

INTRODUCTION GENERALE

La maîtrise des techniques d'analyse structurale à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal a largement contribué au développement de la chimie moderne de l'état solide. L'avènement de la méthode de Rietveld, de manière similaire, été à l'origine d'un essor spectaculaire de la diffraction par les poudres et, par voie de conséquence, a entraîné un développement de l'analyse structurale de matériaux disponibles seulement dans un état microcristallin. L'objet de ce mémoire est de montrer l'impact des développements modernes de la diffraction par les poudres sur l'interprétation de mécanismes réactionnels de la formation de PZT dopé par CaO, et sur l'étude structurale par la diffraction des RX par les poudres de la phase tétragonale de la PZT.

La technique des poudres a été utilisée pour une application traditionnelle comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfection structurale à partir du profil des raies de diffraction. A la fin des années 60, H. M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un diagramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilise non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelle source synchrotron rendent possible les déterminations structural *ab initio*, à partir de données obtenues sur poudre.

Au plan des applications, un domaine privilégié de l'usage de la diffraction par les poudres à l'aide de source conventionnelle de rayon X, est celui de l'étude des composés inorganiques tel que: les oxydes, les oxalates, les céramiques piézoélectriques.

Les matériaux céramiques sont les matériaux de synthèse, majoritairement constitués des phases inorganiques non métalliques à liaison essentiellement iono-covalentes, et généralement consolidés par frittage à température élevée. Les poudres de départ sont des

oxydes mixtes de formule générale ABO_3 . Les céramiques à base de zircone-titanate de plomb **Pb (Zr_x, Ti_{1-x}) O₃** notée PZT sont les plus étudiées compte tenu de leurs propriétés piézoélectriques.

L'intérêt porté à ce type de céramique résulte de leurs larges applications industriels, car les céramiques piézoélectriques sont utilisées en électronique professionnelle (propriétés des ondes de surfaces) et en télécommunications (télégraphe, écouteurs téléphoniques, ... etc.). L'un des avantages de ces céramiques réside dans leur prix de revient extrêmement bas.

Le présent travail structuré en quatre chapitres : Une présentation détaillée des développements modernes de la cristallographie des poudres ainsi que quelques généralités sur la technique, d'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse thermique comme ATD, ATG, DSC, sont présentés dans le premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre on aborde les propriétés générales des céramiques ainsi que la classification des céramiques de type PZT.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du mécanisme réactionnel de la formation de la solution solide: **Pb_x Ca_{1-x} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃** (avec $x = 0,9$ et $0,8$).

En fin, le dernier chapitre est consacré à l'affinement structurale par la méthode de Rietveld de la phase tetragonale de la solution solide de zirconate-titanate de plomb: **Pb (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃**.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Lesley Smart, Elaine Moore, Introduction à la Chimie du Solide, (1997).
- [2] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2002).
- [3] N. Audebrand, T. Bataille, P. Benard-Rocherulle, O. Hernandez, D. Louer, W. Paulus, Thématiques: Cristallographie des Poudres et Réactivité des Solides, Université de Rennes, (2001).
- [4] F. Grasset, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (1998).
- [5] Philippe Boch, Matériaux et Processus Céramiques, (2001).
- [6] A. Boutarfaia, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1992).