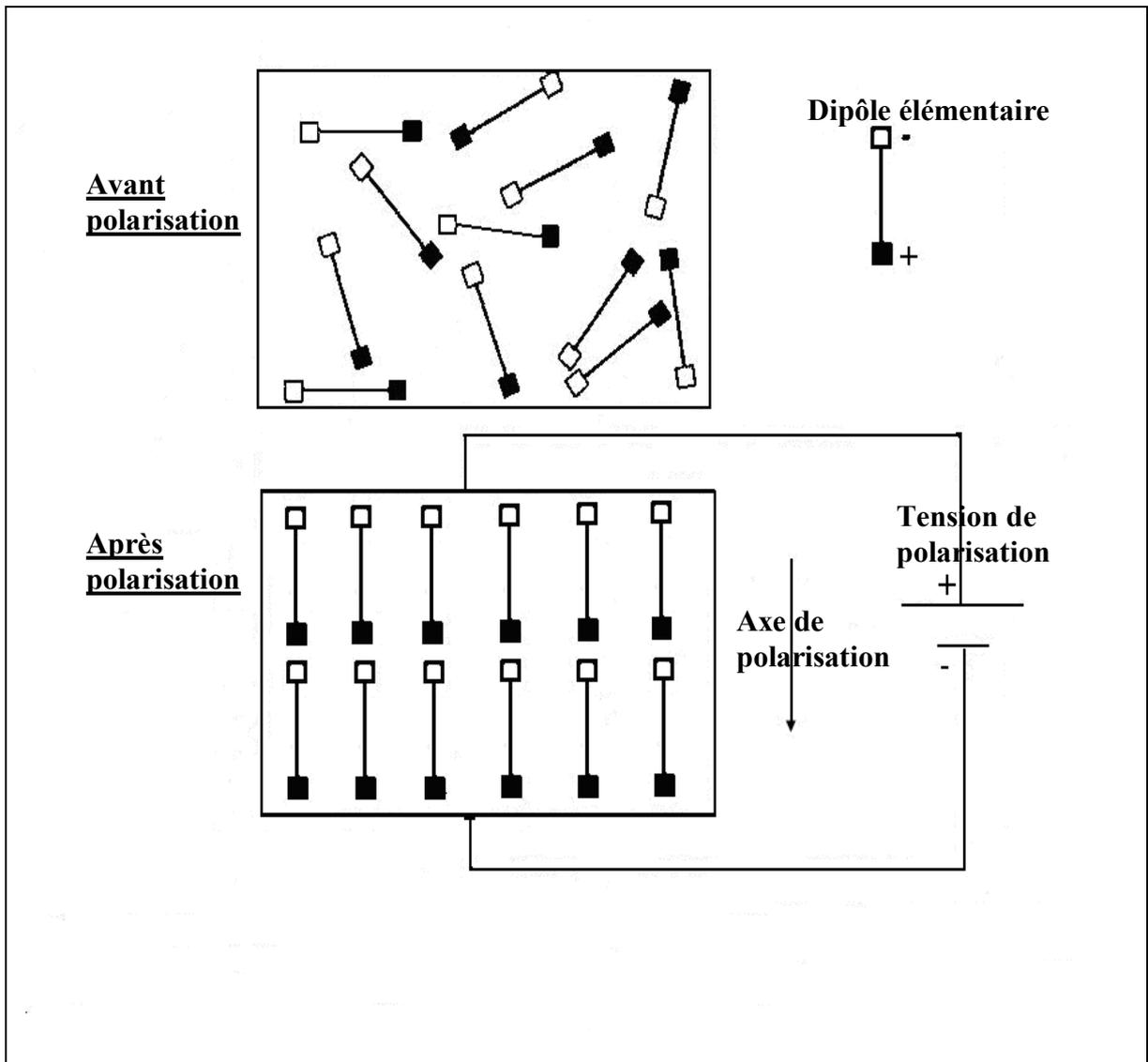


Figure 6: Etape de polarisation des dipôles électriques par l'application d'un champ électrique dans le cas des céramiques ferroélectriques polycristallines comme le PZT [33]

L'orientation des domaines dépend donc de leur configuration initiale. D'après Berlincourt [15], dans les matériaux de structure perovskite, le basculement des domaines à 180° est total car il ne nécessite pas de déformations structurales, contrairement aux réorientations des domaines à 71° , 90° et 109° qui entraînent des distorsions importantes de la maille [16]. La figure 7 représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

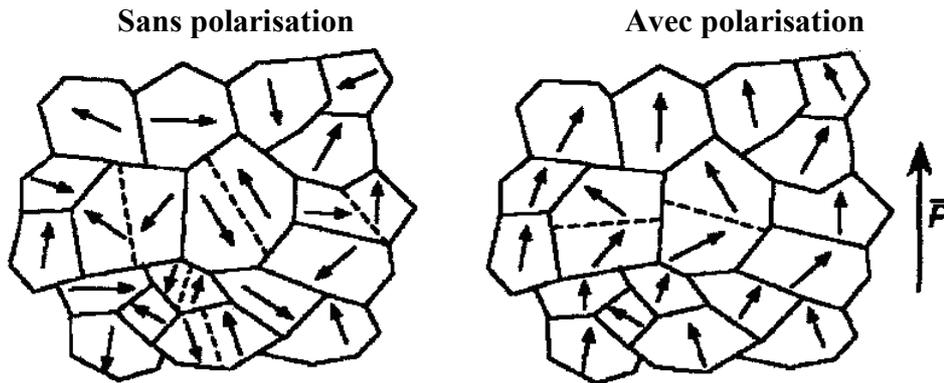


Figure 7 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

2-2-3. Le point de Curie :

Le point de Curie T_C est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative ϵ_r ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$) atteint une valeur maximale. Au-delà de T_C , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique qui est généralement non polaire. Le passage polaire non polaire correspond à une transition de phase. La symétrie cristalline de la phase paraélectrique est toujours plus grande que celle de la phase ferroélectrique [4].

2-3. La pyroélectricité :

L'effet pyroélectrique a été nommé par David Brewster [17], c'est le développement des charges électriques sur les surfaces des certains cristaux

noncentrosymétriques et optiquement actives qui possèdent un axe polaire dans leurs réponse à un changement de température [18], les matériaux pyroélectrique sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [19].

2-4. Céramiques Piézoélectriques typiques :

2-4-1 Titanate de Baryum : BaTiO_3

Le Titanate de Baryum, structure perovskite, est un matériau ferroélectrique avec une constante diélectrique élevée. Il est largement utilisé dans la manufacture des composés électroniques et dans les condensateurs [20]. Au-dessus de 120°C , l'ion Ti^{4+} est à la fois au centre du cube dont les sommets sont occupés par les ions Ba^{2+} et d'un octaèdre formé par les ions O^{2-} (figure 8).

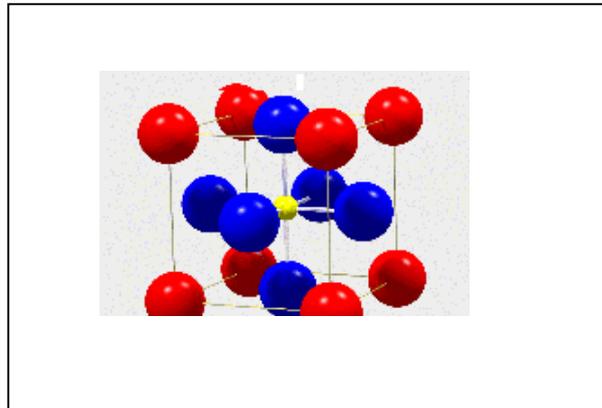


Figure 8: Structure du BaTiO_3

Dans cette structure le cristal est paraélectrique car les centres de gravité des charges négatives et positives coïncident. Mais, si l'on abaisse la température, au-dessous du point T_C les ions Ti^{4+} vont se déplacer dans une même direction, celle de l'axe Z provoquant l'apparition d'une polarisation électrique spontanée P , les ions O^{2-} se déplaçant dans le sens contraire (figure 9).

Le cristal a subi une transition structural cubique/ quadratique à $T_C = 120^\circ\text{C}$ associée à une transition paraélectrique/ ferroélectrique. Le cristal BaTiO_3 subit à plus basse température d'autres transitions structurales mais qui conservent sa propriété d'être ferroélectrique [21]. Le BaTiO_3 était initialement préparé par chauffage du carbonate de baryum et du dioxyde de titane à haute température [9].

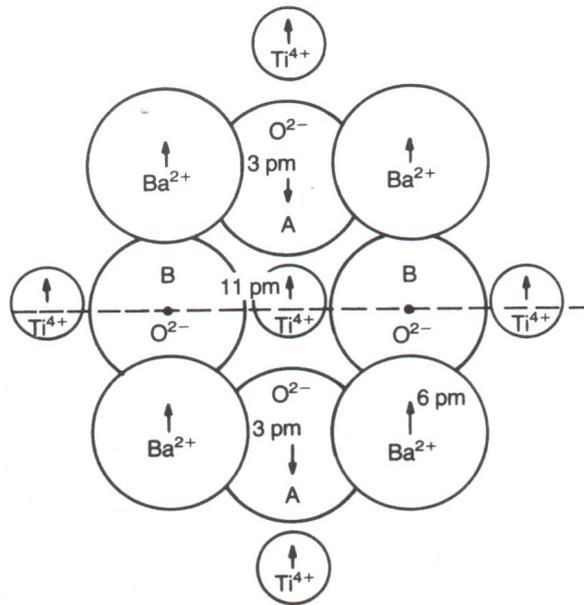
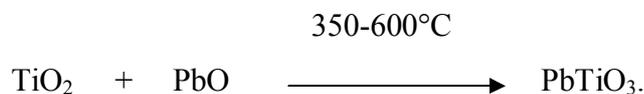


Figure 9 : Approximation des déplacements ioniques dans la déformation cubique-quadratique dans le BaTiO_3 [5].

2-4-2. Titanate de Plomb : PbTiO_3 :

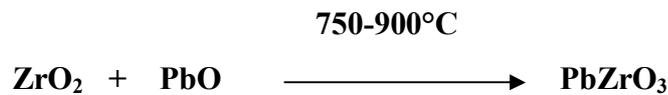
Le Titanate de Plomb est une structure perovskite ferroélectrique de même type que BaTiO_3 ($c/a > 1$) [22]. C'est un matériau piézoélectrique très utilisé à cause de sa haute température de Curie $T_C = 490^\circ\text{C}$ et de sa basse constante diélectrique (≈ 200) [23]. Au-dessus de cette température (T_C) il est paraélectrique et de symétrie cubique, la valeur de paramètre a est de $3,96\text{\AA}$ à 535°C . Le PbTiO_3 est obtenu par réaction à l'état solide entre PbO et TiO_2 :



À la température ambiante le titanate de plomb est une substance ferroélectrique et possède une symétrie quadratique [24, 25] avec les paramètres $a = 3,894 \text{ \AA}$; $c = 4,14 \text{ \AA}$ et $c/a = 1,132$.

2-4-3. Zirconate de Plomb PbZrO_3 :

Le Zirconate de plomb est obtenu par réaction entre ZrO_2 et PbO :



C'est une substance antiferroélectrique qui possède une température de Curie de 230°C . À cette température, le Zirconate de plomb subit une transformation allotropique qui sépare le domaine de stabilité de la variété orthorhombique avec les paramètres de maille $a = 5,87 \text{ \AA}$; $b = 11,74 \text{ \AA}$; $c = 8,10 \text{ \AA}$ de la variété cubique paraélectrique [26, 27].

2-4-4. Zirconate Titanate de Plomb :

La formule chimique du PZT est $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Cette structure est de la forme ABO_3 (Figure 10). La maille perovskite du PZT peut être sous trois formes différentes suivant la température et le rapport Zr/Ti :

- cubique lorsque la température est supérieure à la température de Curie (T_C), ce qui correspond à la phase paraélectrique.

- quadratique lorsque la température est en dessous de T_C et $x < 0,45$ (dominance du titane).

- rhomboédrique lorsque la température est en dessous de T_C et $x > 0,5$ (dominance du zirconium).

On notera que lorsque x est compris entre 0,45 et 0,5 environ, la phase obtenue est un mélange de quadratique et de rhomboédrique. Cette phase est dénommée *morphotropique*. Elle est importante car c'est dans cette zone que le PZT présente ses meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [28].

Les PZT présentent des propriétés pyroélectriques importantes permettant d'envisager des applications comme capteurs de température ou infra-rouges. Cela peut être également un inconvénient car cette sensibilité à la température entraîne une variation des propriétés piézoélectriques du PZT.

Les propriétés du PZT varient suivant le rapport entre titane et zirconium et ce rapport peut être ajusté suivant l'application visée (piézoélectrique, ferroélectrique, diélectrique ou pyroélectrique) [29].

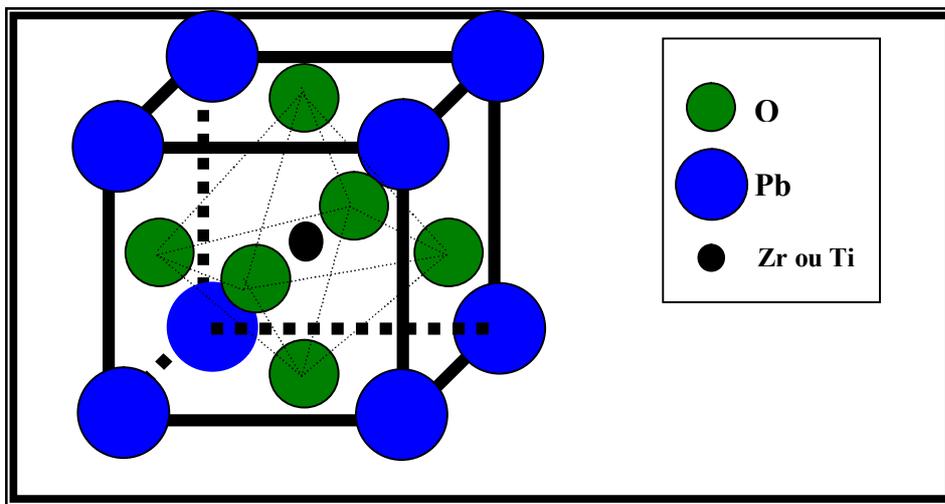


Figure 10: Structure pérovskite cubique.

2-4-4-1. Rappel sur la structure perovskite :

La structure des perovskite cubiques normales (CaTiO_3 , kZnF_3 ...) peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres BX_6 liés par leurs sommets, chaque X appartenant à deux octaèdres. Les ions A occupent les lacunes séparants les octaèdres. On obtient ainsi un assemblage tridimensionnel d'octaèdres dont les axes tétraonaux sont confondus avec ceux de la maille. Si les dimensions relatives des octaèdres et des ions A sont incompatibles avec cette configuration, on observe des distorsions de cette structure type (rotation(s) des octaèdres autour de un deux ou trois axes, déformation des octaèdres...) qui se traduisent par un abaissement de la symétrie [30].

Pour un composé ABO_3 ayant la structure perovskite, Goldschmidt [31, 32] définit un facteur de tolérance t tel que :

$$R_A + R_O = t \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (R_B + R_O)$$

Toute solution possédant la structure perovskite, doit satisfaire les conditions suivantes :

$$\text{Soit le composé suivant : } (A[A_2^2 A_3^3 \dots A_n^k]) (B[B_2^2 B_3^3 \dots B_n^l])O_3$$

Où k et l indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

1. La condition d'électroneutralité :

$$\sum_{I=1}^k X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{J=1}^l X_{Bj} n_{Bj} = 6$$

avec :

X_{Ai} : la fraction de moles au cation A_i .

X_{Bj} : la fraction de moles au cation B_j .

n_{Ai} : nombre de valence du cation A_i .

n_{Bj} : nombre de valence du cation B_j .

2. La condition stoechiométrique :

$$\sum_{I=1}^k X_{Ai} = 1 ; 0 \leq X_{Ai} \leq 1.$$

$$\sum_{J=1}^l X_{Bj} = 1 ; 0 \leq X_{Bj} \leq 1.$$

3. La condition géométrique :

Les rayons des cations doivent obéir à la relation :

$$t = (\overline{R_{Ai}} + R_O) 2^{1/2} / (\overline{R_{Bj}} + R_O).$$

avec :

$$\overline{R_{Ai}} = \sum_{I=1}^k X_{Ai} R_{Ai} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i.$$

$$\overline{R_{Bj}} = \sum_{J=1}^l X_{Bj} R_{Bj} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j.$$

Si $t = 1$, on a une structure idéale de compacité maximale.

Si $0,89 < t < 1$, l'ion B peut être mobile dans le réseau, on considère la structure comme étant déformée.

Si $0,8 < t < 0,89$, la structure est déformée : le barycentre des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives, donc c'est un composé ferroélectrique.

2-4-4-2. Diagramme de phase de la solution solide PZT

La figure 11 est une schématisation du diagramme de phase du PZT.

La zone notée AF sur la figure 11 est une phase antiferroélectrique caractéristique du zirconate de plomb (PbZrO_3) et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique.

Lorsque x est compris entre 0,45 et 0,5 environ, la phase obtenue est la **Frontière Morphotropique de Phase (FMP)** [33]. La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques [34]. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [35].

Les deux phases ferroélectriques sont obtenues par déformation de la maille cubique paraélectrique, et présentent alors un moment dipolaire permanent. Pour la phase quadratique, un côté du cube est allongé pour donner l'axe c alors que les deux autres côtés sont comprimés pour donner les axes a quadratique. Pour la phase rhomboédrique, le cube est étiré suivant une diagonale qui traverse entièrement la maille [33]. Une représentation schématique de l'obtention de ces phases est donnée sur la figure 12.

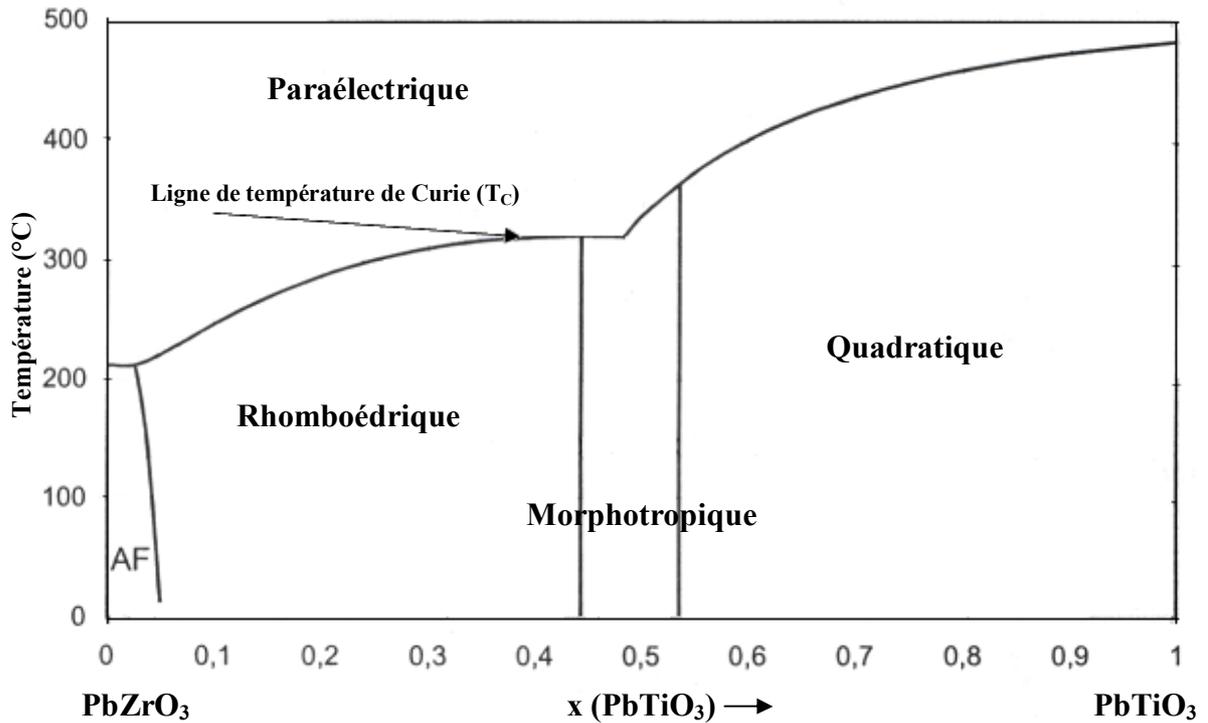


Figure 11 : Diagramme de phase du PZT [33].

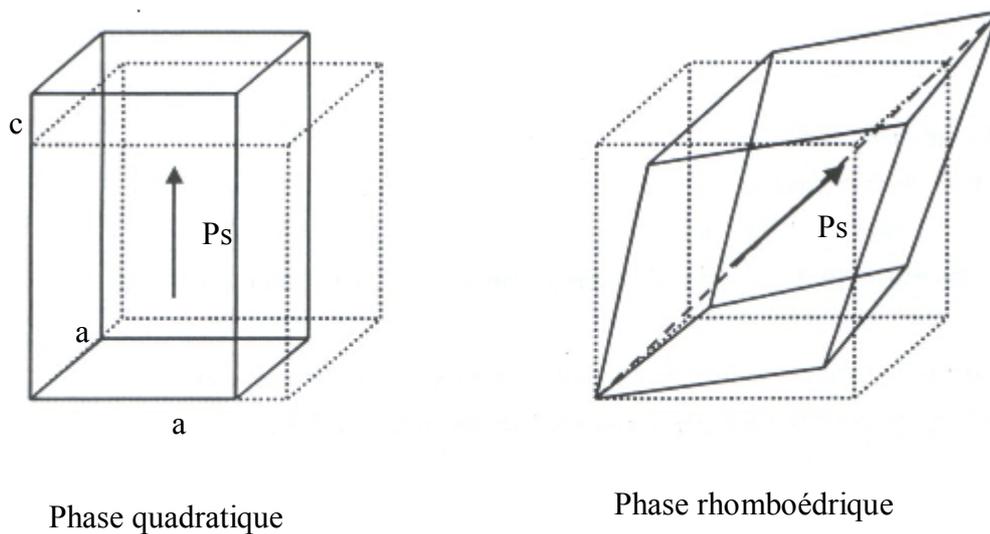


Figure 12 : Déformation de la maille perovskite cubique du PZT donnant les phases quadratique et rhomboédrique suivant le rapport $Zr/Zr+Ti$. Les pointillés délimitent la phase cubique de base [33].

2-5. Caractéristiques piézoélectriques et dopage des PZT :

Les céramiques (PZT) peuvent être classés dans deux groupes :
Les PZT doux et les PZT durs.

PZT doux

Habituellement les PZT doux ont de hautes valeurs de coefficient piézoélectrique (d_{33}) $300 pC/N$, un champ coercitif bas ($E_C < 2KV/mm$) et une polarisation rémanente élevée ($P_r > 0,3 \mu C/mm^2$) [36].

C'est le cas par exemple de La^{3+} (site A) ou Nb^{5+} et Ta^{5+} (site B) (dopants donneurs) qui entraînent une grande permittivité, un coefficient de couplage élevé, et une diminution du facteur de qualité mécanique (Q_m) et du point de Curie.

De plus, les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont facilement dépolarisables sous sollicitations extérieures.

PZT durs:

Ce sont les dopants accepteurs, comme : Fe^{3+} , Mg^{2+} et Al^{3+} . Ils provoquent l'augmentation du facteur de qualité mécanique Q_m mais abaissent les pertes diélectriques et les pertes mécaniques [37].

Deuxième partie : Techniques expérimentales:

1. Diffraction des rayons X sur poudre :

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- de déceler la présence d'impuretés,
- de tester la cristallinité du matériau ...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres de la maille cristalline a , b , c , α , β , γ ,
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
- des mélanges de poudres, des solutions solides,
- la présence d'un éventuel désordre structural,
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon... [30]

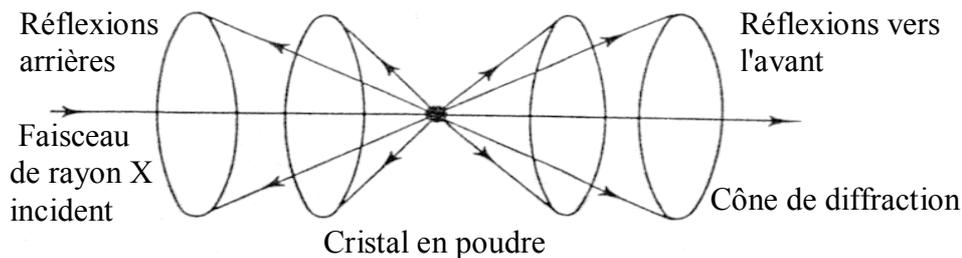


Figure 13 : Diffraction des rayons X sur poudre [38]

1-1. Rappel :

En 1913, W.H. W.L. Bragg (le père et le fils) ont déterminé la structure cristalline de NaCl puis celle de nombreux autres composés en particulier KCl, ZnS, CaF₂, CaCO₃ et le diamant. W.L Bragg avait remarqué que la diffraction des rayons X s'effectuait comme la réflexion sur les plans d'atomes dans le cristal, mais que les rayons X n'étaient réfléchis que pour certaines orientations du cristal par rapport à la source de rayonnement et par rapport au détecteur.

Dans la diffraction des rayons X, la réflexion n'a lieu que si les conditions d'interférence constructive sont satisfaites. La figure 14 illustre la condition de Bragg pour la réflexion des rayons X par un cristal [9].

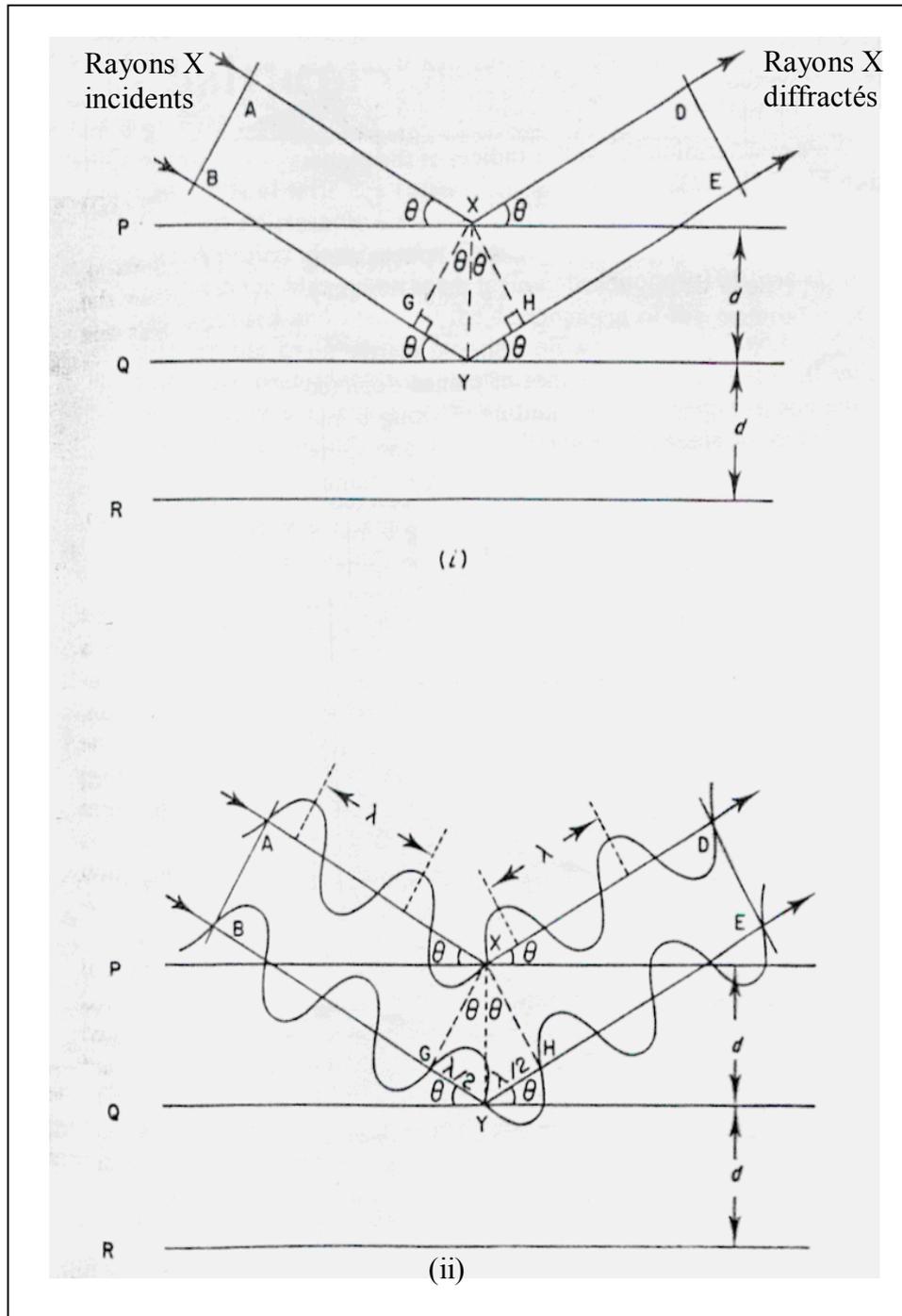


Figure 14 : La condition de Bragg [38]

Le dessin (i) montre un faisceau monochromatique de rayon X incident sur la surface d'un cristal à un angle θ . P, Q et R représentent les limites d'une famille des plans cristallins d'espacement d . Le rayon AX est diffracté par l'atome situé sur le plan P (c'est à dire par l'atome situé en X) et le rayon BG par l'atome situé sur le plan Q (Y) (c'est à dire par l'atome situé en Y) par un montant : $GY + YH$. Ceci est nommé par différence de marche, tel que :

- L'angle $GXA = 90^\circ$ et l'angle $AXP = \theta$ donc l'angle $PXG = 90 - \theta$.
- L'angle $PXY = 90^\circ$, alors l'angle $GXY = \theta$.

Similairement on peut montrer que l'angle $YXH = \theta$.

A partir : ΔGXY , $\sin \theta = GY/d$ donc $GY = d \sin \theta$.

ΔYXH , $\sin \theta = YH/d$ donc $YH = d \sin \theta$.

La différence de marche $(GY + YH) = 2d \sin \theta$.

Maintenant, pour que les deux faisceaux réfléchis (XD et YE) émergent en un seul faisceau d'intensité raisonnable, ils doivent se renforcer, c'est-à-dire être en phase l'un avec l'autre. Ces interférences constructives ont lieu si la différence de marche des faisceaux est un multiple entier de la longueur d'onde. Si λ est la longueur d'onde des rayons X, alors :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

avec :

hkl : les indices de Miller.

d_{hkl} : la distance interplanaire.

n : ordre de diffraction.

Le dessin (ii) montre la condition de Bragg quand $n=1$, ou la différence de marche égal à une longueur d'onde ($GY+YH = \lambda/2 + \lambda/2$) [38].

1-2. Principe de la méthode de diffraction sur poudres :

Cette méthode a été inventée par P.Debye et P.Scherrer. Un pinceau monochromatique de rayon X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientation aléatoires. La taille des microcristaux est de l'ordre de 0,01 à 0,001mm.

Etant donné le très grand nombre de microcristaux (de 10^7 à 10^{13}) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle θ défini par la relation de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident [30].

1-3. Identification des phases :

Chaque phase cristalline produit des spectres de diffraction des rayons X caractéristiques de la structure de sa maille, distances interréticulaires d_{hkl} et intensités réfléchies I_{hkl} , il est donc possible de l'identifier. Cette méthode est difficile et efficace dans les cas simples (nombre de phases limitées, composition connue). Elle est inextricable si les phases sont très nombreuses et si leur composition s'écarte de la composition du corps qui a servi à établir la carte du fichier.

La méthode des poudres permet également l'identification des différentes substances .La banque de données ICDD (International Center for **D**iffraction **D**atta) réunit tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographiques et informatiques pour les comparer avec celui d'une substance inconnue [39].

1-3-1. Méthode ASTM :

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs mesurées (d_m , I_m). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_m est spécifique du réseau, celle des I_m est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constituant ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagrammes de toutes les espèces cristallines connues. Un tel fichier a été constitué par l'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials).

1-3-2. Méthode de recherche manuelle :

Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience ayant montré que dans la plupart des cas les trois couples de nombres (d_1 , I_1), (d_2 , I_2), (d_3 , I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance. Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances minérales et organiques.

1-3-3. Méthode de recherche informatisée :

L'identification d'espèces par diagramme de poudre se prête bien à l'informatisation. Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines de milliers d'espèces en mémoire sur un disque dur. Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Les disques à lecture optique CD-ROM permettent de multiplier encore la quantité d'informations pouvant être stockées et se disposer de bases de données complètes.

Un logiciel adapté permet l'identification semi-atomique à l'aide de programmes de comparaison des pics expérimentaux et des équidistances caractéristiques des espèces en mémoire. Il recherche dans le fichier le meilleur accord avec le diagramme et affiche les phases les plus probables avec un facteur de confiance.

1-3-4. Incertitudes et impossibilités d'identification :

Cette méthode présente plusieurs inconvénients à savoir :

- Substance non fichée.
- Trop grande imprécision de mesure (substance mal cristallisée).
- Orientations préférentielles faussant les rapports d'intensités et pouvant faire disparaître certaines raies.
- Ecart de composition chimique affectant les d_m et les I_m (p. ex. solides, substitutions).
- Mélanges d'espèces.

L'identification d'espèces pures répertoriées est très simple. Dans le cas des mélanges d'espèces, le problème n'est facilement soluble que pour un petit nombre de constituants. Il faut identifier les corps purs, donc rechercher des combinaisons de raies compatibles avec un constituant possible. Pour cela il est important de connaître la composition élémentaire (fluorescence X), la méthode de préparation d'un matériau synthétique, l'origine d'un minéral ou d'une roche [40].

I-4. Diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER)

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER) opérant en géométrie focalisant de type Bragg- Brentano (**Figure 15**). Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

- La source de rayons X produit par une anticathode de cuivre et alimente par un générateur fonctionnant sous 1800 W (45 kV, 40 mA). L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .
- La radiation $K\alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur en germanium, localisé avant l'échantillon, a focalisé asymétrique (courte distance focale $a = 124 \text{ mm}$, longue distance focale $b = 216 \text{ mm}$).
- L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de diamètre 401mm.
- Un compteur à scintillation muni d'un discriminateur d'impulsion, permet

l'acquisition des données. La fente d'analyse, d'une ouverture de $0,05^\circ$, est placée à l'intersection du cercle de focalisation, correspondant au point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .

Le diffractomètre est associé à un ensemble informatisé, le système de diffraction étant exploité par le logiciel DIFFRAC-AT développé par SOCABIM [41].

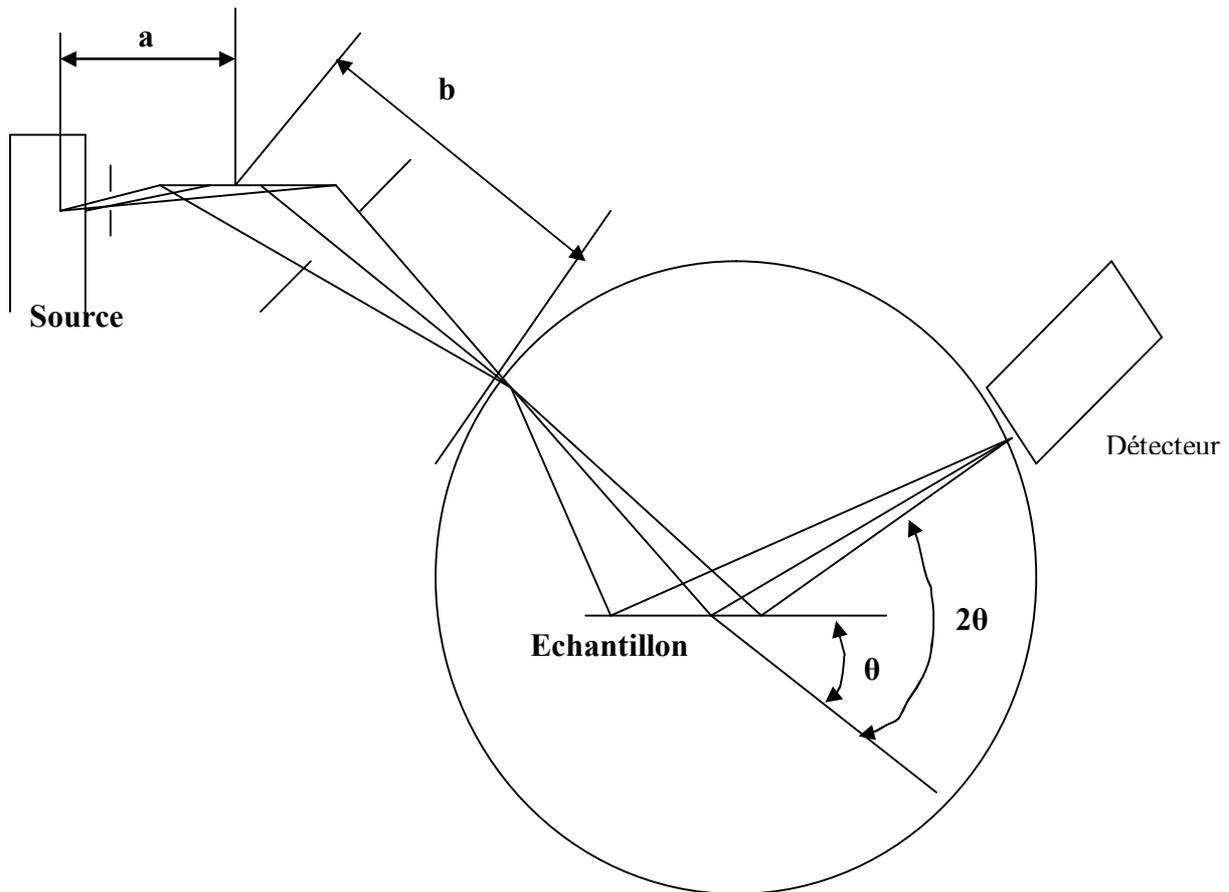


Figure 15 : Diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en rayonnement monochromatique.

2. Analyse thermique :

1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La thermogravimétrie est une technique qui sert à mesurer le poids d'une substance ou d'un échantillon en fonction de la température, c'est une analyse quantitative qui permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se

traduisent, sous l'effet de la température et sous l'atmosphère contrôlée, par une variation de poids. La mesure résultant d'une analyse thermogravimétrique s'appelle un thermogramme, il représente la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température du four [42].

2. Analyse thermique différentielle (ATD) :

Cette analyse permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un traitement thermique, elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Cette mesure est obtenue par comparaison de la température de l'échantillon à celle d'une référence subissant le même traitement [42].

3. Analyse différentielle calorimétrique :

Si un matériau subit une réaction (un changement de structure, oxydation, réduction, fusion, etc...) quand on fait varier sa température, on observe souvent une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement (réaction exothermique) ou une absorption (réaction endothermique) de chaleur. Le principe de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) consiste à suivre à température croissante ou décroissante, l'évolution de l'énergie de l'échantillon à étudier. La méthode calorimétrique différentielle est très simple dans son principe, mais nécessite un grand soin dans sa mise en œuvre [39].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 25, 26, 141, Hermes science Europe LTD, (2001).
- [2] **R. Perrin, J. P. Scharff**, Chimie industrielle, 632, 639, 640, (1999).
- [3] **J. P. Bailon, J. M. Dorlot**, Des matériaux, 427, 433, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, (2000).
- [4] **B. Guiffard**, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [5] **A.J. Moulson, J.M. Herbert**, Electroceramics : Materials, Properties, Applications, 52, 53, 340, 2nd Ed., Chichester, England 2003.
- [6] **P. Gaucher**, SFC-mems V3. Doc (2002)1.
- [7] **R. Berterottière**, Technique de l'ingénieur E1890-4, (1984).
- [8] **C. Kittel**, Physique de l'état solide, 354, 355, Édition Dunod (1998).
- [9] **L. Smart et E. Moore**. Introduction à la chimie du solide, 76, 114, 297, Masson, Paris, (1997).
- [10] **William D.Callister**, Science et, Génie des matériaux, 565, 568, 5^e édition, Dunod, Canada, (2001).
- [11] **H. Stöcker, F. Jundt, G. Guillaume**, Toute la physique, 460, 461, Dunod, Paris, (1999).
- [12] **W. David Richerson**, Modern Ceramic Engineering properties, Processing, and use in Design, 252, 254, University of Utah Salt Lake City, Utah, United States of America (1992).
- [13] **Burfoot, J.C et Taylor, G.W.** Polar dielectrics and their applications. London: Mac Millan press, 1979, 465p.
- [14] **Lambeck, P.V et Jonker, G.M.** Ferroelectric domain stabilization in BaTiO₃ by bulk ordering of defects. Ferroelectrics, 1978, Vol. 22, pp. 729-731.
- [15] **S. Leden**, Thèse de doctorat, Lyon (2000).
- [16] **D. Berlincourt, Krueger, H. H. A.** Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys, 1959, vol. 30, n°11.
- [17] **D. Brewster**, Observations on the pyro-electricity of minerals, Edinburgh, J.Sci. 1, 208-215 (1824).

- [18] **Jenny P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi**, Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists, 171, United States of America (1994).
- [19] **Jean-Marie HAUSSONNE**. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, 36, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2002).
- [20] **Hsiao-Lin, Wang**, Structure and Dielectric Properties of Perovskite -Barium Titanate (BaTiO_3), 2, San Jose State University (2002).
- [21] **P. Papon, J. Leblond, Paul H.E.Meijer**. Physique des transitions de phases, 234, Dunod, Paris, 1999, 2002.
- [22] **B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo**. Properties of Piezoelectric Ceramics in the solid –solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-lead Oxide: Tin Oxide and Lead Titanate-Lead Hafnate, J. Res. Nati. Bur. Std, 55 (1955) 239.
- [23] **N. Ichinose, M. Kimura**, J. Appl. Phys. Vol 31 (1992) 3033.
- [24] **H. Terauch and S. Lida**, J. Phys. Society. Japan. Vol 53 n°5, (1984), 1558.
- [25] **Y. Ichi and M. Takashige**, J. Phys. Society. Japan 52 n°4, (1983) 1127-1130.
- [26] **B. Jaffe, W. R. Cook Jr, and H-Jaffe**, Piezo-electric Ceramics, 115, 123, Academic Press London and New York, 1971.
- [27] **G. Tammann et H. Kalsing, Zangorg Allgemchem**, 10[2] 68-89 (1985).
- [28] **MITSUI, T.** Landolt-Bornstein : Numerical data and functional relationships in science and technology. Berlin: Springer Verlag, 1969. Vol. 3, ferro and antiferroelectric substances, p. 308.
- [29] **VIJAY, DP., DESU, S.B., PAN, W.**, Reactive ion etching of lead zirconate titanate (PZT) thin film capacitors, Journal of the Electrochemical Society, 1993, vol. 140, n°9, p.p. 2635-9.
- [30] **Jean-Jacques Rousseau**. Cristallographie géométrique et Radiocristallographie, 155, 205, Masson, Paris, (1995).
- [31] **A. I. Smolenski et V. A. Agronoliki**, Isvestia Academic. Science URESS, serie phys, (1957) 223.
- [32] **K. Okazaki**, Ceram. Eng. For Dielectric, Tokyo, (1969).
- [33] **E. DEFAY**, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [34] **K. Kakogawa, J. Mohri, H. Takahashie et al.** A compositional fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Solid State Commun, 1977.
- [35] **C. Cheon, J.park**. Temperature stability of the resonant frequency in Cr_2O_3 doped $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. J. Mater. Sci. Lett, 1997.

- [36] **H. Zheng, Ian.M. Reaney, and William. E. Lee**, J. Am. Ceram. Soc. 85 [9] 2337 (2002).
- [37] **C. Prakash, O.P.Thakur, Mater.** Letters 57 (2003) 2310-2314.
- [38] **C. Whiston**, X-Ray Methods, 30, 31, 32, 46, (1996).
- [39] **R. Makhloufi**, Thèse de magister, Université de Biskra (2000).
- [40] **J.Pierre Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, 220, 221, 222, Dunod, Paris, (1997).
- [41] **J.J. Rousseau**, cristallographie géométrique et radiocristallographie (2000).
- [42] **J. Lynch**. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, 300, 303, 304, (2001).