



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

KAOUADJI HIDAYET

Sur le thème

Initiation à la préparation et caractérisation des matériaux PZT $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	M ^r SOULIMANE Sofiane	MCA. Université de Tlemcen
Encadrante	M ^{me} EL-KORSO Sanaa	MCA. Université de Tlemcen
Examineur	M ^r BRIXI NEGASSA Amine	MCA. Université de Tlemcen
Examinatrice	M ^{me} SOULIMANE Ritha	MCA. Université de Tlemcen
Co-Encadrante	M ^{lle} KERMAD Amina	MRB. CRAPC

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	
1. Etat de l'art.....	04
2. Définition de la piézoélectricité.....	04
3. Origine de la piézoélectricité.....	05
4. Les matériaux piézoélectriques.....	05
5. Les pérovskites.....	06
5.1 Structure pérovskite ABO_3	06
5.2 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	07
6. Les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT	08
6.1 Synthèse par voie solide.....	08
6.2. Synthèse par voie liquide.....	09
7. Les applications de PZT industrielle.....	10
8. Législation.....	10
9. Matériaux sans plomb.....	11
Conclusion.....	12
Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	
Introduction.....	14
1. Réactifs Utilisés.....	14
2. Mode opératoire.....	15
3. Techniques de caractérisation.....	16
1. Analyse thermique.....	16
a. L'analyse Thermogravimétrique (ATG).....	16
b. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	17

c. Les conditions.....	18
2. Techniques de caractérisation structurale.....	18
a. Diffraction des rayons X (DRX).....	18
b. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
Conclusion.....	21
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	
Introduction.....	23
I) PZT.....	23
II) 10%PZT.....	27
III) BZT.....	29
CONCLUSION.....	33
REFERENCES.....	35

Remerciements

Il est toujours difficile de terminer une étape, partagée entre la joie d'apercevoir le point d'arrivée, promoteur de nouveaux horizons, de nouvelles expériences et le regret de laisser derrière soi un parcours souvent éprouvant autant physique que moral, mais tellement riche en sensations.

La beauté du parcours et l'enrichissement personnel que l'on tire sont dus aux rencontres que j'ai pu faire et au succès qui requiert plusieurs conditions.

Merci mon Dieu d'avoir fait du parcours de mon mémoire une réussite et un aboutissement essentiel, dans ma vie grâce aux personnes tellement estimables que j'ai côtoyées et que je tiens à remercier ici.

Ce travail a été effectué à laboratoire de catalyse et de synthèse organique, département de chimie, université ABOU BAKR BELKAID.

Je tiens à remercier le directeur Monsieur Choukchou-Braham Noredine qui m'a accueillie dans son laboratoire en m'accordant sa confiance.

Monsieur Choukchou-Braham Abd Rahim à qui Je suis extrêmement reconnaissante de m'avoir accueillie dans son équipe de recherches. Je le remercie pour sa richesse de discussions tant scientifiques que humaines.

Un grand MERCI pour Madame BEDRANE Sumeya qui a été disponible avec son savoir et sa sympathie.

Je remercie infiniment mon encadreur Madame EL KORSO Sanaa pour m'avoir confiée et dirigée ce travail.

J'exprimer mes plus profonds et sincères remerciements à Mademoiselle KERMAD Amina dont une partie de mes travaux présentés dans ce manuscrit est le fruit de son Co-encadrement.

Je tiens à remercier Monsieur SOULIMANE Sofiane pour ses conseils éclairés, ses remarques très perspicaces dont il m'a fait part tout au long de mon travail, et pour le privilège qu'il m'a fait en acceptant de présider mon mémoire.

De même je tiens à exprimer toute ma reconnaissance en vers Monsieur BRIXI NEGASSA Amine; qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Ma profonde et respectueuse reconnaissance va à Madame SOULIMANE Ritha qu'elle m'a fait l'honneur de juger ce mémoire.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire et tous le personnel technique pour leurs aide pratiques qu'il m'ont donné ont attribué dans la progression de mon travail.

Je pense notamment à Madame OUMILOUD Soumia , Mademoiselle MOKRI Fatima et Monsieur NEGUADI Sofiane .

je remercie infiniment Monsieur BOUZID Zakaria de l'Université d'Alger .

A Zineb, Wissem, Nihel et Chaimae qui ont su m'encourager avec patience.

une grande pensée va mes anciens professeurs et enseignants pour le savoir qu'ils m'ont transmis.

A toi Sanaa qui a toujours été là pour moi dès le début de mon parcours je ne te remercierai jamais assez merci pour ta joie de vivre et ta bonne humeur qui ont été pour moi une bouffée d'oxygène chaque matin.

Les derniers mots de ce remerciement iront, à mes parents, pour m'avoir toujours fait Confiance et laisser libre de mes choix, à mon futur mari Salim, qui m'a toujours soutenu moralement, à toute ma famille en particulier mes frères et sœurs. je n'oublierai pas mes amies de toujours qui se connaissent et qui ont été humbles discrètes et modestes.

Dédicace

A mes parents et tout mon entourage.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis ces dernières années la technologie des microsystèmes électromécaniques appelée MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) a connu un développement très important. Parmi leur application, l'accéléromètre qui peut déclencher l'Air Bag. Le secteur automobile, le domaine biomédical l'aviation et le spatial sont devenus des plus grands consommateurs d'électronique et de capteurs [1]. La piézoélectricité est parmi tous les mécanismes de transduction envisageable dans les MEMS les plus efficaces. Elle présente l'avantage d'avoir un effet réversible ; ce qui permet des applications comme capteur ou comme actionneur

La technologie piézoélectrique s'avère particulièrement la plus pertinente pour la réalisation de microsystèmes et permet d'apporter une amélioration significative en termes de rapidité, de coût et surtout de consommation électrique. Une étude en 2017 a présenté une feuille de route du marché des composants électriques dont le fonctionnement est basé sur la transduction piézoélectrique (figure 1) où le chiffre d'affaire frôlera les 10 milliards de dollars dans quelques années [2].

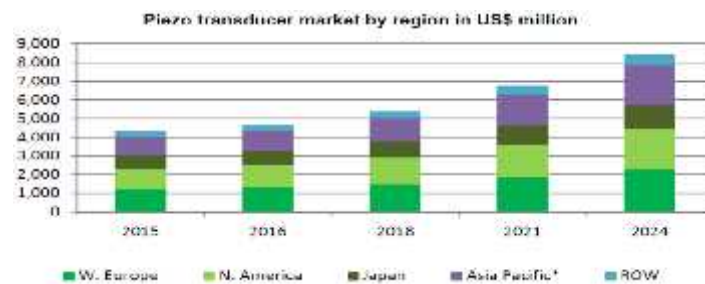


Figure 1. Feuille de route du marché des composants électriques dont le fonctionnement est basé sur la transduction piézoélectrique [2].

Cependant vers la fin du 20^{ème} siècle, l'élaboration des matériaux pérovskites de type ABO_3 suscite un intérêt croissant et renouvelé afin d'améliorer les propriétés piézoélectrique et ferroélectrique. Les qualités de ces céramiques permettent de répondre aux enjeux technologiques et économiques en assurant les fonctions mécanique, thermique, nucléaire; optique, électromagnétique, chimique et biologique. Ces matériaux sont utilisés largement dans plusieurs applications industrielles de haute technologie tels que l'électronique, l'aéronautique, l'automobile ; la biotechnologie et les télécommunications.

Parmi les piézocéramiques commercialisées, nous notons: le Titanate de baryum ($BaTiO_3$) (premier produit piézoélectrique découvert), le Titanate de plomb ($PbTiO_3$), le Niobate de potassium ($KNbO_3$), le Niobate de lithium ($LiNbO_3$), le Tantalate de lithium ($LiTaO_3$), le Tungstate de sodium (Na_2WO_3) et le plus répandu le Titanate de zirconate de plomb ($Pb [Zr_xTi_{1-x}] O_3$ $0 < x < 1$), plus communément appelé PZT.

Nous nous intéressons dans ce mémoire à ce dernier matériau sachant qu'il présente les meilleurs coefficients et propriétés piézoélectrique [3]. Dans cette étude, nous viserons dans un premier temps à optimiser le procédé de synthèse par voie sol-gel de ce matériau. La structure du matériau synthétisé sera comparée à un produit commercial chez Mitsubishi [4] utilisés pour une intégration en couches minces dans des microsystèmes. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes Restriction des substances dangereuses ROHS [5] visant à éliminer tout composé à base de plomb, ouvre des voies de recherche vers la synthèse de

composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes comme le BaZrTiO_3 connu d'avoir un facteur de couplage électromécanique important et très bonnes propriétés piézoélectriques.

Ce manuscrit sera organisé de la manière suivante ; le premier chapitre est consacré à des généralités sur la piézoélectricité suivies des propriétés des structures pérovskites. Le deuxième chapitre décrit le procédé de synthèse du PZT par voie sol-gel. Les méthodes expérimentales de caractérisation des propriétés structurelles des échantillons synthétisés sont décrites succinctement. Dans le dernier chapitre, l'ensemble des résultats de caractérisations sont présentés et discutés. Nous terminerons le manuscrit par les conclusions et perspectives.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Etat de l'art :

En 1817, l'abbé René Just Haüy, dans son *Traité des Caractères Physiques des Pierres Précieuses*, décrit un phénomène inconnu qu'il a observé sur plusieurs minéraux, et tout particulièrement sur le spath d'Islande (CaCO_3). Il écrit « qu'il suffit de presser une seule fois entre deux doigts un fragment de ces minéraux pour qu'il manifeste le vertu électrique ». Ce phénomène, qu'il nommera « électricité de pression », les frères Pierre et Jacques Curie l'expérimentent sur plusieurs cristaux (tourmaline, sel de Rochelle, ...) avant d'en établir la théorie en 1880 [6]. Son nom définitif lui sera donné un an plus tard, par Wilhem Hankel : la piézoélectricité.

Inexploitée dans un premier temps, la piézoélectricité trouve sa première utilisation en 1916, lors de la première guerre mondiale. Paul Langevin, physicien français, met au point un appareil constitué d'un élément de quartz, cristal piézoélectrique, qu'il place entre deux électrodes [7]. A l'application d'une tension alternative entre les électrodes, le quartz se met à vibrer, produisant des ondes. Celles-ci se propagent jusqu'à une réflexion éventuelle sur un obstacle, formant un écho qui revient alors vers le quartz, qui vibre à nouveau et le reconvertit en tension.

Ainsi née la pérovskite piézoélectrique C'est le début des transducteurs élaborés à partir de céramiques rendues piézoélectriques par polarisation, remplaçant les monocristaux naturels, puis les matériaux céramiques de type PZT, zircono-titanate de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$).

Face aux très nombreux besoins applicatifs (capteurs, actionneurs, mémoire, récupération d'énergie, transducteurs pour l'imagerie,...), la recherche de matériaux piézoélectriques nouveaux ne cesse d'être active.

2. Définition de la piézoélectricité :

Les matériaux dont les propriétés (céramique ou polymère....) peuvent transformer une énergie mécanique en une énergie électrique sont appelées piézoélectricité. L'effet piézoélectrique direct ressort d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), il est utilisé dans les capteurs. Inversement, l'application d'une tension provoque la déformation du matériau nommé l'effet piézoélectrique indirecte (**Figure I.1**). Cet effet est à la base des actionneurs [8].

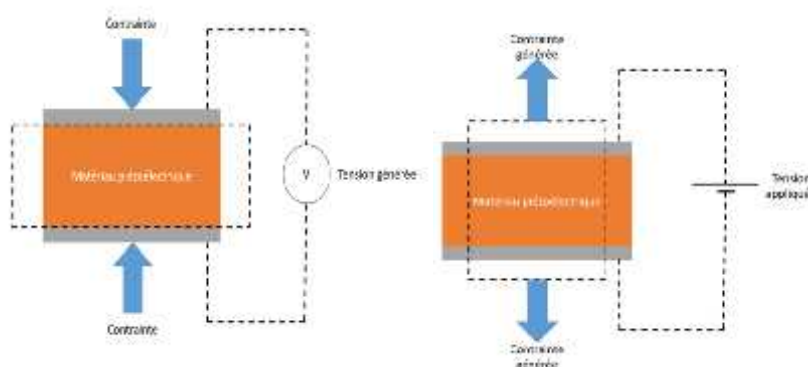


Figure I.1: effets piézoélectriques direct et indirect [9].

Pour expliquer le phénomène piézoélectrique directe indirecte, des équations mathématiques établit par les standards ANSI/ IEEE [9] sont utilisées :

$$\text{Effet direct : } D_i = d_{ij}T_j + \sum_k \epsilon_{ik}E_k$$

$$\text{Effet indirect : } S_p = s^E_{pq}T_q + d_{kp}E_k$$

Avec les paramètres :

D_i = Déplacement électrique

d_{ij} = coefficient piézoélectrique

T_q = contrainte mécanique

ϵ_{ik} = permittivité relative

E_k = champ électrique

S_p = déformation relative

s_{pq} = matrice de souplesse

3. Origine de la piézoélectricité

La piézoélectricité est essentiellement dépendante de la symétrie des cristaux qui génèrent une polarisation de la maille. La formation du moment dipolaire provient d'une application d'une contrainte sur les centres de gravité des charges positives et négatives.

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour 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**) [9]

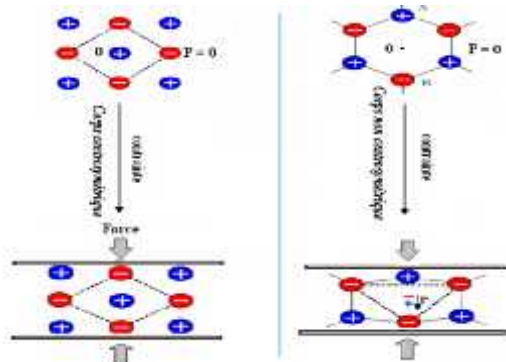


Figure I.2 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

4. Les matériaux piézoélectriques :

Dans la Figure I.3 résume les 32 classes cristallines partagées en deux catégories. La première regroupe 11 classes contenant un centre de symétrie alors que le reste est noncentrosymétrique; dont 20 sont piézoélectrique, divisés en deux sous groupes pyroélectriques et non pyroélectriques. Les pyroélectriques disposant d'un dipôle permanent mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur, sont dites ferroélectriques [10, 11].

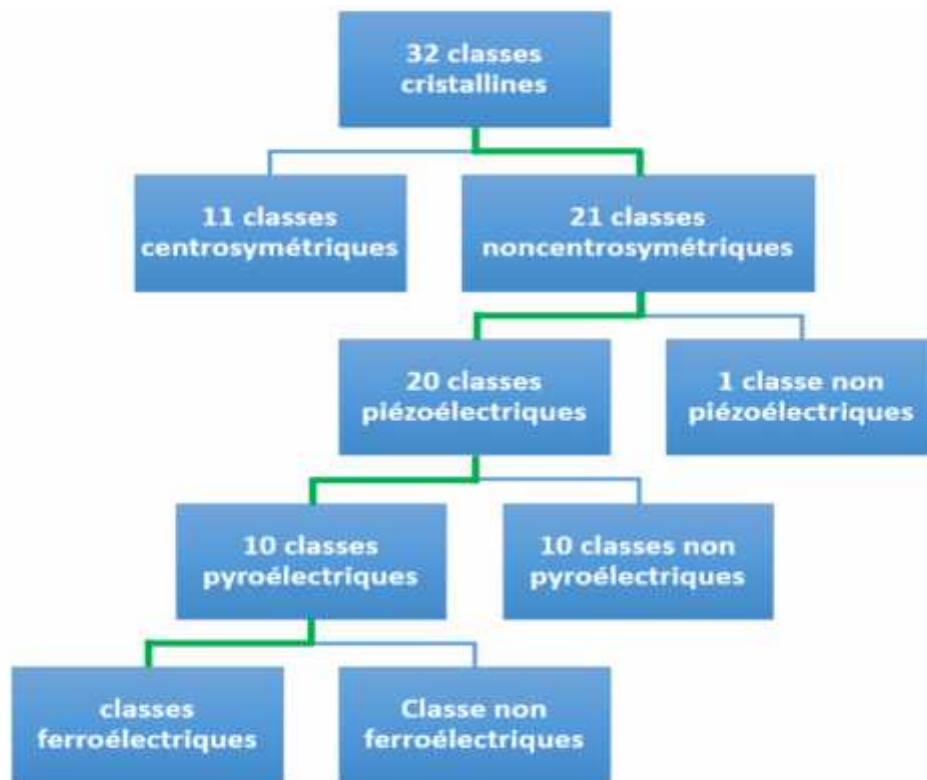


Figure I.3 : Présentation des différentes classes cristallines [9].

5. Les pérovskites

L'effet piézoélectrique est dû à la nature de la structure cristalline appelée pérovskite, par l'application d'une contrainte mécanique qui déplace les barycentres des charges positives et négatives faisant apparaître un moment dipolaire [12].

5.1 Structure pérovskite ABO_3 :

Le titanate de calcium $CaTiO_3$, identifié par le minéralogiste russe **L. A. Perovski** est dérivé d'un minéral naturel. Cet oxyde fait partie des pérovskites qui représentent une large famille des matériaux cristallins. C'est sous la forme chimique ABO_3 [13] qu'un nombre d'oxydes mixtes désignées sous la dénomination générique de pérovskite qui a aboutit à une phase ternaire les plus répandus et étudiées. La figure I.4, montre que la structure pérovskites est une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube [12] (**Figure I.4**)

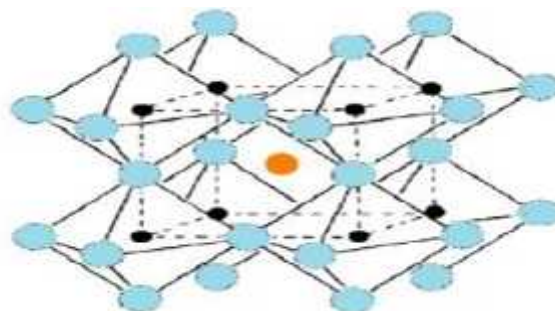


Figure I.4: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

Fréquemment, deux modèles pérovskites sont importants, dépendant de l'occupation des sites A et B :

- ❖ Les pérovskites simples : Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaTaO_3$,...).
- ❖ Les pérovskites complexes : Ce sont les structure ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $Pb_{0,95}La_{0,05}Zr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $PbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$,...) [12].

5.2 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$:

Les Titano-zirconate de plomb nommée PZT sont connu par leur bonnes caractéristiques piézoélectriques et leur coefficient de couplage électromécanique qui est excellent , ce qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptifs [14]. Ils sont élaborés à partir d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ (ferroélectrique) et de $PbZrO_3$ (anti ferroélectrique) ; miscibles en toutes proportions, forment des solutions solides de PZT de formule chimique $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ou 'x' représente le ratio entre le Zirconium et le Titane $x = \frac{Z}{Z+T}$

Les propriétés piézoélectrique et ferroélectriques de ces PZT sont optimales au voisinage de $PbZrO_3$ 52% / $PbTiO_3$ 48% qui correspond à la transition de phase entre les deux systèmes cristallographiques rhomboédrique et quadratique appelée morphotropique (**Figure I.5**) [15].

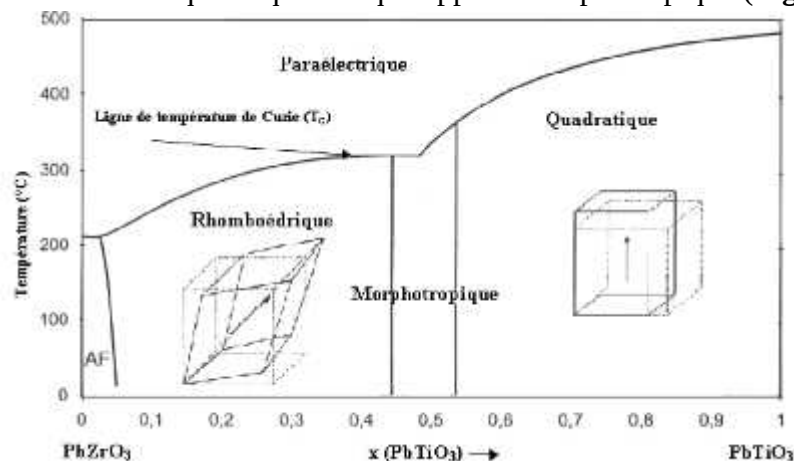


Figure I.5: Diagramme de phase du PZT.

La structure pérovskite idéale des PZT de type ABO_3 présente une maille cubique simple [13](**Figure I. 6**) où:

- les atomes A occupent les sommets des cubes (Pb)
- les atomes B occupent les centres des cubes (soit un ion Zr, soit un ion Ti).
- les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

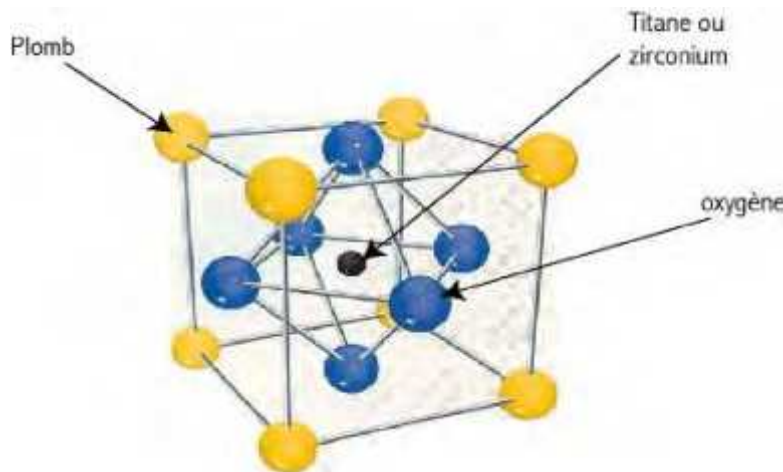


Figure I.6: structure pérovskite de PZT

La maille de pérovskite du PZT se présentent sous trois formes dépendant de la température et le rapport Zr/Ti :

- a- Cubique, lorsque la température est supérieur à la température du Curie T_c , correspondant à la phase para électrique qui ne présente pas de moment dipolaire.
- b- Quadratique ; c'est dans le cas où la température est en dessous de T_c et x est supérieur à 0,45, le titane est dominant. Cette phase possède un moment dipolaire à cause de la déformation de la maille cubique.
- c- Rhomboédrique la température est en dessous de T_c et x est inférieure à 0,5 où la zirconie est dominante. Cette phase présente aussi un moment dipolaire.

6. Les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT :

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

- ✓ La voie liquide (voie chimique)
- ✓ la voie solide conventionnelle qui est utilisée industriellement.

6.1 Synthèse par voie solide :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle [13].

L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue. Elles peuvent être présentées en deux méthodes :

- **Calcination** : Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates.
- **Activation mécanique** : dans cette technique l'opération de calcination est négligée et il est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.

6.2. Synthèse par voie liquide :

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600°C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite par :

- sol-gel [16].
- Co-précipitation [17, 18].
- Hydrothermale [19] .

a) La synthèse par Co-précipitation :

Ce procédé est une technique par la voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de PZT, elle est consisté à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, le précipité finale est un composé d'hydroxydes de formule général $MR(OH)_x$

b) Hydrothermale :

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour dépôt des matériaux divers [17]. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes, le principe de cette méthode est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse [20].

c) Le procédé de Sol-gel:

Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, il donne le matériau final

Les précurseurs utilisés en chimie sol-gel sont soit des alcoxydes, de formule $M(OR)_n$ avec R comme groupement alkyl, soit des sels, de formule MX_n avec $X = Cl-, NO_3-, F-, Br-, \dots$ Leur mise en solution, dans un solvant organique adapté pour les alcoxydes, ou dans l'eau pour les sels, initie la polymérisation inorganique des espèces qui se fait en deux étapes :

- l'hydrolyse
- la condensation.

Ces étapes peuvent être contrôlées notamment par le choix du solvant, le pH de la solution ou l'utilisation d'un catalyseur, entre autres.

Cette méthode est utilisée pour élaborer plusieurs types de matériaux tels que les PZT. La solution est formée à partir d'alcoxydes contenant les éléments métalliques **Zr** et **Ti** et l'acétate de plomb. Généralement la plus part des chercheurs utilisent les matières premières suivantes: n-propoxide de zirconium **Zr(OC₃H₇)₄**, isopropoxide de titane **Ti(OC₃H₇)₄** et l'acétate trihydrate de plomb (**Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O**) [21].

Cette technique de chimie douce ou synthèse à basse température, les réactions de polymérisation inorganique en phase liquide contribuent à la formation de deux états: le sol et le gel, le sol peut être défini comme une dispersion stable des matériaux organométalliques précédents dans un solvant à **80 °C**, où les solvants les plus utilisés pour la préparation de **PZT** sont des alcools (méthanol, propanol) de formule chimique générale **ACOH** ou acide-acétique (**ACOOH**) [18]. L'hydrolyse partielle de ce sol en ce milieu acide et après **12** heures

d'agitation crée un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou sol centré appelé gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation (mélange homogène), puis calciné à température relativement basse de **350 °C à 800 °C** pendant quelques minutes pour obtenir l'oxyde désiré, où la température de séchage et la température de calcination ont une influence sur la formation de structure pérovskite.

7. Les applications de PZT industrielle :

Aujourd'hui les matériaux piézoélectrique ont des applications très vastes dans toutes domaines (industrielle, électronique, médecine...). Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Dans le cadre de cette étude sur Les applications de PZT accordable dans l'industrie et d'une manière non limitatives, nous citons quelques exemples (application médicale et couche mince) :

Les capteurs :

Les résonateurs piézoélectriques ont la propriété d'être sensibles à certaines perturbations extérieures, comme le dépôt d'une micro-masse, qui a pour effet de décaler la fréquence de résonance du dispositif. Cet effet permet de réaliser des spectromètres de masse, utilisés dans le domaine médical ou militaire [22]. De même, des dispositifs résonants peuvent également être utilisés comme capteurs de pression [23]. Par ailleurs, des dispositifs piézoélectriques peuvent être mis en résonance sous l'effet de vibrations extérieures [12]. Par effet piézoélectrique direct, des charges apparaissent au niveau des électrodes, ce qui permet de récupérer une tension. Cet effet est utilisé pour la récupération d'énergie [24], mais également pour réaliser des capteurs tels que des accéléromètres. Ainsi, les matériaux électriques sont utilisés pour réaliser des capteurs résonants, fonctionnant par effet direct ou indirect.

Les actionneurs :

Les actionneurs microsystemes piézoélectriques se distinguent principalement par leur rapidité et les faibles tensions d'actionnement requises. Ainsi, les matériaux piézoélectriques font l'objet de nombreux travaux de recherche pour réaliser des micro-miroirs mobiles [25, 26] pour des imprimantes laser, des lecteurs de code-barres ou des vidéoprojecteurs, mais également des micro-moteurs [27], des hautparleurs digitaux [28], des interrupteurs radiofréquences [8, 29] ou encore des actionneurs de positionnement de précision, notamment pour les têtes de lecture de disque durs [30].

L'échographie :

Les techniques ultrasonores appliquées à la médecine ont été développées dans les années 1950 et ont commencé à être utilisées en routines vers débutes années 1970. Ces techniques dérivent de celle qui a été mise en point pour le radar. Le sonar sous-marin et le contrôle non destructif des matériaux. L'avantage à leur application pour l'extraction du corps humain est qu'elles sont non ionisantes, non dangereuses, et faciles à mettre en œuvre et le sang circulant. De plus leur utilisation à des fins médicales est très compétitive [12].

8. Législation :

En réponse aux problématiques environnementales liées à l'usage de substances toxiques dans les équipements électriques et électroniques, l'Union Européenne a imposé des directives portant sur les déchets d'équipements électriques et électroniques [31] et des

restrictions sur l'utilisation de substances dangereuses [32, 33] Pour un certain nombre d'applications domestiques et industrielles, l'usage de certains constituants comme le plomb et le mercure a été limitée à une concentration massique de 0,1 %. Cette législation prévoit une tolérance pour certaines applications spécifiées, pour lesquelles aucun matériau alternatif satisfaisant n'a été identifié. Parmi les exceptions spécifiées figurent les matériaux piézoélectriques. Ainsi, l'usage du plomb reste autorisé dans les matériaux piézoélectriques, jusqu'à ce qu'un matériau alternatif soit identifié. La liste des exceptions sera réexaminée tous les quatre ans. En résumé, le plomb est à l'heure actuelle toléré dans les matériaux piézoélectriques, mais dès lors qu'un matériau alternatif sera identifié, l'usage du plomb sera limité à une concentration massique de 0,1%.

9. Matériaux sans plomb :

Le PZT, qui est à l'heure actuelle le matériau piézoélectrique le plus utilisé pour l'actionnement, présente l'inconvénient de comporter du plomb, qui est un élément polluant. Ainsi, de nombreux travaux de recherche sont menés pour identifier et élaborer de nouveaux matériaux présentant des performances à la hauteur de celles du PZT. En 2009, Rödel et al. [33] récapitulent différents critères environnementaux, économiques, applicatifs permettant d'identifier des alternatives aux matériaux piézoélectriques à base de plomb. Par différentes approches analyses morphologiques et configurations électroniques de différents éléments chimiques susceptibles de remplacer le plomb dans des matériaux pérovskites.

Le BaTiO_3 (BT) à structure pérovskite est un matériau piézoélectrique sans plomb bien connu qui présente propriétés piézoélectriques uniques [34, 35]. BT est un matériau non toxique largement utilisé pour les condensateurs céramiques multicouches (MLCC), transducteurs, actionneurs, capteurs, mémoires ferroélectriques à accès sélectif (FRAM) et mémoires dynamiques à accès sélectif (DRAM) [36, 37]. Parmi les différents procédés de synthèse de poudres céramiques fines, le traitement sol-gel a attiré de nombreuses attentions en raison de ses avantages par rapport aux autres techniques de fabrication telles qu'homogénéité, pureté et facilité de contrôle stœchiométrique [38].

Puisque les performances des BT dépendent de manière significative de la microstructure, une grande attention doit être faite au contrôle de la synthèse de la poudre, qui produit des particules bien cristallisées avec taille, répartition granulométrique, morphologie et phases cristallines appropriées [39].

Dans les particules fines piézoélectriques, il était connu que la piézoélectricité diminuait avec la diminution des particules, et la taille des grains disparaît en dessous de certaines tailles critiques. Un des paramètres les plus efficaces sur la taille et la morphologie des poudres résultantes est la température de calcination. De plus, l'agglomération des particules se produit en augmentant la température de calcination [40]. En outre, La basse température engendre des avantages économiques pour la préparation des poudres BT.

Les matériaux Sans plomb à base de BaTiO_3 telles que $\text{Ba}(\text{Sr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ et $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ sont parmi les solides les plus largement étudiés, en raison de la possibilité de personnaliser les propriétés piézoélectrique en contrôlant la composition. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) en particulier, a attiré un grand intérêt en raison de ses très bonnes propriétés

piézoélectrique, dans les Condensateur céramique multicouches MLCC [41, 42]. Les propriétés piézoélectriques du BZT sont dépendant de la concentration en Zr [43]. Le $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) est surtout utilisé comme condensateur, pour ses propriétés de relaxeur [41, 44]. Cependant, Li et al. [44] ont montré qu'il possédait aussi un bon coefficient piézoélectrique

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu les définitions et les propriétés associées à la piézoélectricité. Nous avons présenté également quelque exemple de ces matériaux piézoélectriques. Parmi les matériaux piézoélectriques décrits dans la littérature, les oxydes cristallisant dans la structure pérovskite présentent de très bonnes performances.

Les matériaux piézoélectriques sont à ce moment l'un des meilleurs candidats pour de nombreuses applications, comme pour les applications médicales, mécanique ou électronique. La suite naturelle de ce genre de développement est une réduction des dimensions et des coûts de fabrication.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :

La présence des propriétés piézoélectriques dans les matériaux de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des poudres denses, homogènes et présentant des faces bien lisses.

Ces propriétés vont dépendre aussi de leur microstructure, c'est à dire de la morphologie, la nature des phases en présence et la structure cristallographique des cristaux.

Les différents procédés de fabrication de ces matériaux peuvent être classés en deux catégories [45] :

- Les procédés par voie solide.
- Les procédés par voie liquide ou chimique.

Nous nous intéressons à la synthèse des poudres de type $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) par voie liquide et plus particulièrement par le procédé sol-gel qui conduit à :

- Obtention de la poudre fine.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et la composition à l'échelle moléculaire.
- Synthèse de nouvelle phase cristalline à partir des solides non cristallins.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basse en comparant avec la voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.

La même préparation est utilisée pour élaborer les matériaux PZT avec 10% en excès en plomb (10% PZT) afin de le comparer avec celui obtenu commercialement. En raison de la toxicité du plomb; les solides $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) ont été synthétisés par la même méthode en remplaçant le plomb par le baryum. Les différents solides sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par analyse gravimétrique différentielle et analyse calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC).

Il a été montré que lorsque x est compris entre 0,48 et 0,52 les PZT présentent des meilleures propriétés piézoélectrique [12]. Cette étude sera consacrée à la préparation de ces matériaux PZT et BZT avec $x = 0,48$ puis à la description des différentes techniques de caractérisation.

• Réactifs Utilisés

Pour la préparation des matériaux PZT, 10%PZT et BZT, les différents produits utilisés sont résumés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Quelques propriétés de différents produits

Produit	Formule Chimique	Pureté	Densité	Masse molaire g/mol	Fournisseur
Acétate de plomb	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	99%	/	379.33	SIGMA ALDRICH
Acétate de baryum	$\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$	99%		255.42	SIGMA ALDRICH
propoxyde de zirconium	$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$	70wt % in 1-propanol	1.044	327.57	ALDRICH
isopropoxyde de titane	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	97%	0.96	284.22	ALDRICH
Acide acétique	CH_3COOH	99-100%	1.049	60.05	SIGMA ALDRICH
10%PZT commercial	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$	/	/	325.62	MMC (Mitsubishi Materials Corporation).

• **Mode opératoire :**

Pour préparer PZT, 10%PZT ou BZT, une quantité d'acétate de plomb ou d'acétate de baryum a été dissoute dans de l'acide acétique sous chauffage à 80°C. La solution a été chauffée à 105 °C pour éliminer l'eau. La solution déshydratée a été refroidie à 80 °C avant que les quantités requises de propoxyde de zirconium et d'isopropoxyde de titane aient été ajoutées successivement. Le propoxyde de zirconium doit être ajouté avant le précurseur du titane ; car ce dernier réagit avec l'acide acétique pour former des mono ou diacétylates et une condensation se produit lors de la formation d'acétylates de polytitanyle. Par contre le propoxyde de zirconium réagit avec l'acide acétique pour former une solution qui empêche l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane et sa condensation lors de son addition[46]. La solution obtenue a été séchée à 60 °C pendant une nuit et calcinée dans différentes conditions du tableau II.2 pour obtenir les matériaux désirés [47].

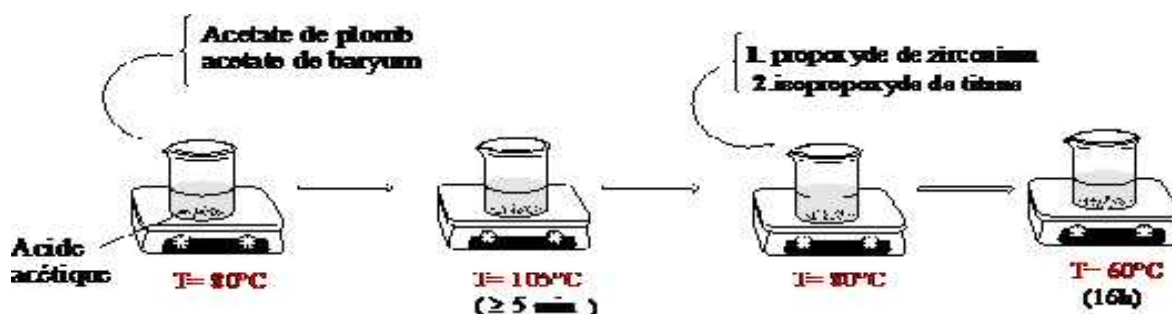


Figure II.1 : mode opératoire

Tableau II.2 : Conditions de calcination

TEMPERATURE (°C)	HEURE (h)	PAS (°C/min)
350	1	5
400	1	5
500	1	5
600	1	5
700	1	5
800	1	5

- **Techniques de caractérisation :**

1. Analyse thermique :

L'analyse thermique désigne toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

Les analyses thermiques différentielles sont des méthodes classiques dans le domaine de la caractérisation des transformations physico-chimiques, dans les laboratoires de recherche académiques et industriels. Ces techniques se sont développées durant ces dernières vingt années grâce à l'apparition d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratoires, plus rapides et plus faciles à utiliser du fait de développement de l'électronique et de l'informatique.

a. L'analyse Thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

Elle est basée sur la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température sous atmosphère contrôlée. On suit la variation de masse d'un échantillon avec une microbalance (Thermo balance) que mesure de la perte et / ou gain de masse en fonction du temps et/ou de la température.

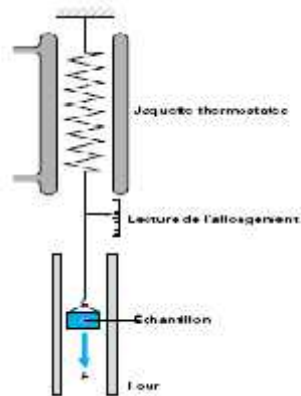


Figure II.2: Analyse ATG

Pour avoir des résultats reproductibles, il faut standardiser les procédures d'analyse ; car Les résultats de l'analyse dépendent de plusieurs paramètres tels que ;

- Profil de température imposé : vitesse de chauffage, l'intervalle de chauffage.
- Nature de l'atmosphère : neutre, oxydant ou réductrice.
- Débit du gaz.
- Masse d'échantillon.
- Porte échantillon.
- Durée d'une expérience.

b. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Toutes les analyses thermiques s'appuient sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température, le cas de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou communément dit : analyse enthalpique différentielle et basée sur détermination de la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de la température.

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances où il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence, ainsi pour la combler, la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffage. On enregistre ; alors un signal dH/dt qui est proportionnel à la différence de chaleur.

On distingue deux types de changements de phase:

- Les processus exothermiques (où l'échantillon libère de la chaleur),
- Les processus endothermiques (où l'échantillon absorbe de la chaleur).

Par exemple, lors d'un processus exothermique comme la cristallisation, moins de chaleur est nécessaire pour accroître la température de l'échantillon car ce dernier libère de la chaleur.

A l'opposé, un échantillon subissant une transition endothermique, comme le passage de la phase solide à la phase liquide, aura besoin de plus de chaleur pour maintenir la même température que la référence, car il absorbe de l'énergie dans ce cas.

A la lumière des explications précédentes, on comprend bien qu'un processus exothermique comme la cristallisation soit associé à une « bosse » vers le haut dans une courbe DSC, alors qu'un processus endothermique comme la fusion se présente comme un creux sur la figure II.2, soit une baisse de flux de chaleur.

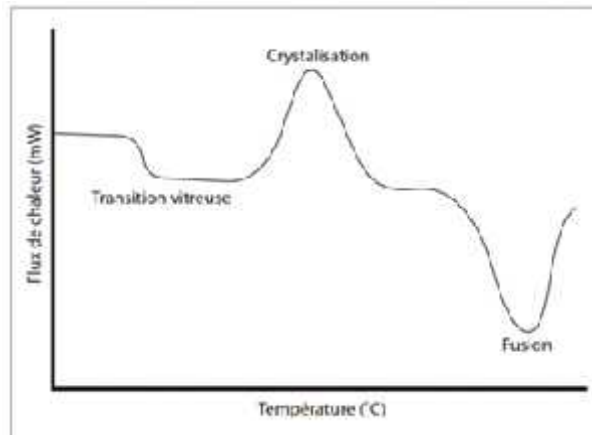


Figure II.3 : Courbe Type de DSC

C. Les conditions :

Pour étudier le mécanisme de la formation de la solution solide PZT ou BZT. Les analyses ATG-DSC de la décomposition thermique de nos poudres ont été effectuées à l'aide de l'appareil LINSEIS STA. PT.1600 (Figure II.4), les mesures ont été réalisées sous balayage d'air entre 25 et 700 °C avec une vitesse de montée en température de 2 et 5 °C/min.



Figure II.4 : Photo de l'appareil LINSEIS .STA.PT.1600.

- Techniques de caractérisation structurale :
- **Diffraction des rayons X (DRX) :**

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant d'identifier les différentes orientations cristallographiques pouvant être présentes dans un matériau cristallin. En plus de l'identification des orientations cristallographiques, cette technique permet aussi d'identifier la composition et même la mesure de contrainte du [48]

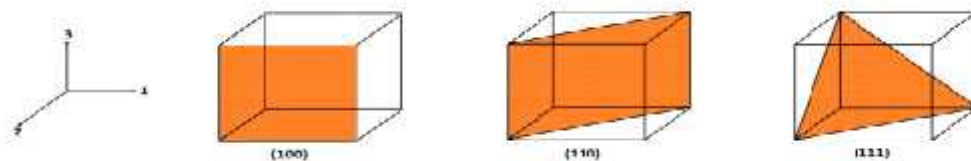


Figure II.5 : Représentation de quelques plans cristallins du PZT (Orientations préférentielles du PZT).

Dans la figure II.5, l'axe 1 et 2 représentent le plan d'une maille Pérovskite cubique, alors que l'axe 3 lui représente l'axe c du PZT en phase quadratique. Cette technique a pour principe d'envoyer un faisceau de rayons X monochromatique ayant pour longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$ (correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre) sur l'échantillon à analyser, la présence d'une structure cristalline dans le matériau provoque une diffraction des rayons X. La mesure de cette diffraction nous donne les orientations présentes sur l'échantillon ainsi que sa composition. Les positions des pics de diffractions sont obtenues à partir de la loi de Bragg (Equation 1) : $2d\sin\theta = n\lambda$ (2.1)

Où 'd' représente la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallins), 'θ' l'angle entre l'axe d'incidence des rayons X et la surface de l'échantillon, 'n' l'indice de

réfraction, λ : longueur d'onde des rayons X. Pour relever les pics de diffractions (orientations) présents dans l'échantillon, nous utilisons la mesure $(\theta, 2\theta)$. La figure II.5 qui suit montre le schéma de principe de cette technique.

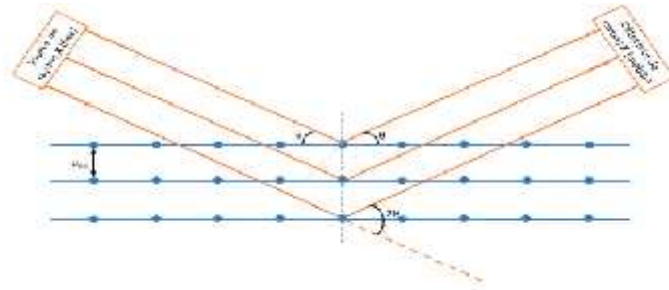


Figure II.6: Schéma de principe de la diffraction par rayons X (DRX).

Dans une configuration $(\theta, 2\theta)$, la source de rayons X est fixe, l'échantillon tourne avec un angle de rotation θ , tandis que le détecteur des rayons X lui tourne avec un angle de rotation 2θ . A partir des résultats DRX obtenus, nous pouvons calculer le pourcentage de grains qui sont orientés suivant les plans cristallins $[h,k,l]$. Ce pourcentage est important, car elle permet de déterminer la qualité de texturation d'un matériau. Dans notre cas nous cherchons à obtenir une orientation préférentielle du PZT. Donc, il est donc important de calculer ce pourcentage afin de déterminer la qualité de texturation de nos couches PZT. Ce pourcentage est calculé en utilisant l'équation suivante :

Où: I représente le pic de diffraction mesuré et I_0 représente le pic de diffraction de référence.

Pour calculer ce pourcentage, nous nous baserons sur trois orientations récurrentes dans notre PZT qui sont : (100), (110) et (111). Afin d'identifier les pics de référence et leur position, nous utiliserons les fiches JCPDS 01-70-4060 correspondant à la phase quadratique du PZT [49].

Dans toutes les caractérisations par diffraction des rayons X qui vont suivre, nous avons utilisé le même équipement, RIGAKU MiniFlex 600(Figure II.6).

Conditions d'analyses :

- La vitesse : 3 °C/min
- Domaine 2 θ : compris entre 2-80°
- Le Pas : 0.02 °



Figure II.7 : Photo de l'appareil RIGAKU MiniFlex 600.

- **Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

Le microscope électronique à balayage est un outil de caractérisation permettant de déterminer la topographie de surface et la morphologie de l'échantillon à analyser. Un MEB nécessite un fin faisceau d'électron généré par un canon d'électrons, focalisé sur l'échantillon à analyser à l'aide de lentilles électromagnétiques. Lorsque ce faisceau frappe l'échantillon, des électrons secondaires de faible énergie sont générés et détectés par un détecteur. En balayant le faisceau d'électrons, on peut reconstituer l'image de la surface analysée. Par ailleurs, cette interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon ne génère pas que des électrons secondaires, d'autres signaux sont ainsi produits comme le montre la figure II.7.

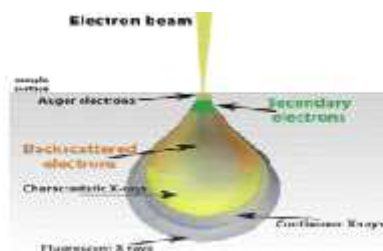


Figure II.8 : Signaux générés par l'interaction faisceau d'électrons-échantillon[50].

Ainsi, nous pouvons constater qu'en plus des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés (Backscattered electrons BSE), des électrons d'Auger, des rayons X, etc. . . sont générés et peuvent être détectés par un ou plusieurs détecteurs. La détection des électrons secondaire et rétrodiffusés est les plus utilisés pour la reconstitution des images de surface de l'échantillon. Le MEB est un équipement complexe dont les différents étages le constituant sont présentés en figure II.9.

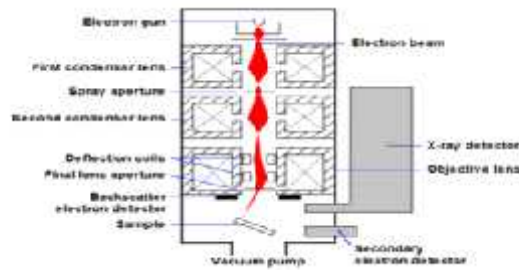


Figure II.9. Schéma du microscope électronique à balayage MEB [50].

Le MEB se compose de [51] :

- Canon à électron.
- Lentilles de condensations.
- Support échantillon.
- Détecteurs.
- Ordinateur et logiciel pour l’affichage et le traitement de données.

L’équipement MEB nécessite un environnement de travail particulier impliquant : Un système d’alimentation, un système de pompage pour la génération du vide, un système de refroidissement, un sol anti-vibration, chambre isolée de tout champ magnétique ou électrique. En général, l’équipement MEB contient au moins un détecteur, le plus souvent un détecteur d’électrons secondaires permettant de visualiser la topographie et la morphologie de surface de l’échantillon à analyser. L’équipement MEB que nous avons utilisé tout au long de notre étude est un FEI MEB QUANTA 450(Figure II.9).



Figure II.10 : Photo de l’appareil FEI MEB QUANTA 45.

Conclusion

Dans ce chapitre nous décrit le mode opératoire pour synthétiser les différents matériaux étudiés PZT 10% BZT ainsi que les méthodes d'analyses thermiques et analyses structurale.

CONCLUSION

L'ensemble des travaux présentés a été axé sur une initiation à la préparation des matériaux à base de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ puis sur leurs caractérisations par différentes méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques ATG-DSC et la microscopie électronique à balayage (MEB), afin d'identifier la structure pérovskite.

En premier lieu, après avoir établi les diverses étapes de préparation des poudres PZT à partir des différents précurseurs, nous avons procédé à la calcination à différentes températures dans le but d'obtenir la structure recherchée (Pérovskite).

Selon les résultats DRX, la structure cristalline des PZT contient la phase pérovskite à la température de calcination à 600 °C avec une vitesse de 5 °C/min pendant 1 h, ceci a été confirmé par MEB. En plus de la pérovskite, la phase pyrochlore détectée est causée par une distribution non homogène des composants Pb, Ti, Zr dans le solide.

En outre, les analyses thermiques ATG-DSC ont montré que la diminution de la vitesse de chauffage minimisera la perturbation en oxyde de plomb qui peut influencer sur la formation de la structure pérovskite.

Ensuite pour une étude comparative avec un produit commercial PZT avec 10 % en excès de Plomb, nous avons synthétisé d'autres poudres PZT avec le même excès en plomb par la même méthode de préparation sol-gel et les mêmes conditions thermiques. Les analyses thermiques ATG-DSC ont confirmé que nous avons abouti au même résultat ainsi que l'excès du plomb a permis de diminuer la température de calcination dans laquelle la structure pérovskite apparaît. La structure pérovskite a été confirmée par l'analyse DRX avec une température de calcination à 600 °C avec la vitesse de 5 °C/min pendant 1 h. La présence de l'excès du plomb a augmenté la formation de la phase pyrochlore et ceci peut être expliqué par la lenteur de l'étape de refroidissement lors de la calcination.

En dernier lieu, en suivant la même voie de préparation et les mêmes conditions thermiques nous avons étudié de nouveaux matériaux piézoélectriques à base de BZT $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ où le plomb a été remplacé par le baryum afin de trouver un matériau alternatif au plomb possédant les mêmes propriétés structurales pérovskite. L'analyse DRX a indiqué la présence des pics de la structure BaCO_3 et la formation de la structure pérovskite à des températures au-delà de 1000 °C. Chose qui était impossible de le réaliser à cause du four qui ne peut pas atteindre des températures supérieures à 1000 °C.

En conclusion, l'ensemble des résultats révèlent que nous avons pu atteindre notre objectif en élaborant des matériaux PZT avec une structure pérovskite, mais des améliorations sur les conditions opératoires sont parvenues en proposant des perspectives comme :

- La variation du rapport molaire Zr/Ti dans $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.
- La variation de la vitesse et le temps de calcination.
- Utilisation d'un four RTA permettant un chauffage et un refroidissement rapide.
- Changer le mode opératoire du BZT en trouvant un meilleur protocole pour obtenir la structure pérovskite à basse température ou de préparer des BZT avec un excès de baryum qui peut diminuer la température de cristallisation.
- Dépôt par sol-gel avec spin coating afin d'étudier les propriétés piézoélectriques.

Références

- [1] J. Mandle, O. Lefort, A. Migeon, *Sensors and Actuators A: Physical* 46 (1995) 129-132.
- [2] D. Vatansever, E. Siores, T. Shah, *Global Warming-Impacts and Future Perspective*, IntechOpen, 2012.
- [3] S. Saha, P. Pramanik, *British ceramic transactions* 96 (1997) 21-24.
- [4] N. Soyama, K. Maki, S. Mori, K. Ogi, *Japanese journal of applied physics* 39 (2000) 5434.
- [5] P. Cusack, T. Perrett, *Plastics, Additives and Compounding* 8 (2006) 46-49.
- [6] J. Curie, P. Curie, *Bulletin de minéralogie* 3 (1880) 90-93.
- [7] J. Curie, P. Curie, *Compt. Rend* 93 (1881) 1137-1140.
- [8] M. Cueff, E. Defaÿ, P. Rey, G. Le Rhun, F. Perruchot, C. Ferrandon, D. Mercier, F. Domingue, A. Suhm, M. Aïd, A fully packaged piezoelectric switch with lowvoltage actuation and electrostatic hold, 2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), IEEE, 2010, pp. 212-215.
- [9] M.E.A. Brixi Nigassa, *Conception et réalisation d'un micro-actionneur à forte amplitude de déflexion*, abou bakr belkaïd 2018.
- [10] L. Eyraud, *Diélectriques solides, anisotropes et ferroélectricité*, Gauthier-Villars, 1967.
- [11] J. Ludlow, W. Mitchell, E. Putley, N. Shaw, *Journal of Scientific Instruments* 44 (1967) 694.
- [12] T. Richardot, *Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence*, Tours, 2016.
- [13] X. Zhang, G. Zhang, T. Yu, D. Ni, L. Cai, L. Qiao, W. Du, Y. Li, *Seizure* 22 (2013) 780-786.
- [14] Y. Yoneda, K. Sakaue, H. Terauchi, *Japanese journal of applied physics* 39 (2000) 4839.
- [15] H. THOMSON, W. WERING, *Principles of piezoelectric ceramic for mechanical filters* 40 (1982) 189-202.
- [16] C. Brinker, G. Scherer, *New York* 19901 (1990).
- [17] E. Boucher, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*, Lyon, INSA, 2002.
- [18] R. Caruso, O. De Sanctis, A. Frattini, C. Steren, R. Gil, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 44-50.
- [19] F. Kahoul, L. Hamzioui, N. Abdesslem, A. Boutarfaia, *Materials Sciences and Applications* 3 (2012) 50.
- [20] D. Fasquelle, J.-C. Carru, S. Euphrasie, P. Pernod, S. Daviero-Minaud, *Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale*, Actes du 16ème Colloque Optique Hertzienne et Diélectriques, OHD 2001, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, Le Mans, France, 2001, pp. 121-124.
- [21] T. Schneider, *Elaboration, étude et analyse par spectroscopie M-lines de guides d'ondes composites multicouches*, PhD thesis, Université de Nantes, 2006.
- [22] A. Janshoff, H.J. Galla, C. Steinem, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 4004-4032.
- [23] E. Defay, C. Millon, C. Malhaire, D. Barbier, *Sensors and Actuators A: Physical* 99 (2002) 64-67.
- [24] M. Marzencki, Y. Ammar, S. Basrour, *Sensors and Actuators A: Physical* 145 (2008) 363-370.
- [25] F. Filhol, E. Defay, C. Divoux, C. Zinck, M.-T. Delaye, *Sensors and Actuators A: Physical* 123 (2005) 483-489.

- [26] T. Kobayashi, R. Maeda, T. Itoh, R. Sawada, *Applied physics letters* 90 (2007) 183514.
- [27] P. Muralt, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 47 (2000) 903-915.
- [28] R. Dejaeger, F. Casset, B. Desloges, G. Le Rhun, P. Robert, S. Fanget, Q. Leclère, K. Ege, J.-L. Guyader, *Procedia Engineering* 47 (2012) 184-187.
- [29] S. Gross, S. Tadigadapa, T. Jackson, S. Trolrier-McKinstry, Q. Zhang, *Applied physics letters* 83 (2003) 174-176.
- [30] Y. Soeno, S. Ichikawa, T. Tsuna, Y. Sato, I. Sato, *IEEE transactions on magnetics* 35 (1999) 983-987.
- [31] E. Directive, *Official Journal of the European Union L* 37 (2002) 24-38.
- [32] E. Directive, *Official Journal L* 37 (2002) 13.
- [33] J. Rödel, W. Jo, K.T. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 1153-1177.
- [34] T. Anuradha, S. Ranganathan, T. Mimani, K. Patil, *Scripta materialia* 44 (2001) 2237-2241.
- [35] J. Yuh, J.C. Nino, W.M. Sigmund, *Materials Letters* 59 (2005) 3645-3647.
- [36] J. Zeng, C. Lin, J. Li, K. Li, *Materials Letters* 38 (1999) 112-115.
- [37] O. Harizanov, A. Harizanova, T. Ivanova, *Materials Science and Engineering: B* 106 (2004) 191-195.
- [38] X. Xing, J. Deng, J. Chen, G. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 384 (2004) 312-317.
- [39] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima, *Journal of the Korean Physical Society* 46 (2005) 303-307.
- [40] D. Hennings, A. Schnell, G. Simon, *Journal of the American Ceramic Society* 65 (1982) 539-544.
- [41] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. Bhalla, *Materials Letters* 61 (2007) 326-329.
- [42] T. Maiti, R. Guo, A. Bhalla, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1769-1780.
- [43] A. Dixit, S. Majumder, A. Savvinov, R. Katiyar, R. Guo, A. Bhalla, *Materials Letters* 56 (2002) 933-940.
- [44] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, *Brazilian Journal of Physics* 40 (2010) 353-356.
- [45] B. Guiffard, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure*, Lyon, INSA, 1999.
- [46] G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, *Journal of Applied Physics* 64 (1988) 2717-2724.
- [47] A. Shakeri, H. Abdizadeh, M.R. Golobostanfard, *Advanced Materials Research* 576 (2012) 326-329.
- [48] T. RICHARDOT, *THESE DE DOCTORAT -UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS DE TOURS* (2016).
- [49] J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson, V. Lantto, S. Nishio, M. Kakihana, S. Ivanov, H. Rundlöf, *Japanese journal of applied physics* 39 (2000) 5697.
- [50] N. Frye, *Fables of Identity: Studies in Poetic, Mythology*, 2018.
- [51] N. Johnsson, F. Steuer, *Bioplastic material from microalgae: Extraction of starch and PHA from microalgae to create a bioplastic material*, 2018.
- [52] A.K. Zak, W.A. Majid, *Ceramics International* 36 (2010) 1905-1910.
- [53] C. Sangsubun, M. Naksata, A. Watcharapasorn, T. Tunkasiri, S. Jiansirisomboon, *CMU J. Special Issue on Nanotechnology* 4 (2005) 53-58.
- [54] Z. Xu, R. Chu, G. Li, X. Shao, Q. Yin, *Materials Science and Engineering: B* 117 (2005) 113-118.

- [55] L.A. Bursill, I.M. Reaney, D.P. Vijay, S.B. Desu, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 1521-1525.
- [56] L. Weng, X. Bao, K. Sagoe-Crentsil, *Materials Science and Engineering: B* 96 (2002) 307-312.
- [57] C.K. Kwok, S.B. Desu, *Applied physics letters* 60 (1992) 1430-1432.
- [58] V. Tiwari, A. Kumar, V. Wadhawan, D. Pandey, *Journal of materials research* 13 (1998) 2170-2173.
- [59] N. Ledermann, P. Murali, J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, N. Setter, *Sensors and Actuators A: Physical* 105 (2003) 162-170.
- [60] L. Kong, J. Ma, H. Huang, R. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 238-245.
- [61] M. Cuffe, *Micro-actionneurs piézoélectriques*, Université de Grenoble, 2011.
- [62] M.B. Nigassa, S. Soulimane, J. Orlianges, C. Guines, S. Rougier, M. Fabert, Y. Launey, N. Parou, P. Blondy, A. Pothier, *Materials Research Express* 5 (2018) 096417.
- [63] Z. De-Qing, W. Shao-Jun, S. Hong-Shan, W. Xiu-Li, C. Mao-Sheng, *Journal of Sol-Gel science and technology* 41 (2007) 157-161.
- [64] Z.-G. Ye, *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications*, Elsevier, 2008.
- [65] P. Sateesh, J. Omprakash, G. Kumar, G. Prasad, *Journal of Advanced Dielectrics* 5 (2015) 1550002.
- [66] N. Phungjitt, P. Panya, T. Bongkarn, N. Vittayakorn, *Functional Materials Letters* 2 (2009) 169-174.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1: effets piézoélectriques direct et indirect

Figure I.2 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

Figure I.3 : Présentation des différentes classes cristallines

Figure I.4: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

Figure I.5: Diagramme de phase du PZT.

Figure I.6: structure pérovskite de PZT

Chapitre II :

Figure II.1 : mode opératoire

Figure II.2 : Analyse ATG

Figure II.3 : Courbe Type de DSC

Figure II.4 : Photo de l'appareil LINSEIS.STA.PT.1600.

Figure II.5 : Représentation de quelques plans cristallins du PZT (Orientations préférentielles du PZT)

Figure II.6: Schéma de principe de la diffraction par rayons X (DRX).

Figure II.7 : Photo de l'appareil RIGAKU MiniFlex 600.

Figure II.8 : Signaux générés par l'interaction faisceau d'électrons-échantillon

Figure II.9. Schéma du microscope électronique à balayage MEB

Figure II.10 : Photo de l'appareil FEI MEB QUANTA .

Tableau II.1 : Quelques propriétés de différents produits

Tableau II.2 : Conditions de calcination

Chapitre III :

Figure III.1. Comparaison entre les résultats DSC ATG de deux préparations de PZT faites avec une montée en vitesse de température de (a) 5°C/min et (b) 2°C/min.

Figure III.2 : Diffractogrammes de PZT à différentes température de calcination.

Figure III.3 : Résultats des analyses : a. ATG pour le PZT séché, b. DRX les solides PZT à différentes températures de calcination.

Figure III.4 : Images de MEB pour les PZT calcinés à différentes températures.

Figure III.5 : Les résultats DSC- ATG : a.10% PZT synthétisé séché; b.10% PZT commercial séché.

Figure III.6 : Diffractogrammes de 10% PZT à différentes températures de calcination.

Figure III.7 : Images de MEB pour les 10% PZT calcinés à différentes températures.

Figure III.8 : Les résultats DSC- ATG de BZT séché.

Figure III.9 : Diffractogrammes de l'analyse DRX à différentes températures de calcination: a. BZT préparés, b BZT des travaux sateesh et al.

Figure III.10 : Photos de MEB pour les BZT calcinés à différentes températures.