

CHAPITRE I GENERALITES, DEFINITIONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

PREMIERE PARTIE – GENERALITES ET DEFINITIONS

I– Introduction

Les premiers objets en céramique datent de l'époque préhistorique (Fin du néolithique). Pourtant, les « tuiles » de la navette spatiale sont en céramique. C'est-à-dire si ce matériau accompagne l'histoire de l'humanité, d'hier à demain et à l'heure actuelle [1], son emploi s'avère indispensable dans pratiquement tous les domaines de l'activité humaine, par exemple la céramique (terre, faïence, grès, porcelaine, vitro porcelaine, céramique technique) et sa présence en permanence dans notre vie de tous les jours : Sanitaire (Eleviers, lavabos, têtes de robinets, etc.), carrelage, briques, tuiles, vaisselle d'usage ou de luxe, objets d'ornementation (Lustres, vases, souvenirs, bibelots, sculptures, etc.), électroniques (Condensateurs).

Chimiquement, les céramiques sont des matériaux non métalliques, non organiques, et qui sont obtenus sous l'action de fortes températures.

On a deux types de céramiques :

- Les céramiques traditionnelles sont représentées par exemple par les verres, les liants hydrauliques (Ciment, chaux), les produits poreux (Terres cuites, poteries, faïence stannifère, faïence fine) et les produits céramiques imperméables (Grès cérames, les porcelaines dont la pâte est dure et les porcelaines sanitaires) [1].
- Les céramiques nouvelles correspondent à de très nombreuses catégories dont les oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2), les carbures (TiC, SiC, B_4C), les nitrures (BN, Si_3N_4), les borures (ZrB_2), etc. [2].

Les progrès extraordinaires de la science des matériaux ont élargi le champ des propriétés riches en applications : propriétés électriques, magnétiques, optiques, piézoélectriques, mécaniques, nucléaires et en fonction du type d'applications, on peut distinguer : Les céramiques thermomécaniques, électroniques et les céramiques pour applications diverses (Optique, nucléaire, médicale).

Les céramiques électroniques sont des céramiques magnétiques, électrooptiques, supraconductrices et aussi diélectriques et piézoélectriques qui concernent notre thème.

II– Propriétés des céramiques

II–1– La piézoélectricité

La piézoélectricité a été découverte comme phénomène physique par les frères Pierre et Paul Jacques Curie en 1880, lorsqu'ils travaillaient sur l'apparition de charges électriques sur la surface de matériaux élastiquement déformés, tels le quartz, la blende, le sel de la Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et la tourmaline, sous l'action d'une contrainte mécanique. Une année plus tard, W. Hankel suggéra de désigner cette propriété sous le terme de piézoélectricité (du Grec *piezein*, « presser ») [3].

II–1–1- L'effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique a été observé dans certains matériaux, qui se chargent électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (Effet piézoélectrique direct). Ainsi, l'application d'un champ électrique à ces matériaux donne lieu à une déformation (Effet piézoélectrique inverse) (**Figure 1**) [4].

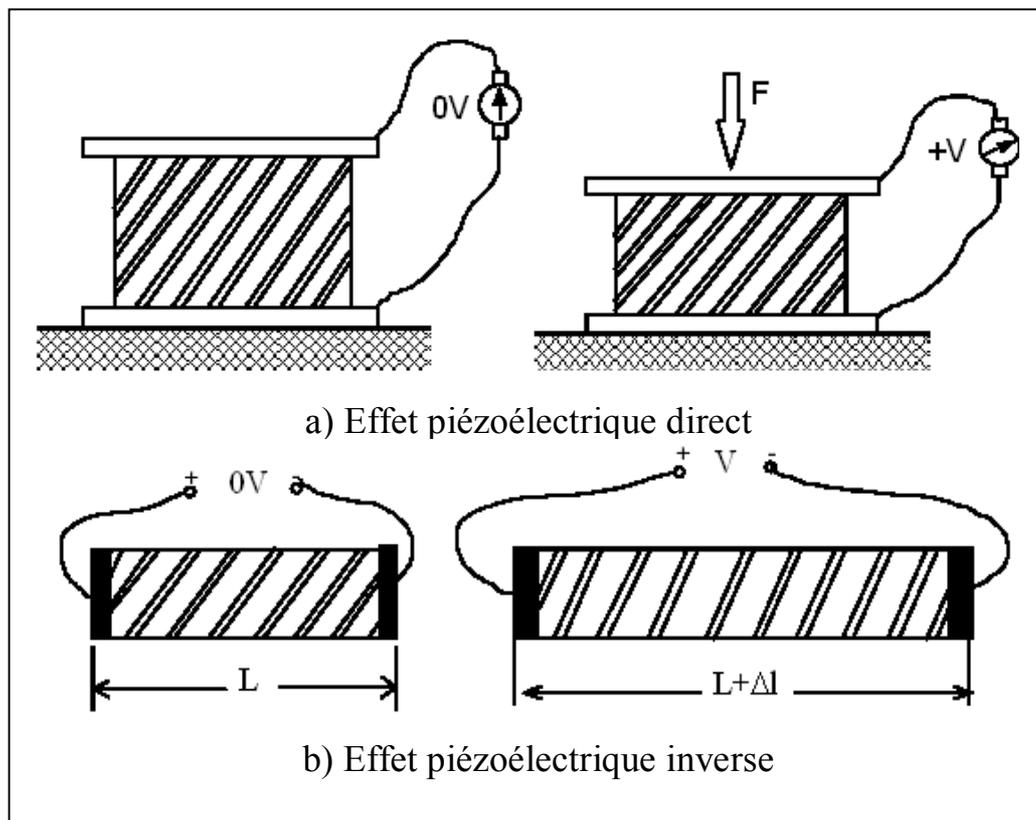


Figure 1 : Effet Piézoélectrique

II-1-2- L'origine de l'effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est dû à la nature de la structure cristalline. Ainsi, dans les cristaux non centrosymétriques, l'application d'une contrainte mécanique déplace les barycentres des charges positives et négatives faisant apparaître un moment dipolaire. Cette polarisation dépend de l'orientation de la contrainte appliquée, donc la piézoélectricité apparaît dans les cristaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie (**Figure 2**).

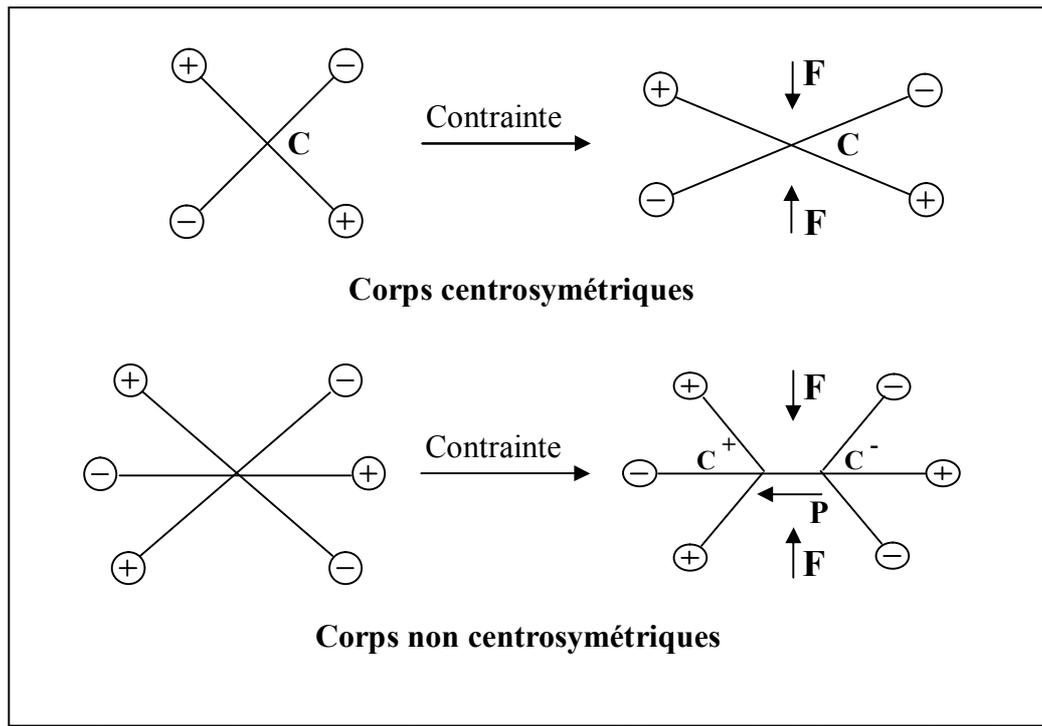


Figure 2 : L'apparition de la piézoélectricité

II-2– La ferroélectricité

La ferroélectricité est un phénomène qui a été découvert en 1921, également appelé l'électricité de seignette, car le sel de seignette ($\text{NaKC}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) était le premier matériel avéré pour montrer les propriétés ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux moléculaires à dipôles permanents. Ces dipôles sont orientés au hasard en absence d'un champ extérieur ; par conséquent, leur résultante est nulle. Donc, des matériaux ferroélectriques peuvent en effet présenter une polarisation permanente, même en absence d'un champ électrique extérieur [5].

II-2-1- La polarisation

Dans les matériaux ferroélectriques le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives; par exemple dans la pérovskite titanate de baryum BaTiO_3 , les ions Ti^{4+} et O^{2-} n'occupent plus respectivement le centre et les centres des faces de la maille (**Figure 3**), ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin, ce qui donne lieu à une polarisation non nulle ou spontanée.

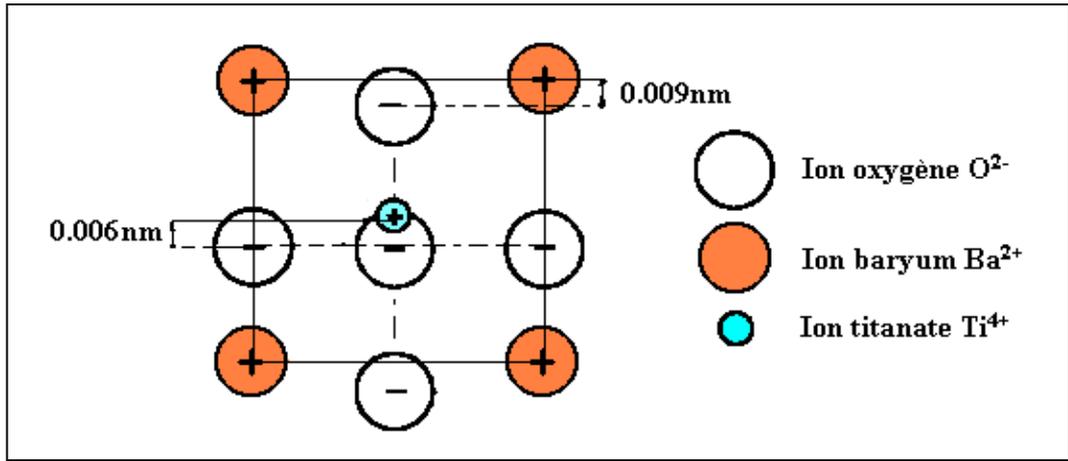


Figure 3 : Structure Cristalline Quadratique de BaTiO_3

Mais cette dernière est limitée en générale à des volumes restreints du cristal appelés « Domaines ferroélectriques », qui sont séparés entre eux par des régions dites « murs ou parois » de domaines, donc on peut dire que les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction (**Figure 4**).

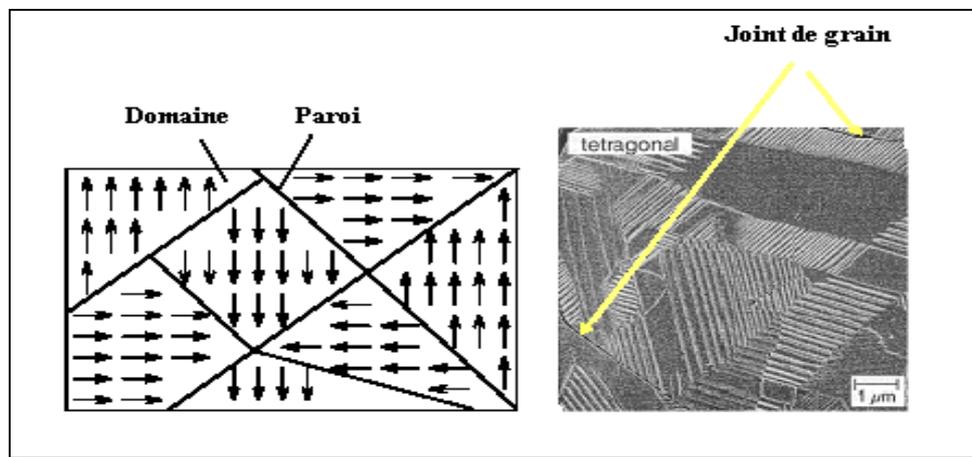


Figure 4 : Structure d'un cristal ferroélectrique en domaines

La répartition des domaines est aléatoire, donc le matériau est globalement non polaire. 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.

La réorientation des domaines dépend de leur configuration initiale, d'après Berlincourt [6], dans les matériaux de structure pérovskite le basculement des domaines à 180°C est total car il ne nécessite pas de déformations structurales, contrairement aux réorientations des domaines à 71°C , 90°C et 109°C dits ferroélastiques qui entraînent des distorsions importantes de la maille. La Figure 5 présente comme exemple la réorientation à 180° (ferroélectrique) et à 90° (ferroélastiques) [7].

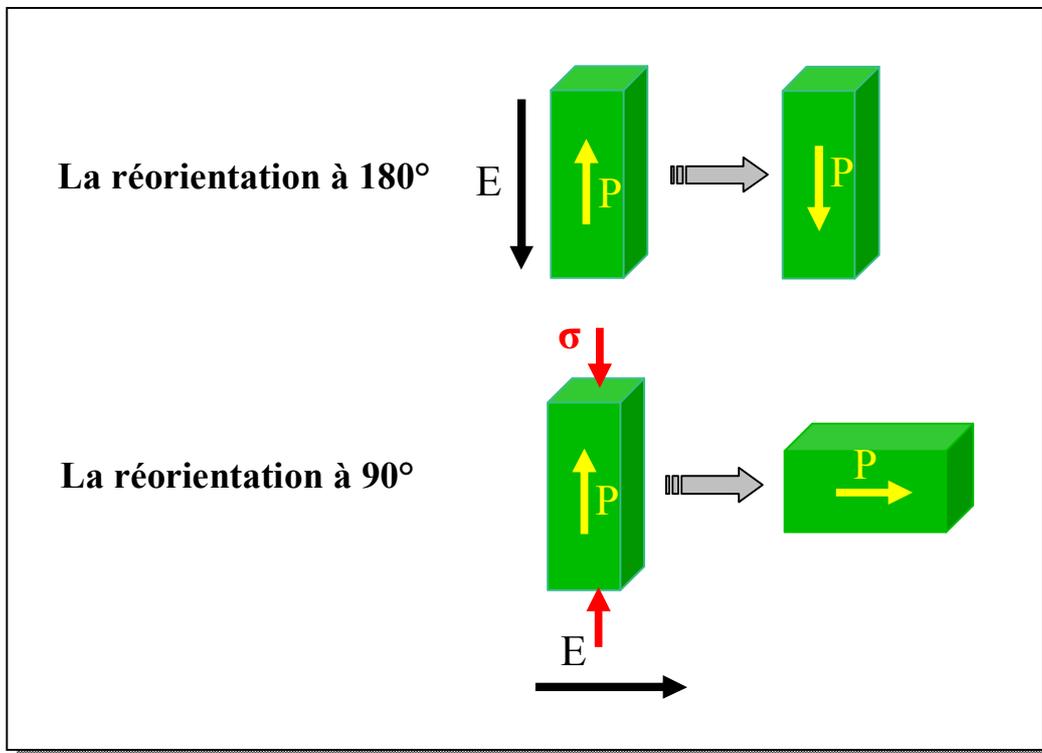


Figure 5 : La Réorientation des domaines à 180° et à 90°

II-2-2- Cycle d'hystérésis

Lorsqu'on applique un champ électrique extérieur suffisamment intense sur un matériau il se polarise, et lorsqu'on augmente sa valeur, la polarisation croît aussi, avec toutefois un certain décalage, puis sature à P_s si le champ est suffisamment important. Lorsqu'on inverse la direction du champ extérieur et qu'on diminue son intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur nulle, une polarisation rémanente P_r subsiste dans le matériau. Cette relation entre le champ électrique extérieur E et la polarisation P se traduit typiquement par un cycle d'hystérésis semblable à celui de la **Figure 6**. Ce cycle d'hystérésis est une spécificité pour tous matériaux ferroélectriques.

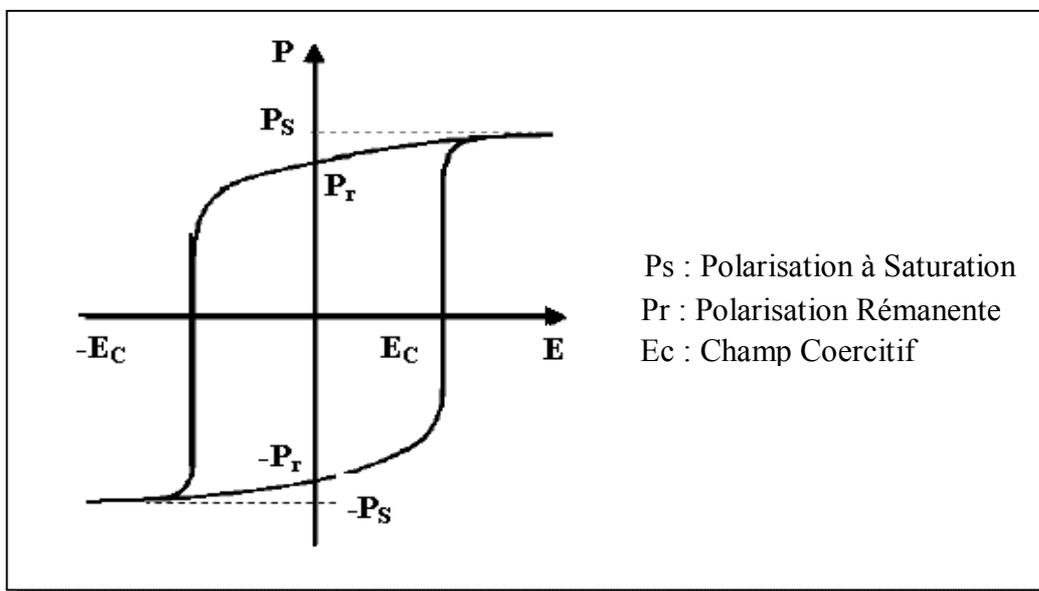


Figure 6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

II-2-3- La température de Curie T_C

La ferroélectricité d'un matériau ferroélectrique disparaît habituellement au dessus d'une température de transition T_C . En fait, au-delà de cette température le matériau ferroélectrique devient paraélectrique, c'est-à-dire que la température de Curie T_C , est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale. Comme exemple, la température de curie de titanate de plomb $PbTiO_3$ égale à 490°C , au dessous de cette température on obtient une transition de phase du cubique paraélectrique au tétragonale ferroélectrique (**Figure 7**).

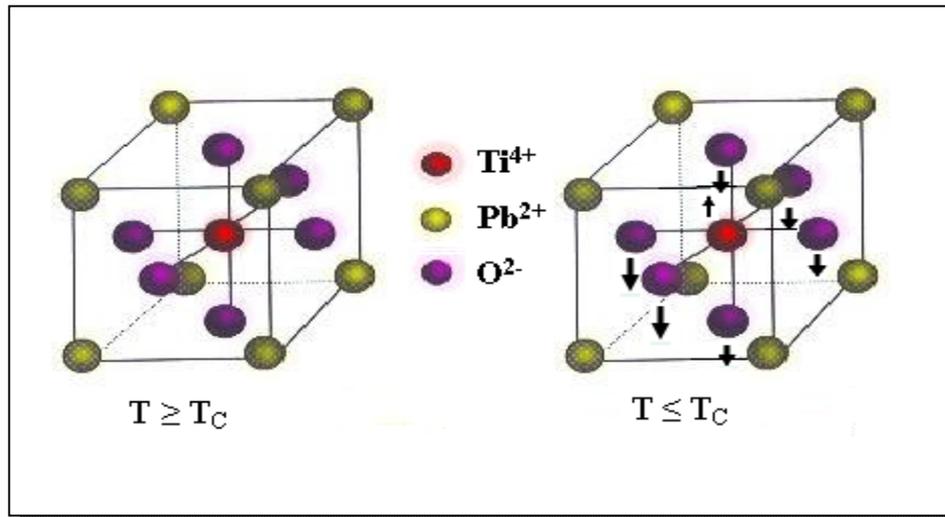


Figure 7 : la transition de phase structurale de PbTiO_3

II-3– la pyroélectricité

Les cristaux dont les mailles primitives naturelles, qui ont un moment dipolaire non nul, sont dits pyroélectriques [6]. L'effet pyroélectrique a été découvert la première fois dans la tourmaline par Théophraste et ainsi appelé par Brewster en 1824 [8]. L'effet pyroélectrique peut être décrit en termes de coefficient pyroélectrique p . Un petit changement de la température ΔT , dans un cristal, d'une façon progressive, mène à un changement du vecteur spontané ΔP_s de polarisation donnée près : $\Delta P_s = \pi \Delta T$, donc l'effet pyroélectrique était une production de moment électrique par la chaleur [9].

III– Les céramiques de structure pérovskite

III-1– La structure pérovskite

Le titanate de plomb PbTiO_3 et le zirconotitanate de plomb PZT fait partie de la famille des pérovskites. Cette classe de matériaux possède une structure cristalline semblable à celle de la pérovskite BaTiO_3 de formule chimique générale ABO_3 . Ces matériaux ferroélectriques possèdent des propriétés physiques très intéressantes: ils se caractérisent par une polarisation spontanée et réversible et par une constante diélectrique élevée. Par conséquent, ces matériaux sont très utiles dans l'industrie de l'électrocéramique et de la microélectronique.

Dans le cas d'une symétrie cubique, les cations A sont situés au sommet et leur valence comprise entre +1 et +3 ; les cations B au centre et leur valence comprise entre +3 et +6 et les ions d'oxygène au centre des faces du cube (**Figure 8**).

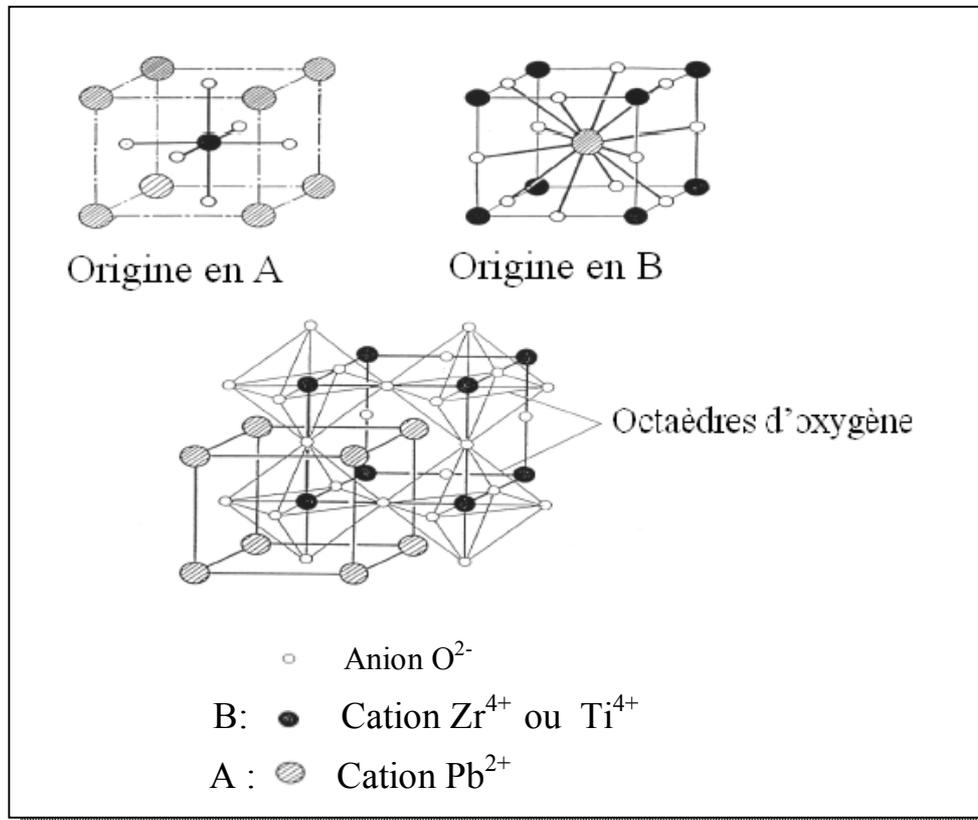


Figure 8: Structure Péroovskite Cubique

La structure pérovskite de formule générale (A₁A₂.....A_n) (B₁B₂.....B_m)O₃ sera stable seulement si les conditions suivantes seront réunies :

○ **La condition d'électronéutralité :**

Les cations A et B doivent satisfaire :

$$\sum_{i=1}^n X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^m X_{B_j} n_{B_j} = 6$$

- X_{A_i} : La fraction de moles du cation A_i
- X_{B_j} : La fraction de moles du cation B_j
- n_{A_i} : Nombre de valence du cation A_i
- n_{B_j} : Nombre de valence du cation B_j

○ **La condition stœchiométrique :**

$$\sum_{i=1}^n X_{Ai} = 1 \quad \text{Avec} \quad 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^m X_{Bj} = 1 \quad \text{Avec} \quad 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

○ **La condition géométrique :**

La structure pérovskite a un facteur de tolérance de Goldschmidt t , si t est compris entre 0,85 et 1,14, la structure est stable et elle l'est d'autant plus que t est proche de 1.

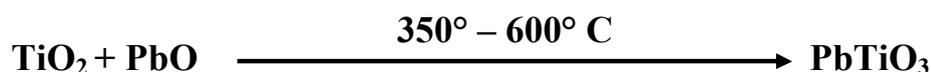
$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

▪ $R_A = \sum_{i=1}^n X_{Ai} \times R_{Ai}$ Moyenne des rayons des ions A.

▪ $R_B = \sum_{j=1}^m X_{Bj} \times R_{Bj}$ Moyenne des rayons des ions B.

III-2- Titanate de plomb PbTiO_3

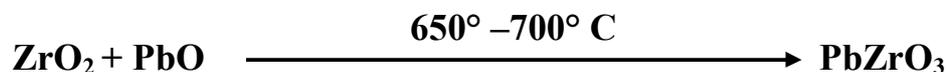
Le titanate de plomb est une substance ferroélectrique ayant une structure semblable à BaTiO_3 obtenue selon la réaction suivante :



Il possède un point élevé de Curie (490°C), lorsqu'on diminue la température au dessous de celle de Curie, on obtient une transition de phase du cubique paraélectrique au tétragonale ferroélectrique de paramètres $a = 3,894 \text{ \AA}$, $c = 4,140 \text{ \AA}$ [10, 11].

III-3– Zirconate de plomb PbZrO_3

Le zirconate de plomb est une substance antiferroélectrique ayant une structure orthorhombique obtenue selon la réaction suivante :



Il subit une transformation allotropique à la température de Curie de 230°C . Cette température sépare le domaine de la variété orthorhombique antiferroélectrique qui est stable à basse température de la variété cubique paraélectrique [12, 13].

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

$$a = 5,87 \text{ \AA}, b = 11,74 \text{ \AA}, c = 8,10 \text{ \AA}.$$

III-4– Zirconotitanate de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

Bien que le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu soit le titanate de baryum BaTiO_3 , les zirconotitanate de plomb PZT apparus en 1954 [14] dans les laboratoires japonais, et ces propriétés piézoélectriques ont été découvertes peu après par « The National Bureau of Standards » aux Etats-Unis [12]. Les PZT représentent actuellement la plus grande source de matériaux ferroélectriques de structure pérovskite grâce notamment au fait qu'elles offrent une large variété de compositions chimiques qui conduisent à une gamme importante de propriétés.

III-4-1– Diagramme de phase de la solution solide PZT

Toutes les solutions solides PZT possèdent un diagramme de phase. Par exemple, le diagramme de solution solide PZT à base de PbTiO_3 et PbZrO_3 a pour formulation générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ en fonction du pourcentage de mole de PbTiO_3 et de la température proposée par Jaffe [12] représentée sur la (Figure 9).

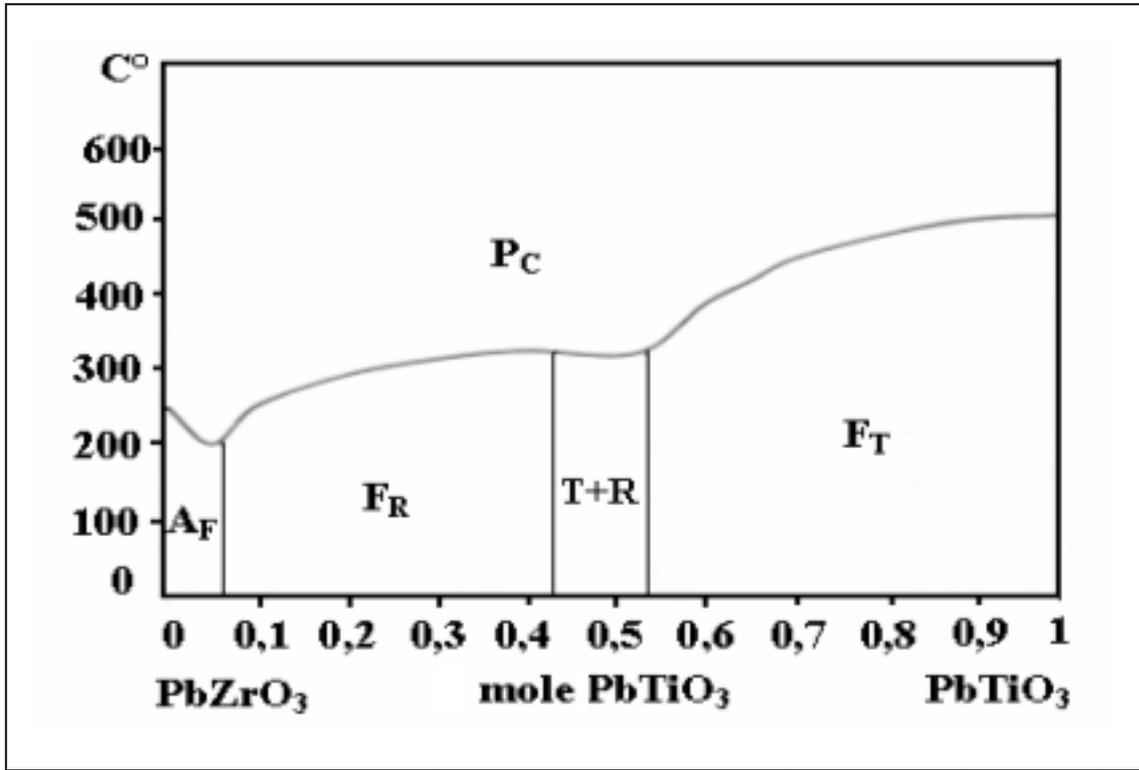
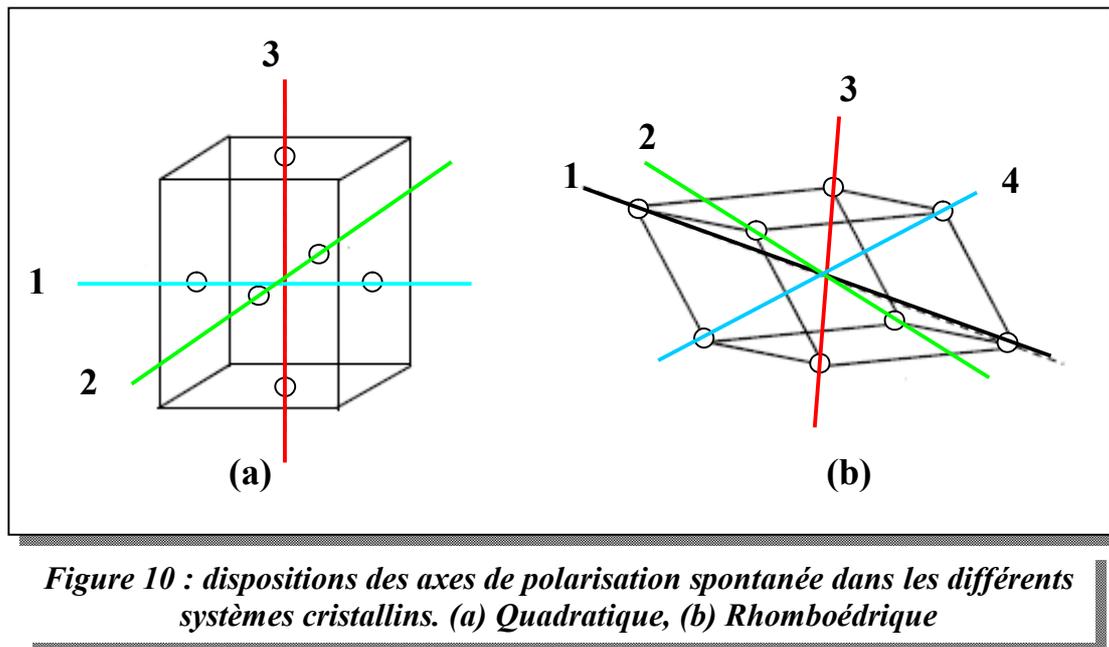


Figure 9 : Diagramme de phase de la solution solide PZT d'après Jaffe

- A_F : Antiferroélectrique
- F_R : Ferroélectrique rhomboédrique
- P_C : Paraélectrique cubique
- F_T : Ferroélectrique quadratique
- $T+R$: les deux phase ferroélectriques quadratique et rhomboédrique

La structure pérovskite à haute température est de symétrie cubique, quelle que soit la composition. En dessous de la transition de Curie, les compositions riches en titane adoptent une symétrie quadratique et les compositions riches en zirconium adoptent une symétrie rhomboédrique. La coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique donne lieu à un mélange binaire ferroélectrique. Ces deux phases sont séparées par une frontière de phase morphotropique (FMP).

La majorité des applications des PZT à l'échelle industrielle se font avec des compositions chimiques autour de la FMP, parce que les propriétés piézoélectriques et diélectriques passent par un maximum. Comme exemple, les compositions de la FMP présentent une polarisation rémanente importante car il existe 14 directions possibles de polarisation spontanée en raison du mélange de phase rhomboédrique (08 directions de polarisation possibles), et quadratique (06 directions de polarisation possibles) (**Figure 10**) [6].



III-4-2- Dopage des PZT

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple; elles sont généralement modifiées par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la structure pérovskite (ABO_3) ou au couple (Zr^{4+} / Ti^{4+}) en site B et parfois on remplace aussi l'oxygène par d'autres anions. On parle alors de dopage de matériaux.

Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué [15, 16] :

- Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (Dopants isovalents), tels que les ions Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en site A et les ions Ce^{4+} , Sn^{4+} en site B, ont souvent pour conséquence des cycles d'hystérésis mal définis, de faibles pertes diélectriques.
- Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (Dopants accepteurs), tels que les ions Na^+ , K^+ en site A et les ions $Fe^{2+/3+}$, $Mn^{2+/3+}$, Ni^{2+} en site B, ont souvent pour conséquence des cycles d'hystérésis mal définis, de faibles constantes diélectriques et de faibles pertes diélectriques.

Les matériaux PZT dopés avec des dopants accepteurs sont dits **durs** car ils dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte.

- Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (Dopants donneurs), tels que les ions Sb^{5+} , Nb^{5+} en site B et l'ion La^{3+} en site A. Les cycles d'hystérésis caractérisant ces matériaux révèlent une polarisation rémanente importante. Ils sont aussi caractérisés par de forts constants diélectriques ainsi que par des pertes importantes.

Les matériaux PZT dopés avec des dopants donneurs sont dits **doux** car facilement dépolarisables.

IV– Applications des céramiques piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories [17]:

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les applications hydro- et aéro-acoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Transducteurs pour appareils à ultrasons à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateurs) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.
- Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très réponsus pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actuateurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

DEUXIEME PARTIE – TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I– La diffraction des rayons X

I-1- Principe de la diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minérale. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral (**Figure 11**).

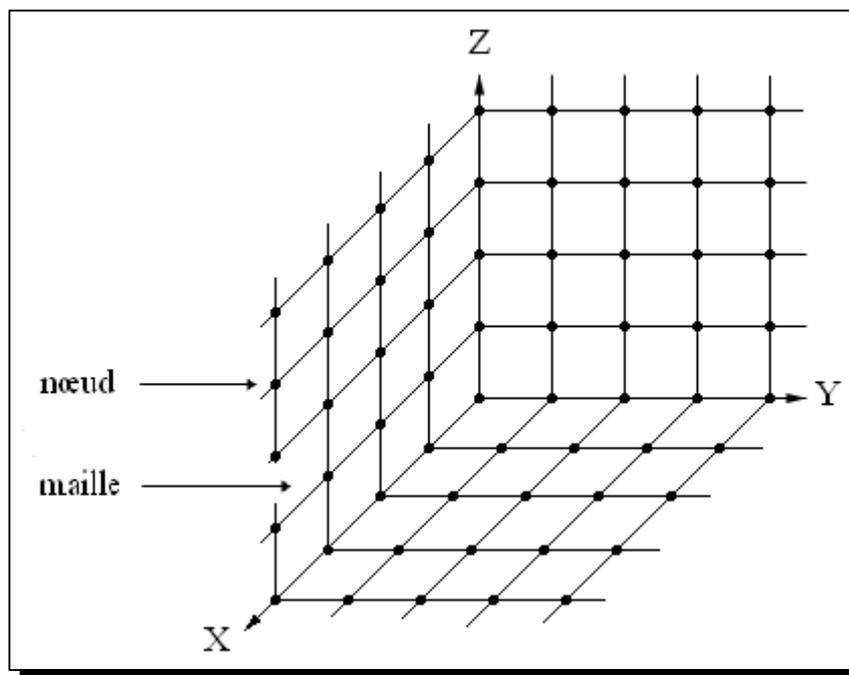


Figure 11 : Organisation Tripériodique d'un cristal

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Ces diffractions sont d'autant plus intenses que le plan est « dense », c'est-à-dire riche en atomes.

Une théorie a été élaborée concomitamment par W. L. Bragg et G. Wulff : On l'appelle la relation de Wulff - Bragg.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{(h,K,l)}}$$

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, K, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg (**Figure 12**) [18].

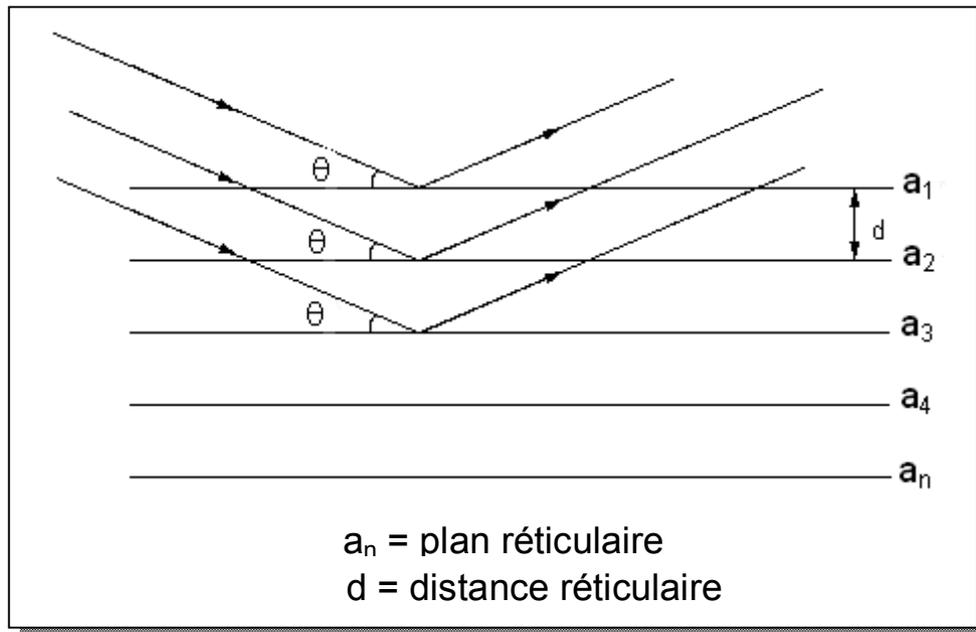


Figure 12 : Principe de la loi de Wulff - Bragg

I-2– L'appareillage de la diffraction de rayons X

L'appareillage comporte un tube de rayon X refroidi par un système de circulation d'eau (**Figure 13**). Le rayonnement X est focalisé sur l'échantillon via un système de fentes. Le détecteur est positionné par rapport à l'échantillon et se déplace avec l'angle d'incidence θ . L'échantillon et le détecteur sont couplés. La rotation de 2θ du détecteur s'accompagne d'une rotation de θ de l'échantillon. Ceci permet de conserver un angle d'incidence et de diffraction identique θ , équivalent à la moitié de l'angle de diffraction (2θ).

L'énergie du faisceau diffracté est enregistrée selon l'angle de diffraction. Ensuite les spectres de diffraction ou diffractogrammes sont, soit interprétés manuellement ou via un logiciel de traitement.

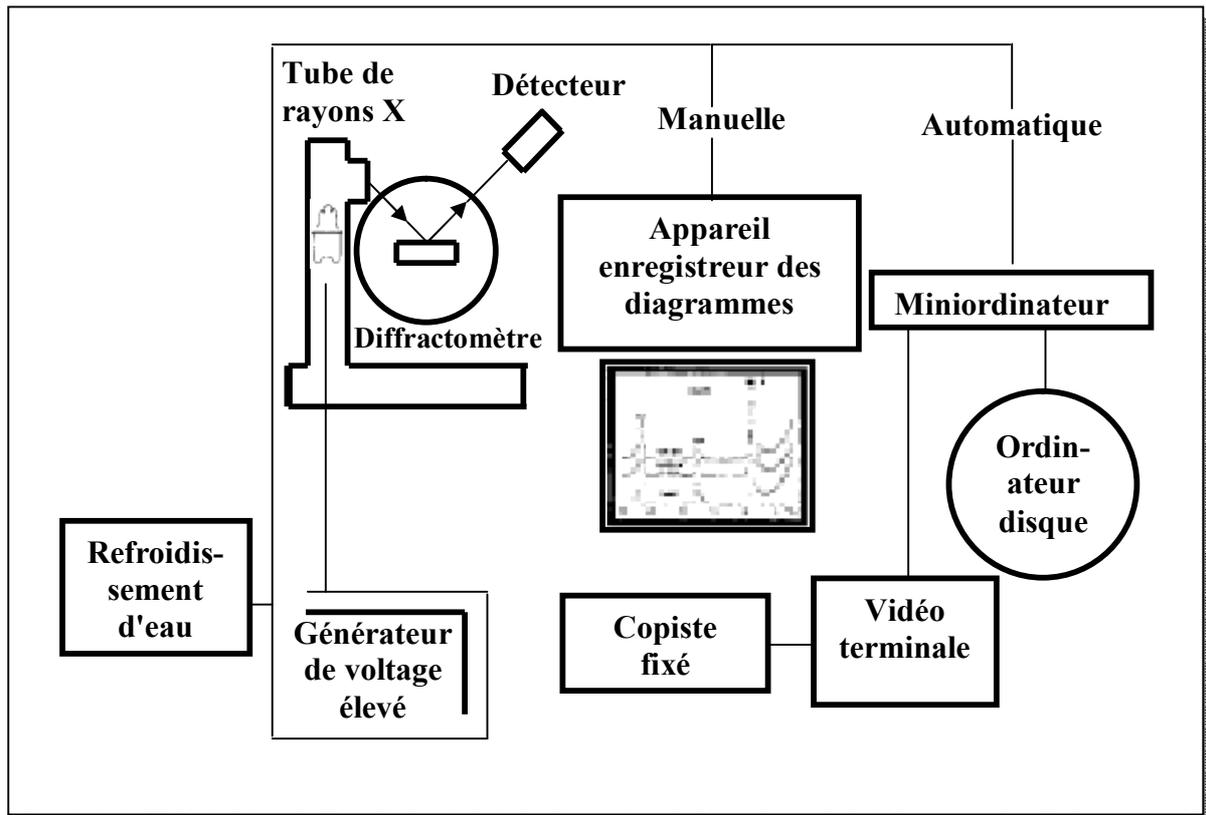


Figure 13 : Ensemble de diffraction

I-3– La méthode des poudres

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01mm), ce qui est presque toujours possible.

On impose le faisceau de rayon X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur un support de diffractomètre et bien étalée par une lame de verre.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés), il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg.

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de Bragg Brentano. Le faisceau de rayons X émis par le tube source (S) est limité par une fente de divergence, afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente (F) réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation (C) (**Figure 14**). Le détecteur effectue un déplacement 2θ tandis que celui de l'échantillon est θ .

Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction, $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse [19].

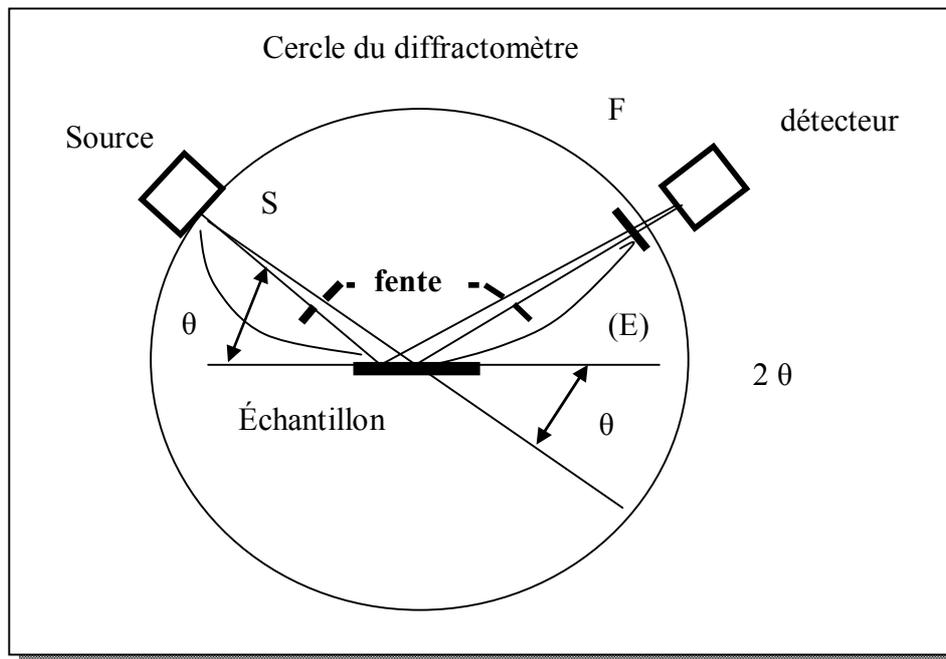


Figure 14 : principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano

I-3- Identification des constituants d'un matériau

D'après la loi Wulff – Bragg énoncée ci-dessus, on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation 2θ et la distance interréticulaire d (si on considère que le premier ordre de diffraction, $n = 1$). Un pic est présent en 2θ s'il existe dans le cristal des plans atomiques parallèles espacés d'une distance $d = \lambda / (2\sin\theta)$.

On peut donc dire que le pic représente une distance d . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde λ des rayons X utilisés.

En effet, si l'on mesure un même échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les positions en 2θ des pics seront différentes, par contre les distances d seront les mêmes.

Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en (d, I) , celle des d est spécifique du réseau, celle des I (intensité) est spécifique de la structure.

Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en (d, I) ; comme les plus connus les fichiers ASTM (American Society For Testing Materials) ou JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards).

On peut utiliser ces listes comme des bases de données pour étudier le diagramme d'un matériau puis l'identification des constituants de ce matériau [20, 21].

II– Analyse thermique

II-1– Analyse thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie est une analyse quantitative puisqu'elle mesure la variation de poids (masse) d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Cette variation est représentée par un thermogramme. Elle permet d'étudier les phénomènes physicochimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de poids [20].

II-2– Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température ΔT entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié [20].

II-3– Analyse différentielle calorimétrique (DSC)

Le principe de l'analyse calorimétrique différentielle 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 [22].

Bibliographie

- [1] Grand Larousse Universel. Tome 3, Paris, 1987.
- [2] **J. P. BAILON, J. MARIEDORLOT.** Des matériaux. 3^eéd, Ecole polytechnique de Montréal, 2000.
- [3] **P. CURIE, J. CURIE.** Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées. Tome 91, Paris, 1880.
- [4] **A. BOUZID.** Thèse de doctorat, Lyon, 2002.
- [5] **N. WASHCROFT, N. D. MERMIN.** Physique des solides. Paris, 2002.
- [6] **D. BERLINCOURT, H. H. A. KRUEGER.** Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys., 1959, Vol. 30, n°11.
- [7] **M. ELHADROUZ, T. BEN ZINEB, E. PATOOR.** Modélisation phénoménologique du comportement de ceramique ferroélectrique et ferroélastique. Paris, 2003.
- [8] **S. B. LANG.** Sourcebook of pyroelectricity. New york, 1974.
- [9] **P. PAPON, J. LEBLOND, H. PAUL, E. MEIJER.** Physique des transitions de phase, 1999.
- [10] **Y. ICHI, M. TAKASHIGE.** J. Phys-Société. Japan, 1983, Vol. 52, n°4.
- [11] **H. TERAUCH, S. LIDA.** J. Phys-Société. Japan, 1984, Vol. 53, n°5.
- [12] **B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE.** Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, 1971.
- [13] **G. TAMMANN, H. KALSING, Z. AMORG.** ALLGEN. CHEM. 10 [2], 1985.
- [14] **B. JAFFE, R. S. ROTH, S. MARZULLO.** Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solide- solution ceramic ware. J. Appl. Phys., 1954, n°25.
- [15] **H. THOMANN.** Bleizirkonat- titanate. Zeitschrift fÜR angewandte physik 20, 1966.
- [16] **Q. TAN, Z. XU, D. VIEHLAND.** Phil. Mag. B 80, 2000.
- [17] **J. M. HAUSSONNE.** Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presse polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- [18] **J. PHILIPPON.** La diffraction des rayons X. Paris, 1998.
- [19] **J. KRIER, N. BROLL.** Corrosion des matériaux. Strasbourg, 1996.

- [20] **J. LYNCH.** Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels. 2001.
- [21] **A. BOUTARFAIA.** Thèse de magister, Constantine, 1992.
- [22] **J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT.** Métallurgie générale. Masson et C^{ie}, Paris, 1969.