

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITE 08 MAI 1945 GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière  
Département des Sciences de la matière

Mémoire de fin d'études

Master II



Spécialité : Chimie physique

*Présentée par :*

*BRAHMIA Selma*

*OUMEDDOUR Lina*

---

**Etude de la cinétique de cristallisation des céramiques du  
type :  $1-x (\text{Ba}_y, \text{Ca}_{1-y}) \text{TiO}_3 - x\text{Ba} (\text{Zr}_z, \text{Ti}_{1-z}) \text{O}_3$ .**

---

**Sous la Direction de :**

Pr. CHAGUETMI Salem

**Septembre 2020**

# Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH, le Tout puissant, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Beaucoup de reconnaissance et de gratitude à notre enseignant et promoteur professeur **CHAGUETMI Salem** à l'Université de Guelma, sans sa précieuse orientation, conseils nous n'aurons jamais pu accomplir ce travail. Merci pour tout, avec notre plus profond respect.*

*Nos vifs remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur **LOUAR Ali**, pour sa disponibilité à tout moment, son soutien, son esprit communicatif performant ; ainsi que pour les fructueuses discussions scientifiques que nous avons eues tout au long de ce travail et surtout pour ses qualités humaines.*

*Nos sincères remerciements vont également à l'ensemble de l'équipe des laboratoires pédagogiques et de LSPN, de la bibliothèque et de l'administration ; à tous les étudiants de Master II, en particulier nos amis qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail « L'union fait la force ; La foi fait l'union ».*

*Enfin nous tenons à remercier très chaleureusement nos familles en particulier nos parents pour leur amour et leur soutien constant qui ont contribué à la réussite de ce travail, aussi bien dans les bons moments que dans ceux de doutes et d'impatience. C'est à eux que nous dédions ce modeste travail.*

*« Le savant n'étudie pas la nature parce qu'elle est utile, il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue. »*

**Henri Poincaré, Science et méthode (1908)**



# *Dédicace*

*En témoignage d'amour et d'affection, je dédie ce travail avec une grande fierté*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents qui ont été d'un dévouement exemplaire et d'un réconfort inestimable.*

*Ma mère, source de tendresse et d'amour pour son soutien tout le long de ma vie scolaire. Que dieu te protège*

*Mon père, qui m'a toujours soutenu et qui a fait tout possible pour m'aider. Que dieu te garde*

*Mes chères sœurs pour leur soutien moral et leurs sacrifices tout au long de ma formation et mon cher petit frère, et toute ma famille en reconnaissance de leur encouragement*

*Mon cher binôme Selma, Merci pour la confiance que vous m'avez accordé et pour votre accord de réaliser ce mémoire ensemble. Et à toute sa famille*

*Mes chères amies avec qui j'ai partagé les meilleurs et les moments les plus agréables tout au long de mon parcours universitaire.*

*Tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve.*

*Veillez, tous, accepter mes hautes salutations et considérations. Que Dieu puisse vous protéger.*

*Lina*



## Dédicace

*Il est toujours difficile de terminer une étape, partagé entre la joie d'apercevoir le point d'arrivée, promoteur de nouveaux horizons, de nouvelle expérience et le regret de laisser derrière soi, un parcours souvent éprouvant autant physiquement que moralement, mais tellement riche de sensations. La beauté d'un parcours et l'enrichissement personnel que l'on en tire sont dus aux rencontres que l'on peut y faire et au succès qui requiert plusieurs conditions.*

*C'est pour cela et avec tout mon amour éternel et avec l'intensité de mes émotions, je dédie ce mémoire :*

*A L'âme de mon cher père source de mon inspiration j'espère qu'il habite le paradis.*

*A Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite de par son amour, son soutien, ses principaux conseils, son assistance et sa présence dans ma vie, elle reçoit à travers ce travail aussi modeste l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*A Mes très chers frères et mes chères sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance et de courage.*

*A Ma famille sans oubliée personne*

*A Ma chère mère Lina qui est l'exemple de l'offre, de l'amitié de la perfection et surtout de la gentillesse.*

*A Mes amies avec lesquelles j'ai partagé cinq ans de ma vie universitaire sans précisée personne*

# Sommaire

Résumé en Français

Résumé en Anglais

Résumé en Arabe

Liste des tableaux

Liste des figures

Symboles et abréviations

**Introduction générale** 01

## **Chapitre I : Généralités**

I.1. Introduction 03

I.2 Les céramiques 04

I.3. Propriétés des céramiques 05

I.3.1. Propriétés générales 05

a. La microstructure 05

b. Liaison chimique 05

I.3.2. Propriétés physiques 06

I.3.2.1. La piézoélectricité 06

a. Définition 06

b. Symétrie et piézoélectricité 08

c. Equations piézoélectriques 09

- La constante piézoélectrique de charge  $d_{mn}$  09

- La constante piézoélectrique de tension  $g_{mn}$  10

- Coefficient de couplage électromécanique  $K$  10

- Coefficient de sur tension mécanique  $Q_m$  11

I.3.2.2. La pyroélectricité 11

I.3.2.3. La ferroélectricité 11

a. Définition	11
b. Polarisation	12
c. Domaines ferroélectriques	13
d. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique	13
- Définition	13
- Le point de curie ferroélectrique $T_c$	14
I.4. Application des matériaux piézoélectriques	14
I.5. La structure pérovskite et ses caractéristiques	15
I.5.1. Description de la structure pérovskite	15
I.5.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite	17
I.6. Classification des céramiques piézoélectriques	18
I.6.1. Céramiques piézoélectriques à base de plomb	18
a. Solution solide (PZT)	18
I.6.2. Céramiques piézoélectriques sans plomb	19
I.6.2.1. Les matériaux à base de Potassium ; le KNN et ses dérivés	20
I.6.2.2. Le BNT et les solutions solides qui en découlent	21
I.6.2.3. Le titanate de Baryum $BaTiO_3$ (BT)	21
I.7. Etude sur le matériau BCZT à base de $BaTiO_3$	22
I.7.1. Bref historique du développement du système BCZT	22
I.8. Les bases de la cinétique à l'état solide	24
I.8.1. Lois de vitesse des réactions à l'état solide	25
I.8.2. Les modèles cinétiques à l'état solide	26
I.8.2.1. Modèles de nucléation/croissance	27
- La germination	27
- La croissance	28

I.8.2.2. Modèles d'Avrami-Erofeev	28
I.8.3. Méthodes d'évaluation du modèle cinétique	29
I.8.3.1. Evaluation du modèle cinétique par la méthode « Model-Free »	29
I.8.3.1.1. Analyse isoconversionnelle	29
- Mode isotherme	29
- Mode non-isotherme	29
a. Méthodes isoconversionnelles différentielles	30
b. Méthodes isoconversionnelles intégrales	31
- Méthode Kissinger, Akahira et Sunose (KAS)	31
I.8.3.2. Evaluation du modèle cinétique par la méthode « Analyse cinétique combinée » (CKA)	32
I.9. Conclusion	35
Références Bibliographiques	

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations des poudres BCZT**

II.1. Introduction	36
II.2. Méthodes de synthèse	36
II.2.1. Synthèse par voie liquide	36
II.2.1.1. Méthode sol-gel	36
- Avantages	37
- Inconvénients	37
II.2.1.2. Le procédé de coprécipitation	37
- Avantages	38
- Inconvénients	38
II.2.1.3. Synthèse par voie hydrothermale	38
- Avantages	39

- Inconvénients	39
II.2.2. Synthèse par voie solide	39
- Avantages	39
- Inconvénients	40
a. Le mélange	41
b. La calcination ou chamottage	41
c. La mise en forme	41
d. Le frittage	41
II.3. Synthèse des poudres BCZT	42
II.3.1. Produits de départs	43
A. Les oxydes	43
- L'oxyde de titane	43
- L'oxyde de Zirconium	44
B. Les carbonates	44
- Carbonate de baryum	44
- Carbonate de calcium	45
II.3.2. Pesée	46
II.3.3. Agitation	46
II.3.4. Etuvage	47
II.3.5. Broyage	47
II.3.6. Calcination	47
II.3.7. Compactage	48
II.4. Techniques de caractérisation des poudres calcinées et céramiques frittées	48
II.4.1. Analyse thermique	49

a. Calorimétrie (DSC)	49
b. Analyse thermogravimétrie (ATG)	50
- Préparation d'échantillon	51
II.4.2. Analyse de la structure cristalline par diffraction des Rayons X	51
- Préparation d'échantillon	52
II.4.3 Analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)	53
- Préparation d'échantillon	54
II.5. Etude de la cinétique de cristallisation des poudres BCZT	55
II.6. Conclusion	56
Références Bibliographiques	

## **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III.1. Introduction	57
III.2. Préparation des poudres	57
- Pesée des produits de départ	58
- Homogénéisation	58
- Séchage	59
- Broyage	59
III.3. Caractérisations des poudres BCZT	59
III.3.1. Décomposition thermique de la poudre BCZT non calcinée	59
III.3.2. Analyse structurale des poudres BCZT calcinées	61
III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	63
III.4 Cinétique de cristallisation	64
III.4.1. Degré de conversion	65
III.4.2. Type du processus de cristallisation des poudres BCZT	67
III.4.3. Détermination des paramètres cinétiques	69

a. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel	69
b. Modèle cinétique	69
c. Fiabilité des paramètres cinétiques déterminés	71
III.5. Mécanisme de croissance des particules BCZT	73
III.5.1. L'exposant d'Avrami	73
III.5.2. Mécanisme de croissance	74
III.6 Conclusion	75
Références Bibliographiques	
<b>Conclusion générale</b>	<b>76</b>

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.	4
<b>Figure I.2</b>	Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).	6
<b>Figure I.3</b>	Effet piézoélectrique directe.	7
<b>Figure I.4</b>	Effet piézoélectrique inverse.	7
<b>Figure I.5</b>	Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.	8
<b>Figure I.6</b>	Classement des classes cristallines selon leurs propriétés.	9
<b>Figure I.7</b>	Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.	11
<b>Figure I.8</b>	Schématisation des domaines a) avant polarisation, b) pendant polarisation et c) après polarisation.	12
<b>Figure I.9</b>	Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique.	13
<b>Figure I.10</b>	Transition de phase de type displacif dans $\text{BaTiO}_3$ de structure pérovskite.	14
<b>Figure I.11</b>	Applications des matériaux piézoélectriques.	15
<b>Figure I.12</b>	Une des représentations de la structure Pérovskite.	16
<b>Figure I.13</b>	Maille élémentaire de la structure pérovskite $\text{ABO}_3$ .	16
<b>Figure I.14</b>	Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	17
<b>Figure I.15</b>	Diagramme de phase de la solution solide $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ .	19
<b>Figure I.16</b>	Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques pour la période située entre 1950 et Novembre 2008.	20
<b>Figure I.17</b>	Transitions successives du $\text{BaTiO}_3$ .	22
<b>Figure I.18</b>	Phases quadratique et cubique dans le $\text{BaTiO}_3$ .	22
<b>Figure I.19</b>	Diagramme de phase de système $(1-x) \text{BCT}-x (\text{BZT})$ .	24

<b>Figure I.20</b>	Comparaison des $f(\alpha)$ (points) correspondant aux mécanismes de diffusion (a) et de nucléation-croissance (b) avec les équations de Sestak-Berggren avec les paramètres $n$ et $m$ correspondants présentés dans le tableau I.1 (traits pleins).	34
<b>Figure II.1</b>	Etapes de la voie de synthèse sol-gel.	37
<b>Figure II.2</b>	Principales étapes de synthèse des céramiques par voie solide.	40
<b>Figure II.3</b>	Organigramme de synthèse des poudres BCZT par voie solide.	43
<b>Figure II.4</b>	Broyage à sec de la poudre BCZT.	47
<b>Figure II.5</b>	Four avec cycle thermique de la calcination des poudres BCZT.	48
<b>Figure II.6</b>	Cycle de l'analyse thermique à trois vitesses de chauffage 2.5, 5 et 5°C/min.	50
<b>Figure II.7</b>	Appareillage utilisé dans l'analyse thermique.	51
<b>Figure II.8</b>	Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).	52
<b>Figure II.9</b>	Diffractomètre PANalytical Advance.	53
<b>Figure II.10</b>	Ensemble des radiations.	54
<b>Figure II.11</b>	Organigramme de l'étude cinétique de la cristallisation des céramiques BCZT.	55
<b>Figure III.1</b>	Etapes de synthèse des poudres BCZT.	57
<b>Figure III.2</b>	Protocole des étapes de synthèse par voie solide des poudres BCZT.	58
<b>Figure III.3</b>	Courbes DSC-TG des poudres BCZT non calcinées chauffées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.	60
<b>Figure III.4</b>	Profils DRX des poudres BCZT calcinées de 600 à 1000 °C pendant 1h.	62
<b>Figure III.5</b>	Micrographies MEB de poudres de BCZT calcinées à 1000°C pendant 1h.	63

<b>Figure III.6</b>	(a) Changement du flux de la chaleur en fonction de température. (b) pics de cristallisation à différentes vitesses de chauffage ( $\beta = 2,5, 5$ et $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ).	64
<b>Figure III.7</b>	(a) Evolution de $\alpha$ en fonction de temps. (b) Evolution de $\alpha$ en fonction de Température. (c) Variation de $d\alpha / dt$ en fonction de Température à différentes vitesses de chauffe ( $2,5, 5$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).	67
<b>Figure III.8</b>	(a) Evolution de $\ln (\beta / T^2\alpha)$ en fonction de $1000/T$ à différents degrés de conversion. (b) variation de l'énergie d'activation en fonction de $\alpha$ .	68
<b>Figure III.9</b>	Changement de $\ln ((d\alpha/dt) / ((1-\alpha)^{0,842} \alpha^{0,742}))$ en fonction de $1000/T$ à différentes vitesses de chauffe ( $2,5, 5$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).	70
<b>Figure III.10</b>	Variation de $[f(\alpha)/f(0,5)]$ en fonction de $\alpha$ à différentes modèles (D3, F1, A2, A3) avec $f(\alpha)$ .	71
<b>Figure III.11</b>	(a) Evolution de $\alpha$ en fonction de Température. (b) Variation $d\alpha / dt$ en fonction de Température à différentes vitesses de chauffe ( $2,5, 5$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).	72
<b>Figure III.12</b>	Changement de $\ln [-\ln (1-\alpha(t))]$ en fonction de $\ln (t-\tau)$ à différentes vitesses de chauffe ( $2,5, 5$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).	73

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Expressions algébriques pour $g(\alpha)$ et $f(\alpha)$ pour certains des mécanismes des processus à l'état solide, activés par la température.	27
<b>Tableau II.1</b>	Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.	46
<b>Tableau II.2</b>	Tableau récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.	54
<b>Tableau III. 1</b>	Données DSC non isothermes des poudres de BCZT à différentes vitesses de chauffe.	65
<b>Tableau III. 2</b>	Paramètres déterminés à partir de la méthode de KAS à différents degrés de conversion.	69
<b>Tableau III. 3</b>	Paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT.	72

<b><math>\alpha</math>:</b>	Alpha (symbole mathématique)	<b>K:</b>	Kelvin
<b>Å :</b>	Angstrom	<b>KAS :</b>	Kissinger-Akahira-Sunose
<b>ATG :</b>	Analyse thermogravimétrique	<b>KJ:</b>	Kilojoule
<b><math>\beta</math> :</b>	Bêta (symbole mathématique)	<b>KJMA :</b>	Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami
<b>BaCO<sub>3</sub> :</b>	Carbonate de baryum	<b>KNN :</b>	Sodium niobate de potassium
<b>BCZT :</b>	Titanate de zirconate de calcium et de baryum	<b>Ln :</b>	Fonction logarithmique
<b>BNT :</b>	Bismuth Sodium titanate	<b>m:</b>	Mètre
<b>BT :</b>	Titanate de baryum	<b>m<sup>2</sup> :</b>	Mètre au carré
<b>C :</b>	Coulomb	<b>MEB :</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>°C :</b>	Degré Celsius	<b>min :</b>	Minute
<b>CaCO<sub>3</sub> :</b>	Carbonate de calcium	<b>mg :</b>	Milligramme
<b>cm<sup>2</sup> :</b>	Centimètre au carré	<b>mol :</b>	Mole (unité)
<b>° :</b>	Degré	<b>MPa:</b>	Méga pascal
<b>DRX :</b>	Diffraction des rayons X	<b>mW :</b>	Milliwatt
<b>DSC :</b>	Calorimétrie différentielle à balayage	<b>N :</b>	Newton
<b><math>\epsilon_r</math> :</b>	Constante diélectrique	<b><math>\theta</math> :</b>	Thêta (symbole mathématique)
<b>Ea :</b>	Energie d'activation	<b>PTC :</b>	Parametric Technology Corporation
<b>Ec :</b>	Champ électrique coercitif	<b>PZT :</b>	Zircono-titanate de plomb
<b>Endo :</b>	Endothermique	<b>% :</b>	Pourcentage
<b>Exo :</b>	Exothermique	<b>T :</b>	Température
<b>Exp :</b>	Fonction exponentielle	<b>Tc :</b>	Température de curie
<b>FWO :</b>	Flynn-Wall-Ozawa	<b>V :</b>	Volt
<b>h :</b>	Heure	<b>ZrO<sub>2</sub> :</b>	Dioxyde de zirconium

# Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'étude de la cinétique de cristallisation des poudres  $0,5 (\text{Ba}_{0,85} \text{Ca}_{0,15}) \text{TiO}_3 - 0,5 \text{Ba} (\text{Zr}_{0,1} \text{Ti}_{0,9}) \text{O}_3$  (BCZT) synthétisées par réaction à l'état solide. L'objectif visé pour ce matériau est l'estimation du triplet cinétique (facteur pré-exponentiel, énergie d'activation, modèle cinétique) décrivant mieux le processus de cristallisation, car l'exploration du mécanisme interne de cette composition pourrait être utile pour améliorer les performances d'utilisation globale des BCZT dans l'espoir d'accélérer son processus d'application pratique. L'approche est basée sur le traitement de trois thermogrammes DSC collectés dans des conditions non isothermes où les échantillons ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 1000 °C à différentes vitesses de chauffe (2,5, 5, et 10 °C/min). L'utilisation du modèle cinétique combiné a permis de déterminer le triplet cinétique. L'application de l'équation de Johnson–Mehl–Avrami montre une croissance des particules de BCZT par diffusion contrôlée avec un taux de nucléation constant.

**Mots clés :** Cinétique de cristallisation ; Céramiques piézoélectriques ; Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ; Triplet cinétique ; Energie d'activation ; Modèle d'Avrami.

This research work concerns the study of the crystallization kinetics of 0,5 (Ba<sub>0,85</sub> Ca<sub>0,15</sub>) TiO<sub>3</sub>-0,5 Ba (Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>) O<sub>3</sub> (BCZT) powders, synthesized using conventional solid-state reaction. The objective of this material is to estimate the kinetic triplet (pre-exponential factor, activation energy, kinetic model) that better describes the crystallization process, because exploring the internal mechanism of this composition could be useful to improve the overall use performance of BCZTs in the hope of speeding up its process of practical application. The approach is based on the processing of three DSC thermograms collected under non-isothermal conditions where the samples were heated from room temperature to 1000°C at different heating rates (2.5, 5 and 10°C/min). The use of the combined kinetic model made it possible to determine the kinetic triplet. The application of the Johnson – Mehl – Avrami equation shows growth of BCZT particles by diffusion-controlled with a constant nucleation rate.

**Key words:** Crystallization kinetics; piezoelectric ceramics; differential scanning calorimetry (DSC); kinetic triplet; activation energy; Avrami model.

يتمحور هذا البحث حول الدراسة الحركية لتبلور مسحوق  $0,5 (Ba_{0,85} Ca_{0,15}) TiO_3 - 0,5 Ba (Zr_{0,1} Ti_{0,9}) O_3$  (BCZT) الذي يتم معالجته عن طريق تفاعل في الحالة الصلبة. الهدف من هذه المادة هو استخلاص ثلاثي الحركة (العامل الآسي، الطاقة التنشيط، النموذج الحركي) الذي يصف بشكل أفضل عملية التبلور، لان استكشاف الآلية الداخلية لهذا التكوين يمكن أن يكون مفيدا لتحسين أداء الاستخدام العام ل BCZT على أمل تسريع عملية التطبيق العلمي. يعتمد النهج على معالجة ثلاث مخططات حرارية DSC تم جمعها في ظروف غير متساوية حيث تم تسخين العينات من درجة حرارة الغرفة إلى 1000 درجة مئوية بمعدلات تسخين مختلفة (2.5, 5, و 10 درجة مئوية/ دقيقة). استخدام النموذج الحركي المشترك مكن من تحديد ثلاثي الحركة. يظهر تطبيق معادلة Johnson – Mehl – Avrami نمو جزيئات BCZT عن طريق الانتشار المتحكم فيه مع معدل نمو ثابت.

**الكلمات المفتاحية:** حركية التبلور؛ سيراميك كهروضغطية؛ المسح الحراري التفاضلي (DSC)؛ ثلاثي الحركة؛ طاقة التنشيط؛ نموذج Avrami.

# **Introduction générale**

Les pérovskites complexes ferroélectriques à base de plomb tels que PZT et PMN-PT ont suscité un grand intérêt pour les applications dans l'industrie et la technologie en raison de leurs excellentes propriétés physiques, en particulier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Beaucoup de pérovskites à base de plomb (PMN-PT, PZT) ont été étudiées pour leurs applications directes et pratiques en piézoélectricité, en électromécanique ainsi qu'en physique des capteurs [1-3]. Cependant, les dernières directives concernant la préservation de l'environnement et la protection sanitaire des êtres vivants ont conduit à des restrictions sur l'utilisation des matériaux contenant du plomb et ont imposé donc la recherche de composés de substitution. Les produits à base de plomb sont alors progressivement abandonnés à cause de la toxicité du plomb, d'où l'orientation de la recherche vers le développement des matériaux multifonctionnels exempts du plomb [4-6].

Il faut noter que les applications des céramiques ferroélectriques datent du début des années 1940 avec la découverte du lien entre les propriétés ferroélectriques du titanate de baryum et la très forte constante diélectrique de ce matériau. Aujourd'hui, l'utilisation de matériaux sans plomb plus facilement recyclables est fortement souhaitée. Parmi ces différents matériaux piézoélectriques et ferroélectriques exempts de plomb, susceptibles de répondre à la fois aux critères environnementaux et aux exigences de la microélectronique, le système  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (BZT) dérivé de l'industriel matériau  $\text{BaTiO}_3$  (BT) [7-10]. En outre, l'incorporation de plusieurs éléments tels que le Calcium a été trouvée capable d'améliorer les propriétés piézoélectriques dans les limites de la phase morphotropique de BZT, où il existe plus d'une phase ferroélectrique [11-14].

Parmi les nombreux systèmes  $(\text{Ba,Ca})-(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  sans plomb, le matériau piézocéramique,  $(\text{Ba}_{0.85}, \text{Ca}_{0.15}) - (\text{Ti}_{0.90}, \text{Zr}_{0.10}) \text{O}_3$ , dénoté par BCZT, préparé par Liu et Ren en 2009 [15,16], a attiré beaucoup d'attention et s'est révélé posséder un coefficient piézoélectrique élevé ( $d_{33}$ ) par rapport au PZT ( $d_{33}$  de PZT = 500–600 pC+ / N, tandis que  $d_{33}$  de BCZT ~ 620 pC / N) [17].

Les propriétés de ces matériaux fonctionnels sont le résultat du processus de cristallisation [18] et la connaissance de la cinétique de cristallisation permet une meilleure compréhension des mécanismes impliqués et de la morphologie cristalline et aide à prédire le comportement de cristallisation dans des conditions expérimentales extrêmes ou non testées [19].

La cinétique de cristallisation thermique des solides nanocristallins est généralement étudiée par des méthodes d'analyse thermique telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les méthodes de diffraction des rayons X (XRD), les techniques microscopiques et la rhéologie. L'analyse DSC est basée sur la mesure du flux de chaleur dégagé par l'échantillon pendant le processus de cristallisation et peut être enregistré dans toutes les conditions de chauffage, y compris la vitesse de chauffage linéaire et isotherme conventionnelle ou d'autres profils de chauffage plus compliqués [17].

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est la détermination des paramètres cinétiques de la cristallisation des poudres BCZT, synthétisées par réaction à l'état solide, dont l'exploitation des données cinétiques obtenues pourra approfondir notre compréhension des mécanismes provoquant des changements de propriétés lors de l'utilisation de dopants dans les sites A et / ou B de la structure pérovskite de ces matériaux.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une généralité sur les céramiques, Ensuite, nous donnerons quelques notions de base relatives à la piézoélectricité, la ferroélectricité et la pyroélectricité. Puis, nous passerons aux caractéristiques de la structure pérovskite et les applications des matériaux piézoélectriques. Enfin, nous aborderons les solutions solides a base et sans plomb, en particulier les BCZT, et les notions de base sur la cinétique de cristallisation.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour la synthèse des poudres et l'élaboration des céramiques par voie solide, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour explorer les propriétés de la composition étudiée, telles que la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB), et l'analyse thermique DSC/ATG.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et leurs interprétations.

Nous terminerons ce présent mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

**Références Bibliographiques**

- [1] **L.C. Lima, M. Shanthi, K.K. Rajan, C.Y.H. Lim**, Journal of Crystal Growth 282 (2005) 330–34.
- [2] **S.E. Park, T.R. Shrout**, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1804.
- [3] **S.-E. Park, W. Hackenberger**, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6 (2002) 11.
- [4] **Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura**, Nature 432 (2004) 84–87.
- [5] **X.X. Wang, X.G. Tang, H.L.W. Chan**, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 91–93.
- [6] **D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu**, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 062901.
- [7] **A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla**, J. Mater. Sci. 41 (2006) 87–96.
- [8] **Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla**, J. Appl. Phys., 92 (2002) 1489–93.
- [9] **R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, and J. Ravez**, Eur. Phys. J. B., 9 (1999) 599–604.
- [10] **X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan**, Solid State Commun., 131 (2004) 163–8.
- [11] **Wenfeng Liu, and Xiaobing Ren**, PRL. 103 (2009) 257602.
- [12] **Dean S. Keeble, FeresBenabdallah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and Jens Kreisel**, Applied Physics Letters. 102, (2013) 092903.
- [13] **Gurvinderjit Singh, V. S. Tiwari and P. K. Gupta**, J. Appl. Cryst. 46 (2013) 324–331.
- [14] **Desheng Fu, YutoKamai, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki and Mitsuru Itoh**. J. Phys.:Condens. Matter 25 (2013) 425901.
- [15] **Wang, P., Li, Y., & Lu, Y.** (2011). Enhanced piezoelectric properties of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. Journal of the European Ceramic Society, 31(11), 2005-2012.

- [16] **Jaimeewong, P., Promsawat, M., Watcharapasorn, A., & Jiansirisomboon, S.** (2016). Comparative study of properties of BCZT ceramics prepared from conventional and sol-gel auto combustion powders. *Integrated Ferroelectrics*, 175(1), 25-32.
- [17] **Louaer, A., Chaguetmi, S., Taibi, A., Layachi, A., & Satha, H.** (2020). Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>– 0.5 Ba (Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction. *Phase Transitions*, 93(1), 116-133.
- [18] **Gil-González, E., Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Medina-Carrasco, S., Kupčik, J., Šubrt, J., ... & Pérez-Maqueda, L. A.** (2018). Crystallization kinetics of nanocrystalline materials by combined X-ray diffraction and differential scanning calorimetry experiments. *Crystal Growth & Design*, 18(5), 3107-3116.
- [19] **Svoboda, R., & Málek, J.** (2014). Crystallization kinetics of a-Se. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1), 81-91.

# **Chapitre I**

# **Généralités**

## I.1. Introduction

Jusqu'à la première moitié du XXème siècle, la céramique était définie comme l'art de fabriquer des poteries. La céramique peut maintenant être définie comme l'art de fabriquer des objets inorganiques, non métalliques en mettant dans leur processus d'élaboration un traitement thermique à haute température. Cette définition peut être controversée car elle englobe la verrerie dans le domaine céramique.

Les applications des céramiques sont très variées en raison de leurs caractéristiques : dureté, rigidité, résistance à la chaleur et aux solvants chimiques, fragilité.

En général, une céramique est composée de plusieurs métaux et d'un élément non métallique dont le plus courant est l'oxygène. Les oxydes métalliques prédominent, en particulier ceux de l'aluminium, du silicium, du baryum, du magnésium, du thorium, du béryllium, du titane, de l'uranium et du zirconium. Les oxydes de lanthanides interviennent assez souvent en additifs.

De nombreuses céramiques sont obtenues par combinaison d'oxydes divers, comme les PZT, oxydes mixtes cadmium-tungstène, cadmium-tantale, thorium-chaux, ferrites combinant de l'oxyde de fer à un ou plusieurs autres oxydes (plomb-baryum-strontium, baryum-zinc, baryum-cobalt, etc...).

On peut considérer deux grandes catégories de céramiques : les céramiques dites « traditionnelles » et les céramiques dites « nouvelles » [1]. Les céramiques traditionnelles concernent les céramiques destinées aux industries traditionnelles (poteries, briques, tuiles, sanitaire, porcelaines, faïences, verreries, cimenterie, sidérurgie, etc...).

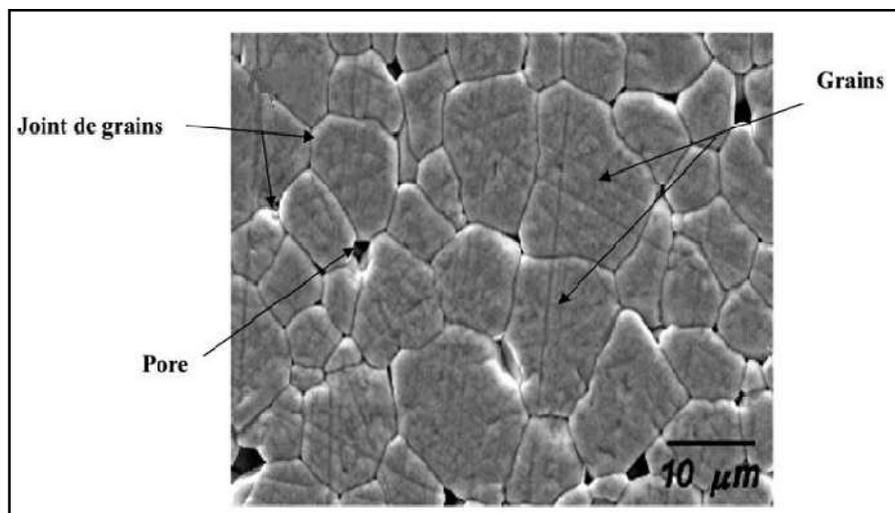
Les céramiques nouvelles concernant les domaines de pointe comme ceux de l'électronique, de l'armement, d'aéronautiques et spatiales, du nucléaire, d'acoustique marine et sous-marine, de mécanique et métallurgie spéciale, des biomatériaux, de génie chimique[2].

Nous nous intéresserons à ce deuxième type. Elles sont apparues car les céramistes ont été sollicités pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Ces céramiques mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques thermomécaniques...etc. [3].

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les céramiques et les propriétés importantes qui apparaissent dans ces matériaux comme la piézoélectricité et la ferroélectricité, la pyroélectricité. Puis, nous présentons les applications les plus répandues pour les matériaux piézoélectriques et leur structure pérovskite. Ensuite nous présentons également une partie sur les céramiques piézoélectriques, à base et sans plomb et, en particulier, les matériaux BCZT à base de  $\text{BaTiO}_3$ . Enfin nous présenterons les bases de la cinétique à l'état solide.

## I.2. Les céramiques

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse préparée à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains)[4] comme illustré dans la **Figure I.1**.



**Figure I.1** : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores[5].

## I.3. Propriétés des céramiques

### I.3.1. Propriétés Générales

Les propriétés des céramiques dépendent de la structure du matériau (nature des atomes et du type de liaison) et de la méthode de leur fabrication.

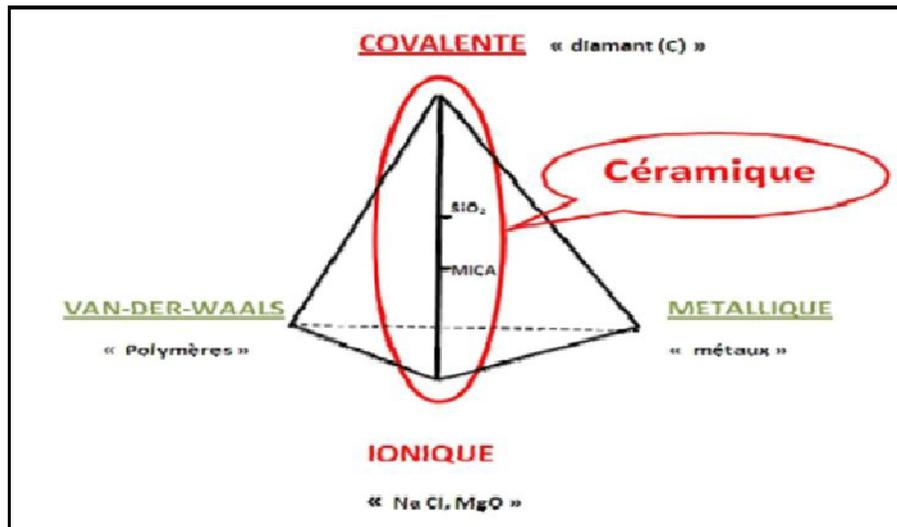
#### a. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructures bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (**Figure I.1**). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. Cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité.

La plupart des céramiques sont préparées à partir de poudres consolidées et englobées (rendues plus stables et solides) par un traitement thermique « FRITTAGE » qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre...etc.[6].

#### b. Liaison chimique

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dites : liaisons ion-covalentes (**Figure I.2**).



**Figure I.2:** Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge)[3].

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple :  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ... etc. mais certaines céramiques constituées de deux non-métaux, comme :  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ... etc.

Les céramiques iono-covalentes, montrent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide d'où leurs propriétés d'isolants.

Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires[7].

## I.3.2. Propriétés Physiques

### I.3.2.1. La Piézoélectricité

#### a. Définition

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 (**Figure I.3**) et ce phénomène est réversible : l'application d'un champ

électrique externe provoque une déformation mécanique (effet piézoélectrique inverse) (Figure I.4). Ce sont les frères **Pierre** et **Jacques Curie** qui expliquaient l'effet direct en 1880[8]. L'existence de l'effet inverse fut suggérée théoriquement par **Lippmann** l'année suivante et confirmée expérimentalement par les frères Curie.

La piézoélectricité ne peut se manifester, ni pour des corps conducteurs, ni pour des corps à haut degré de symétrie et on a démontré que l'absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire étant nécessaire à l'apparition de ce phénomène[7].

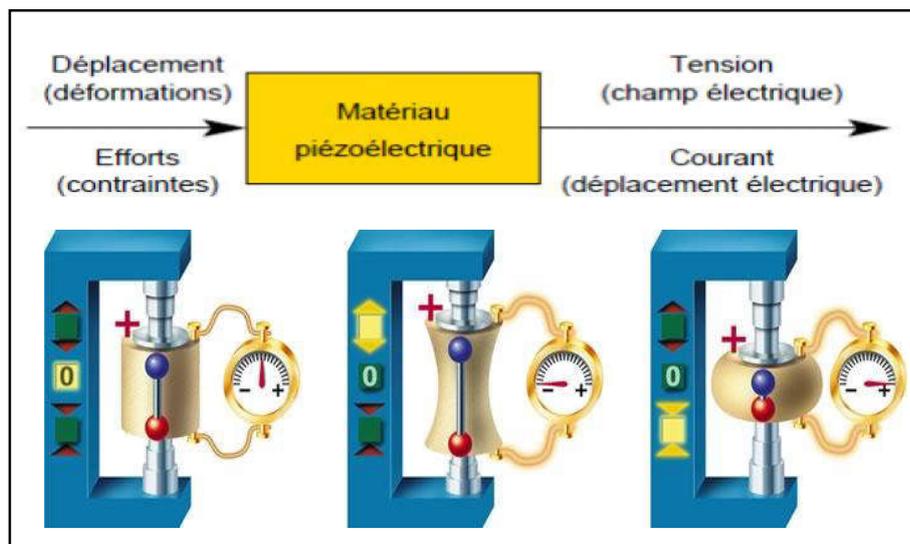


Figure I.3: Effet piézoélectrique directe[9].

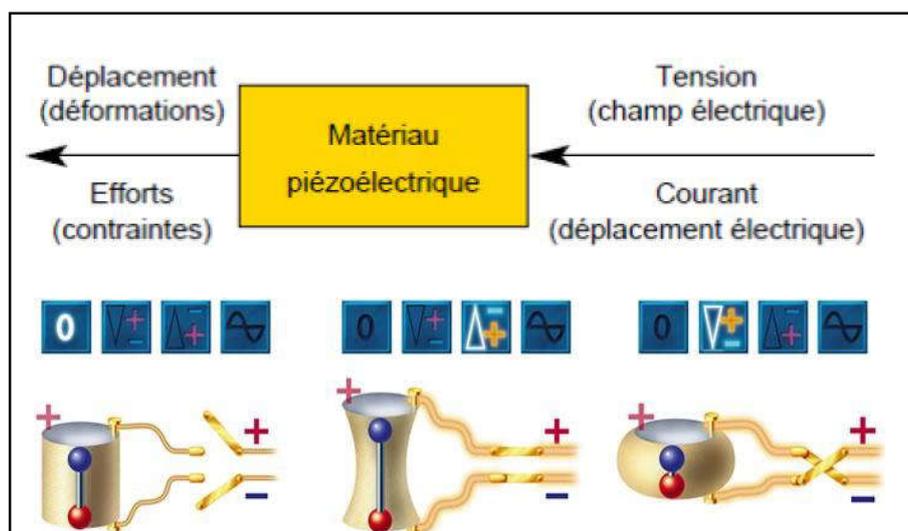
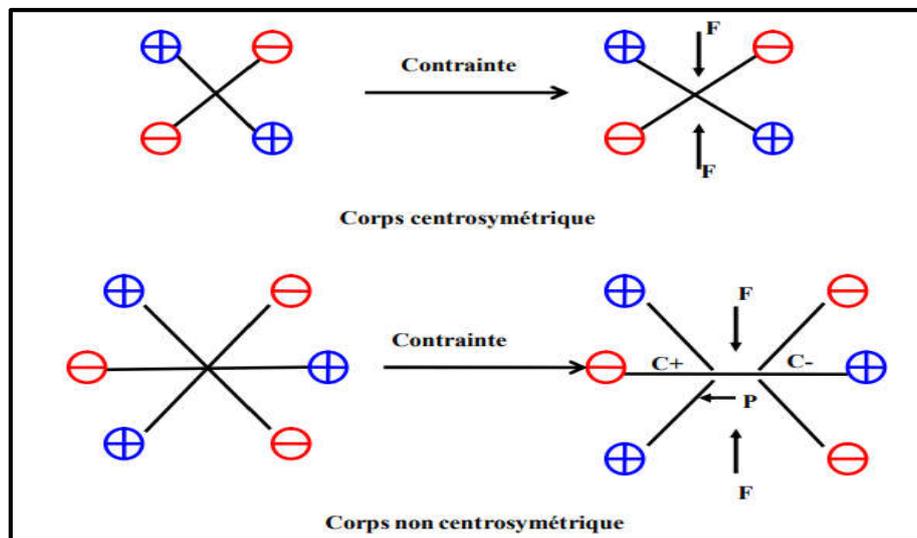


Figure I.4: Effet piézoélectrique inverse[9].

## b. Symétrie et piézoélectricité

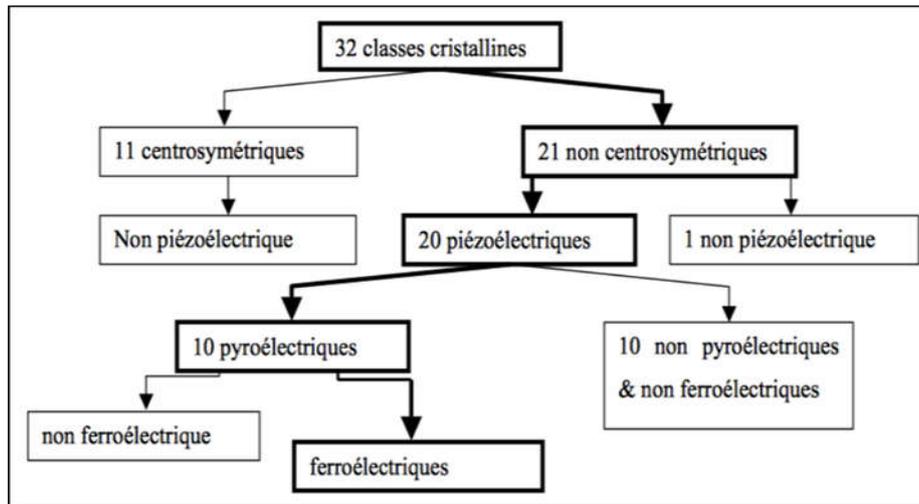
Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives, suite aux déformations sous l'action de contrainte.

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.5)[10].



**Figure I.5:** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité [10].

Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent ces caractéristiques (non Centro-symétrique) et 20 classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectrique est polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température (Figure I.6).



**Figure I.6:** Classement des classes cristallines selon leurs propriétés[11].

### c. Equations piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Trois types de coefficients interviennent :

- ✓ Des coefficients purement électriques.
- ✓ Des coefficients purement mécaniques.
- ✓ Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

- **La constante piézoélectrique de charge  $d_{mn}$**

Elle indique la charge produite par unité de force où la déformation produite par un potentiel donné.

- ❖ Effet direct (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad (\text{I.1})$$

- ❖ Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad (\text{I.2})$$

- **La constante piézoélectrique de tension  $g_{mn}$**

Elle indique le gradient de potentiel causé par un effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

- ❖ Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad (\text{I.3})$$

- ❖ Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale l'axe } m} \quad (\text{m}^2 / \text{C}) \quad (\text{I.4})$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m,n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon[12].

- **Coefficient de couplage électromécanique K**

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique K. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique[13] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (\text{I.5})$$

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration. Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence. Dans notre cas le mode de vibration est radial (**Figure I.7**) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont :  $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ .

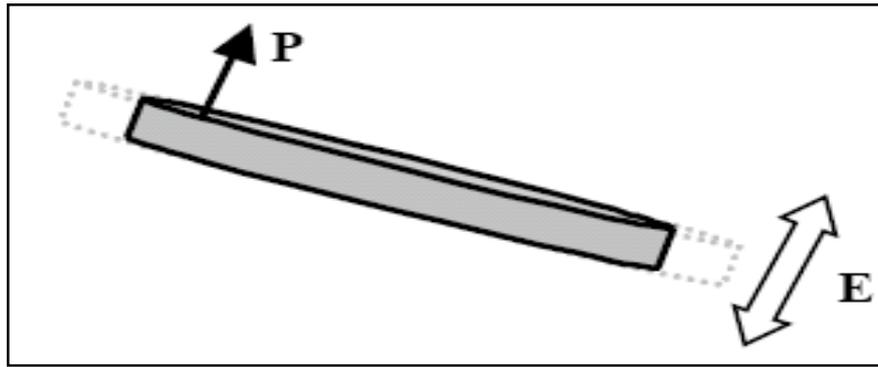


Figure I.7 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque[14].

- **Coefficient de surtension mécanique  $Q_m$**

Le coefficient de surtension mécanique ( $Q_m$ ), appelé aussi facteur de qualité mécanique traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période[14].

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (\text{I.6})$$

### I.3.2.2. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique, nommé par **J.P. Glusker**, est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actives qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température. Les matériaux pyroélectriques 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[15].

### I.3.2.3. La Ferroélectricité

#### a. Définition

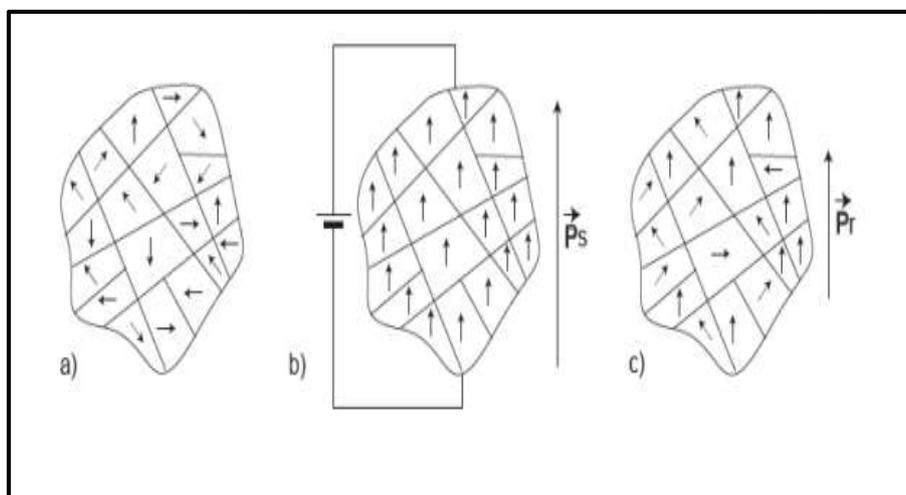
La Ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme la montre la (Figure I.6). La direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique extérieur. Elle peut être simplement réorientée voire même s'inverser si le champ est suffisamment intense[16].

Le terme ferroélectrique a été utilisé pour la première fois en 1935, par **MULLER** pour rappeler le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué. Un matériau ferroélectrique ne présente pas des propriétés piézoélectriques avant polarisation mais une fois polarisé, il devient alors piézoélectrique[11].

## b. Polarisation

Les ferroélectriques sont des matériaux dont il est possible de réorienter l'axe de polarisation en les soumettant à un champ électrique suffisamment fort.

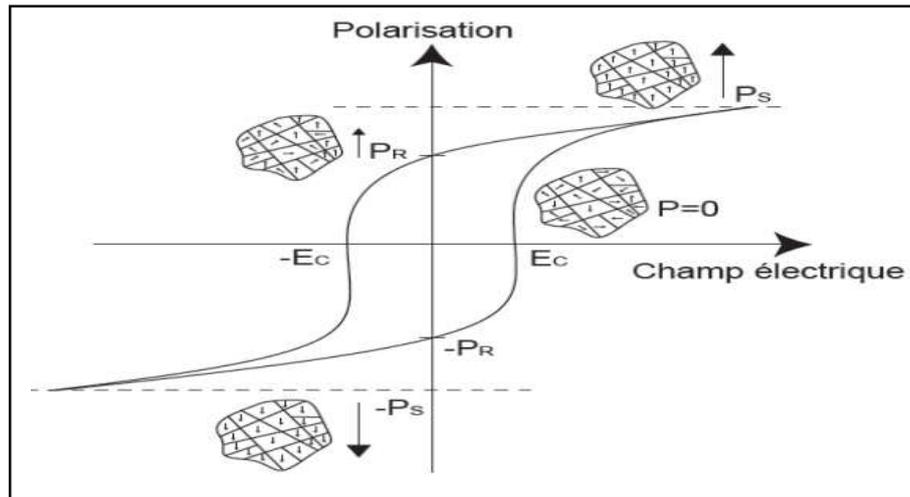
Du point de vue macroscopique le matériau ferroélectrique "non polarisé " est organisé en différents domaines de polarisation aléatoires dont il résulte une polarisation macroscopique nulle (**Figure I.8.a**). Le matériau soumis à un champ électrique (**Figure I.8.b**) aura pour tendance de réaligner ses différents domaines dans la direction d'application du champ, le matériau est alors macroscopiquement polarisé (polarisé  $P_s$ ). Cet effet de polarisation est "rémanent", c'est-à-dire que lorsque l'on supprime le champ électrique tous les domaines ne retournent pas dans un état d'orientation aléatoire et il existe alors un état de polarisation macroscopique rémanent ( $P_r$ ) du matériau (**Figure I.8.c**)[17].



**Figure I.8** : Schématisation des domaines a)avant polarisation, b) pendant polarisation et c)après polarisation[17].

### c. Domaines ferroélectriques

Le matériau ferroélectrique polarisé possède une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis,  $P = f(E)$ . Le champ coercitif noté,  $E_c$ , est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs élevées de champ, la polarisation sature à  $\pm P_s$ .



**Figure I.9** : Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique[17].

Un matériau ferroélectrique peut être polarisé si on le soumet à un champ électrique supérieur au champ coercitif. Un matériau ferroélectrique polarisé présente alors des propriétés Piézoélectriques[17].

### d. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique

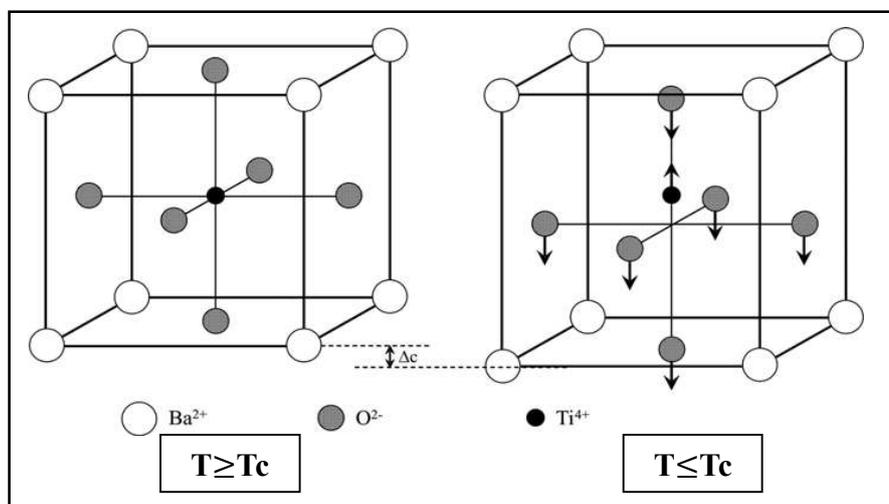
#### - Définition

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans la structure cristalline, qui se produit généralement à une température bien définie et qui s'accompagne d'une modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique. Le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique [18].

### - Le point de curie ferroélectrique $T_c$

Le point de Curie  $T_c$  est la température au-delà de laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée de la maille disparaît. Au-delà de cette température, le matériau ferroélectrique se retrouve dans un état paraélectrique non polaire. Le passage polaire - non polaire correspond à une transition de phase.

La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire[11].



**Figure I.10:** Transition de phase de type displacif dans  $BaTiO_3$  de structure pérovskite[13].

## I.4. Applications des matériaux piézoélectriques

Les céramiques piézoélectriques sont largement utilisées dans de nombreux domaines d'applications, car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, ou les deux effets comme le montre la **Figure I.11**

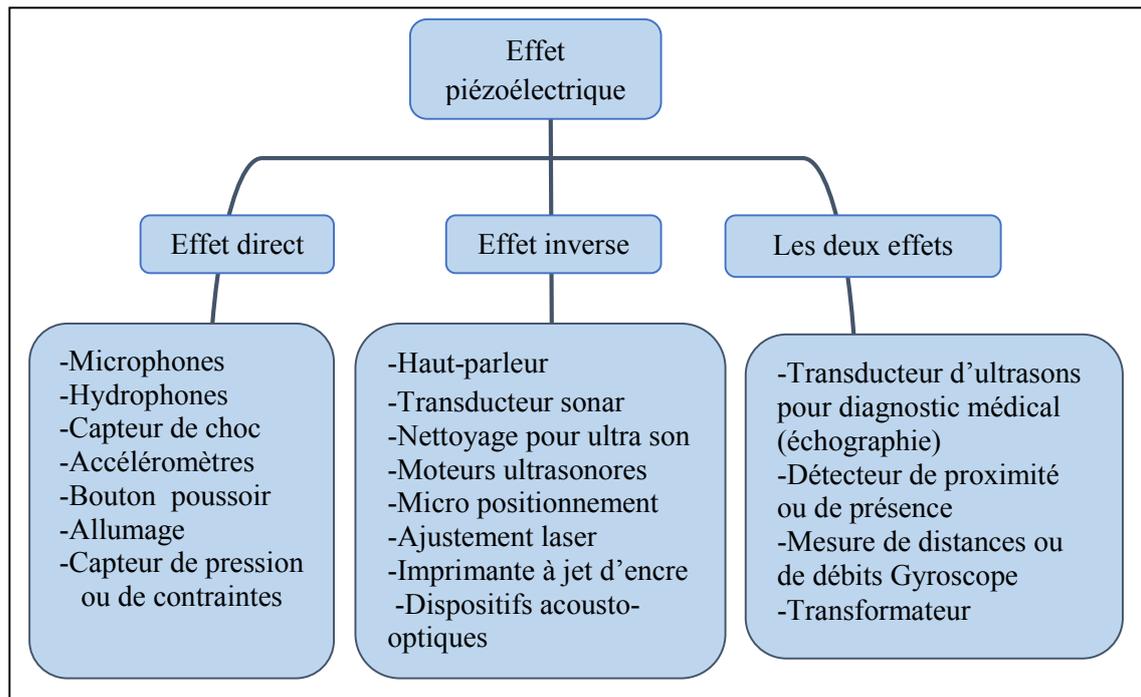


Figure I.11 : Applications des matériaux piézoélectriques[19].

## I.5.La structure pérovskite et ses caractéristiques

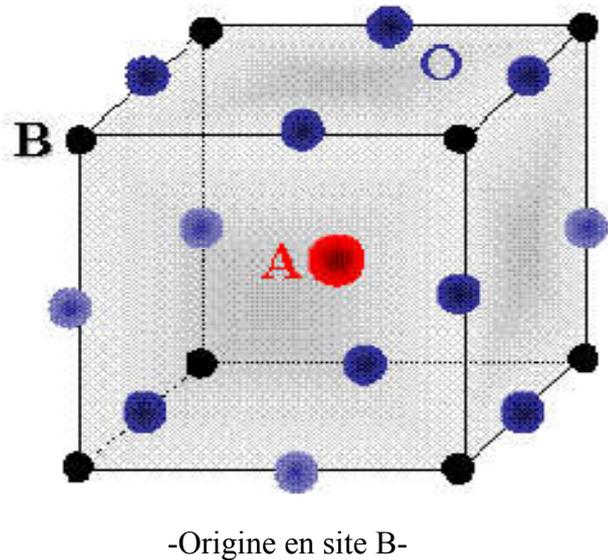
### I.5.1. Description de la structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ). Les matériaux de structure pérovskite ont de formule générale  $\text{ABO}_3$  où A représente un cation de grand rayon ionique avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion d'oxygène (ou le fluor)[20].

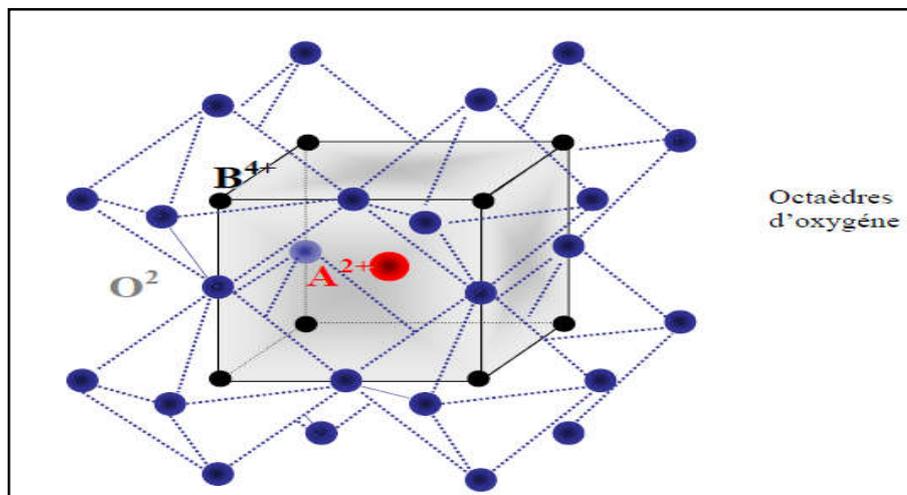
La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie **Pm3m** où :

- Les atomes **A** occupent les sommets des cubes,
- Les atomes **B** occupent les centres des cubes,
- Les atomes d'oxygène **O** occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par 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 (**Figure I.12**).



**Figure I.12:** Présentations de la structure Pérovskite[21].



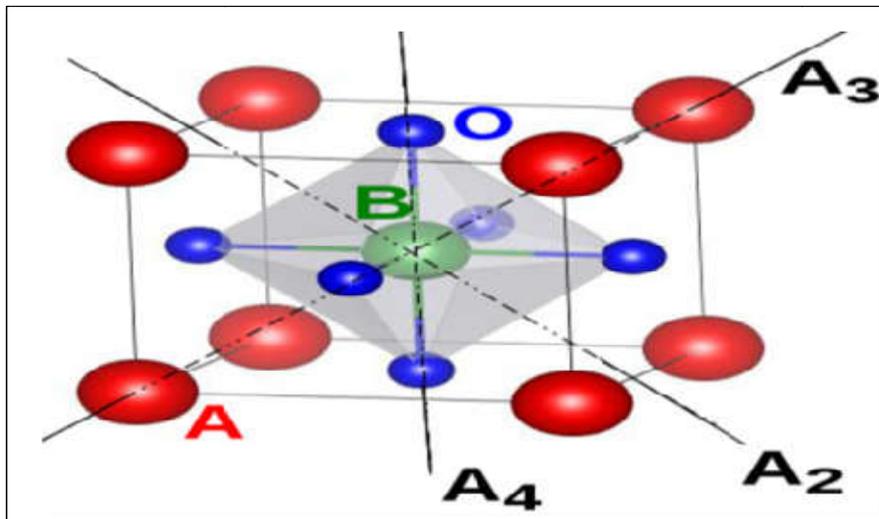
**Figure I.13:** Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ [21].

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome :  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ...etc.
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes :  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ , ...etc.

Dans la symétrie  $Pm3m$ , les pérovskites sont non-polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectriques. Dans certains cas, la maille peut être distordue mais non-polaire (ex :  $\text{CaSnO}_3$ )[22]. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la (Figure I.14).

- Les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique.



**Figure. I.14:** Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre[19].

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre d'oxygène. Par exemple, en prenant le même ion A, soit le Baryum, on obtient  $\text{BaTiO}_3$  quadratique et ferroélectrique parce que l'ion  $\text{Ti}^{+4}$  est assez petit pour pouvoir bouger dans l'octaèdre, tandis que  $\text{BaSnO}_3$  est cubique et paraélectrique parce que l'ion  $\text{Sn}^{+4}$  plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubique et paraélectrique ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ ) etc.[23-24].

### I.5.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le facteur de tolérance  $t$  défini par Goldschmidt :

$$t = \frac{Ra+Ro}{\sqrt{2}(Rb+Ro)} \quad (I.7)$$

Avec Ra, Rb et Ro les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'oxygène.

Le facteur de tolérance  $t$  quantifie globalement la compacité de la structure pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. Si  $t$  est compris entre 0.88 et 1.09, la structure pérovskite est stable et elle l'est d'autant plus que  $t$  est proche de 1 [25].

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié d'après l'échelle de **Pauling** à partir de la différence d'électronégativité.

$$\delta = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2 \quad (I.8)$$

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et, B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme  $BaTiO_3$  ou  $SrTiO_3$  [13].

## I.6. Classification des céramiques piézoélectriques

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car ils permettent un élargissement net des applications du phénomène piézoélectrique [26]. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par **Jaffe**, **Roth** et **Marzullo** [27].

### I.6.1. Céramiques piézoélectriques à base de plomb

#### a. Solution solide PZT

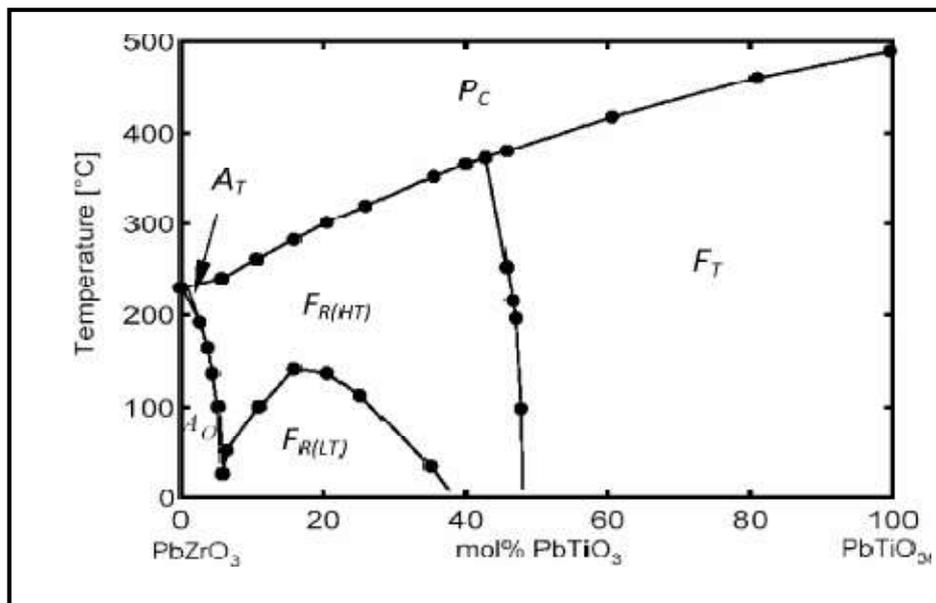
En raison de ces propriétés piézoélectriques exceptionnelles ( $d_{33} \approx 400 - 450$  pC/N et  $k_{33} \approx 70\%$ ), Le PZT (qui est une solution solide entre  $PbTiO_3$  et  $PbZrO_3$ ), reste jusqu'à l'heure actuelle le matériau piézoélectrique le plus utilisé dans plusieurs domaines d'applications tels que: les capteurs, les actuateurs, sonars, etc. [28-29].

Le titanate de plomb ( $\text{PbTiO}_3$ ) est ferroélectrique de symétrie quadratique,  $P4mm$  ( $a = 3,899\text{\AA}$  et  $c = 4,153\text{\AA}$ ,  $T_c = 490^\circ\text{C}$ )[19]. Le zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$  est anti-ferroélectrique de symétrie rhomboédrique ( $R3m$ ,  $a = 5,886\text{\AA}$ ,  $b = 11,749\text{\AA}$ ,  $c = 8,248\text{\AA}$ ,  $T_c = 230^\circ\text{C}$ )[30].

Les PZT de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , cristallisent dans la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  où le site B est occupée par les cations  $\text{Zr}^{+4}$  et  $\text{Ti}^{+4}$  et le site A est occupée par  $\text{Pb}^{+2}$ .

Le diagramme de phase du PZT est présenté dans la **Figure I.15** [31]. Au-dessus de la température de Curie, ( $T_c$ ), le PZT est de symétrie cubique qui est paraélectrique. En dessous de  $T_c$ , PZT est ferroélectrique. Les compositions riches en titane sont de symétrie quadratique, tandis que les compositions riches en zirconium présentent des changements de symétrie plus complexes, (symétrie rhomboédrique)[19].

Les PZT présente une zone morphotropique au voisinage de du rapport  $\text{Ti/Zr} = 48/52$ [32]. De nombreuses autres solutions solides à base de plomb ont été synthétisées et elles sont le plus souvent associées à PZT, afin d'améliorer les propriétés électriques.



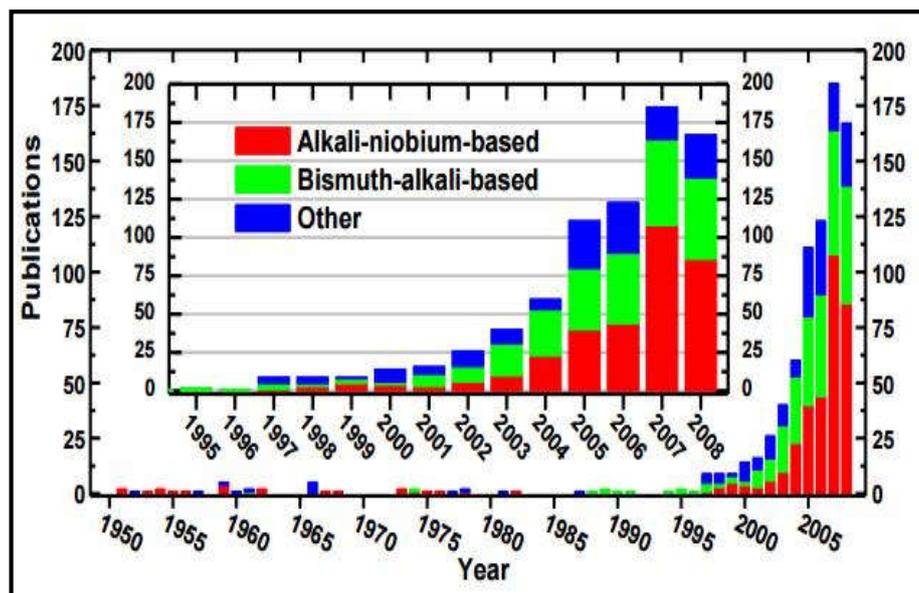
**Figure I.15:** Diagramme de phase de la solution solide  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ [31].

### I.6.2. Céramiques piézoélectriques sans plomb

Le PZT, est le matériau piézoélectrique le plus utilisé dans plusieurs domaines d'application industrielle et technologique[33], il présente l'inconvénient de comporter le plomb, qui est un élément polluant. Ainsi, de nombreux travaux de recherche sont menés pour

trouver et synthétiser de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb, alternatifs qui peuvent éventuellement remplacer ceux à base de plomb[34].

Trois compositions principales ont suscité un grand intérêt, à savoir le Sodium niobate de potassium (KNN), Bismuth sodium titanate (BNT), Titanate de baryum  $BaTiO_3$  (BT), et les solutions solides à base de  $BaTiO_3$  tels que (BCZT).A eu seul, il représente plus de 80% des publications de la dernière décennie sur les piézoélectriques sans Plomb[19](Figure I.16).



**Figure I.16:** Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques pour la période située entre 1950 et Novembre 2008 [35].

### I.6.2.1. Les matériaux à base de Potassium ; le KNN et ses dérivés

Comme on peut le voir sur la **Figure I.16**, la recherche sur les matériaux à base de Potassium et le nombre de publications qui lui sont associée sont importants. La quasi-totalité de cette recherche se fait sur le Sodium Niobate de Potassium (KNN). On trouve également de nombreux papiers où ce matériau est dopé avec différents éléments ou en solution solide avec d'autres composés. Ce composé peut être considéré comme un bon remplaçant au PZT car il a une température de Curie élevée ainsi que de bonnes propriétés piézoélectriques[36]. Le KNN est en fait une solution solide formée à partir de deux composés : le Niobate de Potassium ( $KNbO_3$ , KN) et le Niobate de Sodium ( $NaNbO_3$ , NN) [37].

### I.6.2.2. Le BNT et les solutions solides qui en découlent

Au milieu du vingtième siècle, de nombreux matériaux piézoélectriques ont été découverts. Et c'est en 1960 que **Smolenski [38]** découvrit le  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT). Ce composé cristallise dans une structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ . Contrairement au PZT ou au KNN, il n'est pas issu d'une solution solide. La différence de valence entre le Bismuth et le Sodium, respectivement +III et +I ainsi que le principe d'électroneutralité d'une molécule expliquent le fait que le BNT n'existe que dans une seule composition  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ . Les propriétés données classiquement pour le BNT, sous forme de céramique, sont une température de Curie de  $320^\circ\text{C}$ , une polarisation rémanente de  $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , des champs coercitifs assez élevés ( $E_c=70\text{-}80\text{kV}/\text{cm}$ ) et un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  se situant entre 60 et  $90\text{pC}/\text{N}$ [39].

### I.6.2.3. Le titanate de Baryum $\text{BaTiO}_3$ (BT)

Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  est un composé très intéressant, aussi bien d'un point de vue théorique (structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques) que d'un point de vue pratique (composé chimiquement et mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante)[40].

Le composé  $\text{BaTiO}_3$  possède trois transitions de phase : cubique - quadratique, quadratique - orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (**Figure I.17**) les transitions de phase successive du titanate de baryum.

Au-dessus de la température de Curie et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille  $a = 0.4031\text{nm}$ . Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de  $\text{BaTiO}_3$  dans l'état cubique est donc nul. Au-dessous de la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (**Figure I.18**) se déplace selon l'une des directions  $[100]$ ,  $[010]$  ou  $[001]$  de la maille cubique si on considère que les autres atomes sont fixés dans la maille. Les paramètres de maille de la

phase quadratique sont  $a = 0,3993\text{nm}$  et  $c = 0,4036\text{nm}$ . Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée (dirigée suivant l'axe  $c$ ) est de l'ordre de  $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [25].

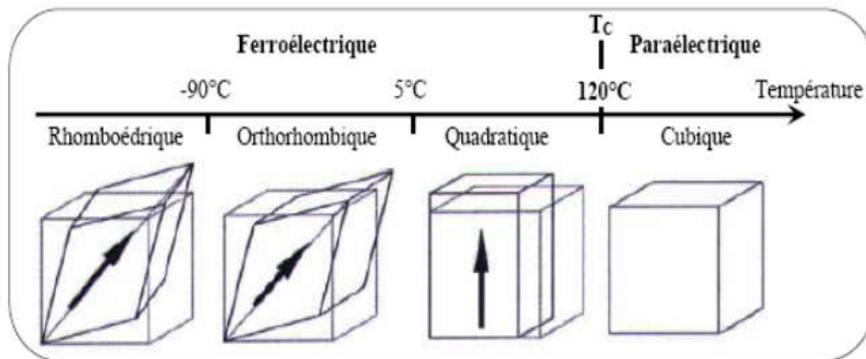


Figure I.17 : Transitions successives du BaTiO<sub>3</sub> [41].

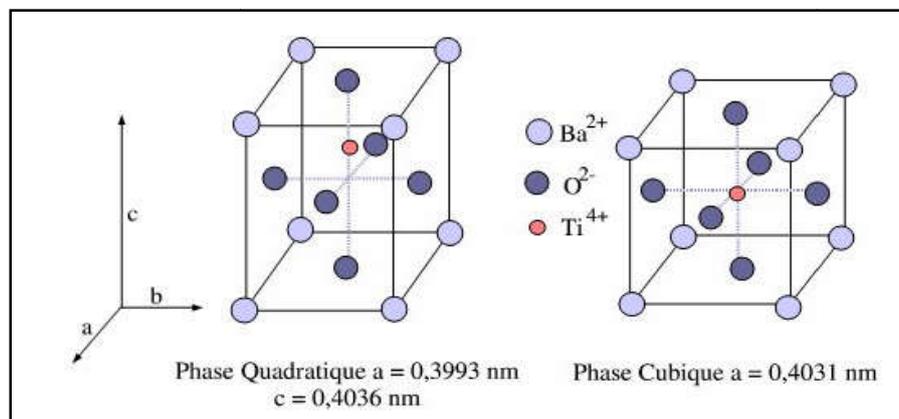


Figure I.18: Phases quadratique et cubique dans le BaTiO<sub>3</sub>[25].

## I.7. Etude sur le matériau BCZT à base de BaTiO<sub>3</sub>

### I.7.1. Bref historique du développement du système BCZT

La piézoélectricité des céramiques polycristallines a été découverte au premier temps dans la céramique BaTiO<sub>3</sub> vers les années 40, après 60 ans de la proposition initiale de la piézoélectricité à partir du sel de Rochelle, du quartz et d'autres minéraux[42]. Cependant, la découverte et l'exploitation des céramiques piézoélectriques facilitent grandement le processus pratique de l'effet piézoélectrique. Par exemple, le premier transducteur piézoélectrique a été développé à base de céramique BaTiO<sub>3</sub> au début des années 1950[42,43].

En Comparaison, le goulot d'étranglement qui limite le développement de la céramique piézoélectrique à base de BaTiO<sub>3</sub> provient principalement de sa plage de températures

d'utilisation relativement faible (en raison de la  $T_c$  intrinsèquement basse) et de ses performances électriques inférieures. Depuis environ 1957, ils ont donc été remplacés dans la plupart des applications piézoélectriques par du PZT, qui offre une plage de températures d'utilisation beaucoup plus large et une plus forte réponse piézoélectrique[44].

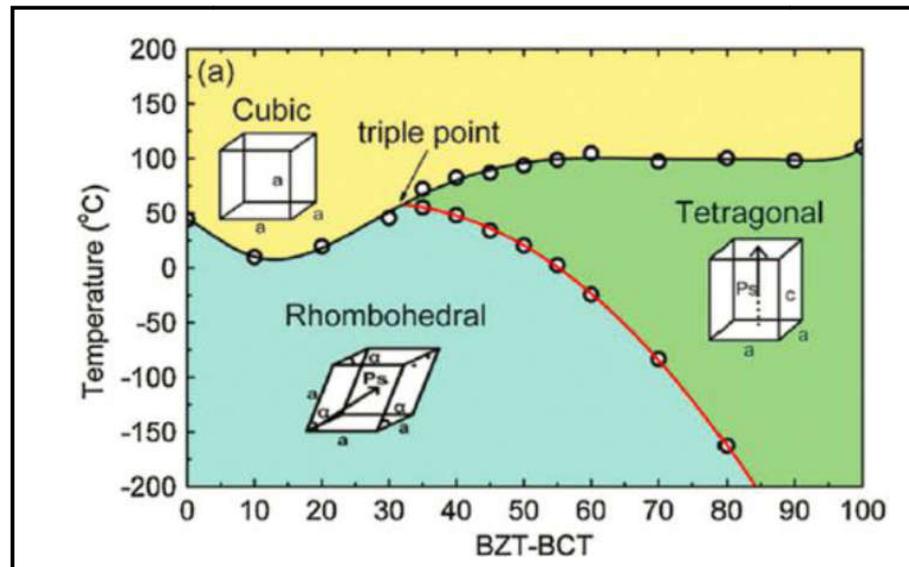
Cependant, les matériaux piézoélectriques à base de plomb comme le PZT contiennent généralement plus de 60% de plomb (un élément toxique) en poids[45,46]. Cet inconvénient fatal devient de plus en plus insupportable et force les gens à dénicher une composition sans plomb qui peut concurrencer le PZT[47].

Afin de trouver une solution, les chercheurs se concentrent sur une stratégie de localisation pour améliorer les propriétés diélectriques et piézoélectriques de  $BaTiO_3$ [48,49]. Un travail dans le cadre de développement des céramiques piézoélectriques sans plomb a été rapporté en 2009 par le groupe de **Ren**[50]. Un coefficient piézoélectrique étonnamment élevé ( $\sim 620$  pC/N), obtenu en céramiques à base de BT (Ba, Ca)  $TiO_3$ -Ba (Zr, Ti)  $O_3$ , dénoté BCZT, dépasse même celle de plusieurs céramiques piézoélectriques typiques à base de plomb et sans plomb[50-52].

BCZT est un matériau piézoélectrique sans plomb, il possède des propriétés qui dépassent celles des PZT pour certaines compositions, Le diagramme de phase de système  $(1-x) BZT-x (BCT)$  proposé par **Liu** et **Ren** est représenté sur la **Figure I.19**[50]. Il est divisé en trois régions: une région cubique paraélectrique (C) et deux régions ferroélectriques : rhomboédrique (R) et quadratique (Q).

Ils ont également observé la présence d'un point triple cubique-rhomboédrique-tétraгонаle (C-R-T) à environ  $x = 0,32$  et à  $57$  °C, ce qui avait été largement rapporté dans les matériaux ferroélectriques à base de Pb[53].

Ils ont signalé une polarisation spontanée la plus élevée,  $P_s \approx 20 \mu C.cm^{-2}$ , une polarisation rémanente la plus élevée  $P_r \approx 15 \mu C.cm^{-2}$ , un champ coercitif le plus faible  $E_c \approx 0,168$  V.mm<sup>-1</sup> et une permittivité relative la plus élevée  $\epsilon \approx 3060$  pour  $x = 0,5$ . Les propriétés de ces matériaux seraient comparables à celles rapportées pour les systèmes à base de Pb. Les propriétés exceptionnelles de la composition  $x = 0,5$  rapportées par **Liu** et **al** [50], a attiré de nouvelles recherches pour explorer le BCZT.



**Figure I.19** : Diagramme de phase de système  $(1-x)$  BCT- $x$  (BZT) [54].

Le système BCZT a largement prêté l'attention, depuis sa première apparition, en raison de la caractéristique écologique et les performances piézoélectriques gratifiantes font de cette composition un candidat potentiel pour les piézoélectriques sans plomb[54]. En outre, plusieurs critères qui ont été pris en considération, les plus importants sont :

- ✓ Son potentiel de grande facilité d'utilisation et sa composition piézoélectrique respectueuse de l'environnement, en raison de l'absence d'éléments volatiles dans la composition du BCZT.
- ✓ Une compréhension approfondie du mécanisme pour la haute piézoélectricité de la céramique BCZT fournit également une nouvelle perspective de la future composition pour les gens de conception.
- ✓ Ce système peut bien maintenir le rapport stœchiométrique présigné même après une calcination ou un frittage à haute température[54].
- ✓ La phase pérovskite pure du BCZT ne peut être obtenue qu'à des températures de calcination et de frittage très élevées, ce qui est coûteux pour certaines applications pratiques[55].

## I.8. Les bases de la cinétique à l'état solide

Les réactions à l'état solide sont dans de nombreux cas complexes et impliquent plusieurs processus qui se chevauchent. L'analyse cinétique de ces réactions à l'état solide est difficile, dans la mesure où les paramètres cinétiques, c'est-à-dire l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et le modèle cinétique, de chaque processus individuel doivent être déterminés pour une description cinétique complète de la réaction globale.

Ainsi, alors qu'un grand nombre de méthodes analytiques sont disponibles pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions à l'état solide discrètes, le nombre de procédures pour l'analyse des processus complexes est beaucoup plus limité. Les méthodes d'analyse des processus discrets comprennent les méthodes isoconversionnelles ou sans modèle (free model), procédures d'ajustement du modèle, et l'analyse cinétique combinée[56].

### I.8.1. Lois de vitesse des réactions à l'état solide

La vitesse d'une réaction est en générale exprimée par une grandeur physique décrivant la totalité du système, elle a habituellement la forme générale suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{I.9})$$

Avec :

$k(T)$  : constante de vitesse qui dépend de la température,  $f(\alpha)$  : fonction de conversion (modèle de la réaction). Cette expression est la base aux études cinétiques générales à l'état solide.

En phase fluide la fonction  $f(\alpha)$  décrit la dépendance de la vitesse avec la concentration des réactants et/ou des produits de réaction. En phase solide les particules sont liées fortement entre elles d'une manière rigide et donc dans les expressions de la vitesse au lieu de la concentration  $c$  est la perte de masse ou la chaleur qui est utilisée[57].

La constante de vitesse ( $k$ ) dépend de la température et on suppose qu'elle suit l'équation d'Arrhenius dans les réactions à l'état solide activées thermiquement (équation (I.10)) :

$$k(T) = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (\text{I.10})$$

Où  $A$  (en  $\text{min}^{-1}$ ) correspond au facteur pré-exponentiel,  $Ea$  (en J/ mol) représente l'énergie d'activation,  $R$  est la constante du gaz (8.314 J /mol. K), et  $T$  est la température (en K)[58].

La majorité des principes utilisés dans la cinétique à l'état solide sont issus des lois qui gouvernent les transformations en phase fluide. Toutefois, leur application est différente en raison de la différence qui existe entre les trois états de la matière : gaz, liquide et solide.

La cinétique à l'état solide peut alors être étudiée par les méthodes d'analyse thermique en mesurant une des propriétés de l'échantillon lorsqu'il est soumis au chauffage[59]. Si une réaction met en jeu une perte de masse, la cinétique de cette réaction sera étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Dans le cas des réactions sans perte de masse, la chaleur est la propriété mesurable. Les données de la perte de masse ou de la chaleur sont converties en taux de conversion ou en état d'avancement de la réaction noté,  $\alpha$ . Ce taux de conversion est compris entre 0 et 1.

Dans le cas d'une analyse DSC ou ATD, la fraction de conversion s'écrit en fonction de l'aire du pic engendrée lors de la transformation thermique et est définie comme suit :

$$\alpha = \frac{\text{Aire}_t}{\text{Aire}_\infty} \quad (\text{I.11})$$

Avec :  $\text{Aire}_t$  est la surface du pic de l'échantillon depuis le point initial jusqu'au temps  $t$ , et  $\text{Aire}_\infty$  est la surface totale du pic[60]. Dans l'expression de vitesse à l'état solide on utilise la fraction de conversion précédente.

En combinant l'équation (I.9) et l'équation (I.10), l'expression suivante est obtenue :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (\text{I.12})$$

Comme l'équation (I.12) le suggère, l'analyse cinétique aide à déterminer le triplet cinétique :  $A$ ,  $E_a$  et  $f(\alpha)$ .

### I.8.2. Les modèles cinétiques à l'état solide

Dans les réactions à l'état solide, un modèle cinétique est une description théorique d'un type de réaction et qui, ensuite, traduite mathématiquement par une équation de vitesse.

Cependant, le mécanisme est utilisé pour décrire l'ajustement d'une équation de vitesse aux données expérimentales ou bien la séquence des étapes chimiques à travers laquelle les réactifs sont transformés en produits[61]. Dans cette perspective, De nombreux mécanismes ont été développés sur la base de certaines hypothèses mécanistes et différentes expressions de vitesse ont été proposées dans la littérature.

Nom	Fonction f ( $\alpha$ )	Fonction g ( $\alpha$ )	Processus déterminant de vitesse
D <sub>1</sub>	$\alpha$	$\alpha^2/2$	Diffusion unidimensionnelle
D <sub>2</sub>	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha).\ln(1-\alpha)+\alpha$	Diffusion bi dimensionnelle (symétrie cylindrique)
D <sub>3</sub>	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Diffusion tri dimensionnelle (symétrie sphérique, équation Jander)
D <sub>4</sub>	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	Diffusion tri dimensionnelle (symétrie équation Gintling-Brounshtein)
F <sub>1</sub>	$(1-\alpha)^{-1}$	$-\ln(1-\alpha)$	Nucléation spontanée, un nucléé pour chaque particule
F <sub>2</sub>	$(1-\alpha)^{-2}$	$(1-\alpha)^{-1}$	Nucléation spontanée, deux nucléés pour chaque particule
F <sub>3</sub>	$2(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$	Nucléation spontanée trois nucléés pour chaque particule
A <sub>2</sub>	$2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucléation spontanée (équation Avrami-Erofeev )
A <sub>3</sub>	$3[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Nucléation spontanée (équation Avrami-Erofeev II)
A <sub>4</sub>	$4[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	Nucléation spontanée (équation Avrami-Erofeev III)
R <sub>1</sub>	1	$\alpha$	Réaction de premier ordre
R <sub>2</sub>	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Réaction à limite de phase (symétrie cylindrique)
R <sub>3</sub>	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Réaction à limite de phase (symétrie sphérique)
B <sub>1</sub>	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	Equation-prout-Tompkins
P <sub>1</sub>	$n\alpha^{1-1/n}$	$\alpha^{1/n}$	Loi de puissance de Mampel
E <sub>1</sub>	$1/\alpha$	$\ln\alpha$	Loi exponentiel

**Tableau I.1 :** Expressions algébriques pour  $g(\alpha)$  et  $f(\alpha)$  pour certains des mécanismes des processus à l'état solide , activés par la température [57].

### I.8.2.1. Modèles de nucléation/croissance

Les cinétiques de nombreuses réactions à l'état solide ont été décrites par les modèles de nucléation (ou germination) et croissance cristalline. Ces réactions comprennent notamment la cristallisation, la transition cristallographique, la décomposition, l'adsorption, l'hydratation et la désolvatation [45].

Au cours de la transformation d'un solide A en solide B, deux processus interviennent : la nucléation (germination) et la croissance.

- **La germination** est la fabrication de petites étendues de la phase B, appelées germes. Ces germes peuvent naître en surface ou dans le volume du solide A. Ce processus correspond à la création de l'interface réactionnelle[62].

Généralement, une réaction à l'état solide est donnée par le schéma suivant :



Où le solide 'A' sous un effet thermique se transforme en un autre solide 'B' avec production du gaz 'C'[63].

- **La croissance** est la progression de l'interface qui conduit au grossissement des germes formés[62]. De manière plus générale, deux types de mode de croissance sont identifiés, dont l'un est la croissance **par diffusion contrôlée** et l'autre est la croissance par **interface contrôlée**.

Ces deux processus contribuent à l'évolution de l'interface réactionnelle qui caractérise la vitesse de la réaction. Ainsi, les modèles de transformation décrivant ces réactions dépendent de la manière dont ces deux phénomènes vont se dérouler[62].

### I.8.2.2. Modèles d'Avrami-Erofeev

La cristallisation des matériaux amorphes et d'autres transformations à l'état solide implique généralement la nucléation et la croissance[64]. Ces transformations sont généralement décrites par le modèle de **Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami**.

La relation de **KJMA** relie la fraction transformée,  $\alpha$ , avec le temps,  $t$ , à une température constante pendant une transformation de phase régie par le phénomène nucléation et croissance, comme indiqué ci-dessous.

$$\alpha = 1 - \exp[-\{k(t - t_0)\}^n] \quad (\text{I.13})$$

Où  $k$  est le facteur de fréquence,  $t_0$  est le temps de début de cristallisation, et  $n$  est l'exposant d'Avrami qui est une constante qui dépend du mécanisme de cristallisation et de la géométrie des cristaux en croissance[65,66].

La relation de **KJMA** peut expliquer explicitement le taux de transformation avec le temps, le mode de transformation et la dimensionnalité de la croissance des noyaux déjà formés avec l'aide des données expérimentales isothermes[67].

Afin de trouver les paramètres  $n$  et  $k$  pour une température isotherme donnée, l'équation (I.13) est généralement linéarisée sous la forme :

$$\ln\{-\ln(1 - \alpha)\} = \ln k + n \ln(t - t_0) \quad (\text{I.14})$$

La courbe  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(t-t_0)$  suit une ligne droite, où, la pente et l'ordonnée à l'origine de la meilleure ligne d'ajustement donnera une estimation de  $n$  et  $\ln k$ , respectivement[68].

### I.8.3. Méthodes d'évaluation du modèle cinétique

#### I.8.3.1. Evaluation du modèle cinétique par la méthode "Model-Free"

##### I.8.3.1.1. Analyse isoconversionnelle

Les méthodes isoconversionnelles ont été largement utilisées pour estimer avec précision l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en utilisant des méthodes différentielles ou intégrales (dans des conditions isothermes ou non isothermes)[58]. Nous nous intéressons seul au mode non isotherme.

- **Mode isotherme**

Ce mode est similaire à celui utilisé en cinétique homogène, où la concentration est mesurée en fonction du temps. Dans ce cas, l'étude cinétique consiste à maintenir l'échantillon à une température constante donnée et examiner le changement du comportement en fonction du temps par le prélèvement d'un ensemble de points d'avancement de la réaction ( $\alpha$ -temps)[60].

- **Mode non-isotherme**

Dans ce mode, appelé également mode dynamique et généralement commun dans la cinétique à l'état solide[50,51], les échantillons sont soumis à une variation de température en fonction du temps suivant une vitesse de chauffe linéaire  $\beta$ .

Les méthodes différentielles sont basées sur l'équation (I.12), qui peut être utilisée pour n'importe quel programme thermique. Cette expression de domaine temporel peut être convertie en domaine de température en supposant la vitesse de chauffe ( $\beta$ )[58].

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{I.15})$$

Où  $\beta$  est la vitesse de chauffe en ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) et  $T$  est la température à l'instant  $t$ .

Sachant que la vitesse d'avancement de la réaction peut être écrite sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (\text{I.16})$$

La relation (I.12) peut être également exprimée comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{I.17})$$

Les méthodes isoconversionnelles dérivent du principe de base isoconversionnelle qui suppose que la vitesse de réaction à une conversion constante  $\alpha_c$  ne dépend que de la température. En prenant des logarithmes naturels des deux côtés de l'équation (I.9), cela donne :

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln K(T) + \ln f(\alpha) \quad (\text{I.18})$$

Bien que les méthodes isoconversionnelles puissent donner des valeurs assez précises de  $Ea$  en utilisant des méthodes différentielles, telles que **Friedman**, ou des méthodes intégrales, telles que **Flynn-Wall-Ozawa** (FWO), **Kissinger-Akahira-Sunose** (KAS) et **Starink**, entre autres, aucune information supplémentaire n'est obtenue sur le modèle de réaction et d'autres méthodes sont alors nécessaires[43].

#### a. Méthodes isoconversionnelles différentielles

La méthode différentielle la plus communément utilisée est la méthode de **Friedman**[71]. En prenant le logarithme de l'équation (I.12) et après réarrangement, on obtient la forme suivante :

$$\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{Ea}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{I.19})$$

A chaque taux de conversion  $\alpha$ , la valeur de l'énergie d'activation  $Ea$  est déterminée à partir de la pente du tracé de  $\ln[d\alpha/dt]_{\alpha,i}$  en fonction de  $1/T_{\alpha,i}$ . En mode non-isotherme, l'indice  $i$  désigne les différents programmes de température, appliqués au système (au moins 3), ou les différentes températures explorées dans le cas du mode isotherme. Le paramètre  $T_{\alpha,i}$  est la température à un taux de conversion donné durant le programme de température  $i$ . L'équation (I.19) peut également s'écrire comme suit :

$$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{Ea}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{I.20})$$

Cette méthode a l'avantage d'être simple à utiliser et n'inclut aucune approximation. Toutefois, dans la pratique, la méthode différentielle de **Friedman** est associée à certaines erreurs et imprécisions. Dans le cas d'une analyse ATG, le calcul de la différentielle génère parfois un bruit de fond qui peut être liée à des erreurs, surtout aux débuts des expériences. Ces dernières peuvent être accentuées encore quand les données expérimentales sont "retouchées" (lissage)[72]. Ces problèmes montrent que la méthode différentielle n'est pas toujours la plus commode.

### b. Méthodes isoconversionnelles intégrales

Les méthodes intégrales sont basées sur l'intégration de l'équation (I.21) pour donner la forme intégrale,  $g(\alpha)$  du modèle de réaction,  $f(\alpha)$ .

$$g(\alpha) = \int_0^\infty \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT \quad (\text{I.21})$$

L'intégrale de température (côté droit) n'a pas de solution analytique, de sorte que si l'on considère la température réduite comme  $x = Ea / RT$ , un polynôme  $P(x)$  doit être obtenu par des méthodes numériques[73].

$$g(\alpha) = \frac{A.Ea}{\beta R} P(x) \quad (\text{I.22})$$

- **Méthode Kissinger, Akahira et Sunose (KAS)**

La méthode de Kissinger-Akahira-Sunose, également connue sous le nom de méthode générale de **Kissinger**, adopte l'approximation suivante, dont l'intervalle de validité est compris entre  $20 < x < 50$  :

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (\text{I.23})$$

En remplaçant  $p(x)$  dans l'équation (I.22) et après réarrangement, on obtient :

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_a g(\alpha)}\right] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{Cons} - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{I.24})$$

La valeur de l'énergie d'activation  $Ea$  peut être évaluée en traçant  $\ln(\beta_i/T_{\alpha,i}^2)$  en fonction de  $1/T_{\alpha,i}$  [60].

Cette méthode est largement utilisée car elle fournit une valeur précise de  $Ea$  pour une valeur  $\alpha$  (isoconversionnelle) particulière.

Il existe plusieurs méthodes intégrales qui utilisent différentes solutions de l'intégrale de température, comme la méthode **Broido**[74]. La méthode Flynn-Wall-Ozawa (**FWO**) permet d'estimer les énergies d'activation apparentes ( $Ea$ ) sur toute la gamme  $\alpha$  à partir des données ATG à différentes vitesses de chauffe ( $\beta$ ).

La méthode Kissinger-Akahira-Sunose (**KAS**) utilise l'approximation **Murray** et **White** de  $P(x)$  comme indiqué dans l'équation (I.23)[58], ce qui donne des résultats plus précis que d'autres méthodes.

### I.8.3.2. Evaluation du modèle cinétique par la méthode « analyse cinétique combinée » (CKA)

L'analyse cinétique combinée implique une analyse simultanée des données expérimentales représentatives de la réaction directe à l'état solide obtenue dans n'importe quelles conditions expérimentales.

L'analyse est basée sur le fait que lorsqu'une réaction à l'état solide est décrite par une seule énergie d'activation, un facteur pré-exponentiel et un modèle cinétique, chaque triplet expérimental  $T-\alpha-\frac{d\alpha}{dt}$  doit correspondre à l'équation différentielle générale indépendamment des conditions expérimentales utilisées pour enregistrer un tel triplet. Ainsi, seul le modèle cinétique correct convient pour toutes les données expérimentales donnant une énergie d'activation unique et un seul facteur pré-exponentiel. Néanmoins, comme indiqué au-dessus, chaque triplet résultant,  $\alpha-\frac{d\alpha}{dt}-T$ , enregistré doivent correspondre à l'équation (I.12) ou à sa forme logarithmique, qui peut être écrit comme suit :

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln(A) - Ea/RT \quad (I.25)$$

En choisissant le modèle cinétique approprié,  $f(\alpha)$ , un tracé du côté gauche de l'équation (I.25) en fonction de  $1/T$ , permet de déterminer  $Ea$  à partir de la pente de l'ajustement linéaire

tandis que le facteur pré-exponentiel,  $A$ , peut être obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine, une fois  $Ea$  obtenue. De toute évidence, la qualité de l'ajustement linéaire dépendra du modèle de réaction sélectionné,  $f(\alpha)$ .

Le **tableau (I.1)** résume plusieurs modèles cinétiques avec leurs fonctions  $f(\alpha)$  typiques et leurs formes intégrales correspondantes  $g(\alpha)$ .

En plus de la sélection correcte du modèle cinétique, les données expérimentales peuvent s'écarter des modèles cinétiques théoriques en raison de la taille de l'échantillon, de la géométrie, de la forme, etc. Ces inconvénients peuvent être surmontés ou minimisés par la procédure décrite par **Perez-Maqueda et al**[75], ce qui suggère l'utilisation d'une équation générique dérivée de l'équation généralisée de **Sestak-Berggren** présentée dans l'équation **(I.26)**[76]. Selon la combinaison des exposants,  $m$ ,  $n$  et  $p$ , l'équation **(I.26)** peut représenter presque n'importe quel modèle de réaction.

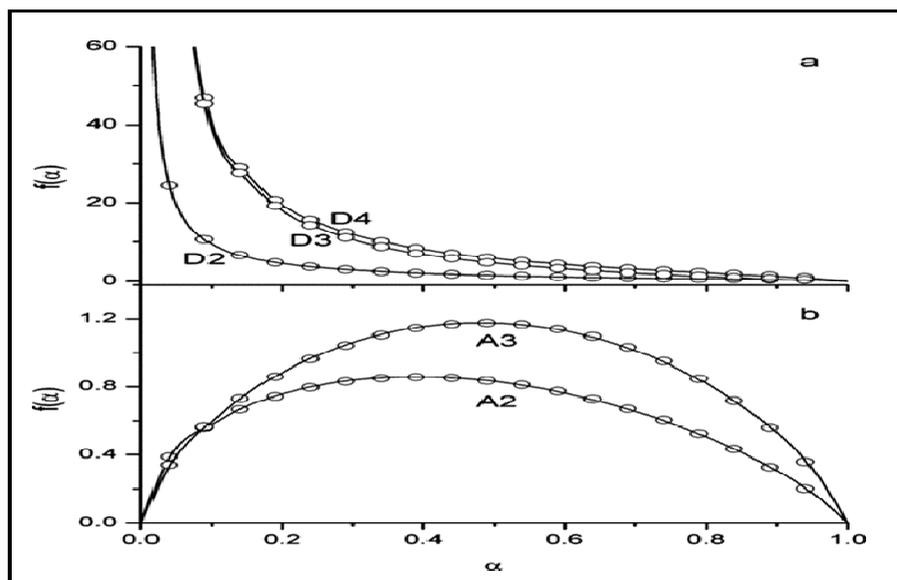
$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m (-\ln(1 - \alpha))^p \quad (\text{I.26})$$

Cette équation est une forme simplifiée de l'équation du **Sestak-Berggren**.

L'expression généralisée proposée par **Perez-Maqueda et al** [77] est donnée dans l'équation **(I.27)**, et comme cela a été démontré, il peut s'adapter à la plupart des modèles de réaction typiques en ajustant simplement les paramètres  $c$ ,  $m$  et  $n$ .

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (\text{I.27})$$

Cette équation est une forme modifiée de l'équation empirique de **Sestak-Berggren**[76]. Il a été démontré qu'il peut s'adapter à toutes les fonctions du **tableau (I.1)** en ajustant simplement les paramètres  $c$ ,  $n$  et  $m$ [75]. Par conséquent, l'équation **(I.27)** fonctionne comme un parapluie qui couvre les modèles physiques les plus courants et ses écarts possibles par rapport aux conditions idéales [78]. Les courbes de  $f(\alpha)$  par rapport à  $\alpha$  ainsi que les équations de **Sestak-Berggren** avec les paramètres  $c$ ,  $n$  et  $m$  correspondants sont représentés dans la **Figure I.20**.



**Figure I.20:** Comparaison des  $f(\alpha)$  (points) correspondant aux mécanismes de diffusion (a) et de nucléation-croissance (b) avec les équations de **Sestak-Berggren** avec les paramètres  $n$  et  $m$  correspondants présentés dans le **tableau I.1** (traits pleins)[79].

Il est assez évident de la **Figure I.20** que l'ajustement est excellent. Par conséquent, l'équation (I.27) peut décrire chaque modèle cinétique du **Tableau I.1** simplement en sélectionnant les bons paramètres  $c$ ,  $n$  et  $m$ .

Si l'équation (I.27) est incluse dans l'équation (I.25) et que les termes sont réarrangés, cela donne l'équation (I.28). Une optimisation du coefficient de corrélation linéaire de Pearson peut être considérée comme l'objectif d'obtenir les valeurs optimales  $m$  et  $n$ , où les paramètres  $n$  et  $m$  sont les variables de la fonction objective à maximiser (se fait en générale en moyen du logiciel **Mathcad** (PTC)) qui permettent un ajustement linéaire entre la partie gauche de l'équation (I.28) en fonction de  $1/T$ .

Une fois  $m$  et  $n$  sont obtenus, les valeurs de  $Ea$  et  $\ln cA$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire optimal, respectivement, comme indiqué par **Sánchez-Jiménez et al**[78].

$$\ln \left( \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n \alpha^m} \right) = \ln cA - Ea/RT \quad (\text{I.28})$$

## I.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les matériaux piézoélectriques d'une manière générale ainsi que l'état de l'art des différents matériaux à base et sans plomb étudié.

La piézocéramique, qui peut convertir les contraintes mécaniques en charge électrique et vice versa, ont été trouvés diverses applications dans l'industrie et la vie quotidienne. Cependant, ces matériaux sont aujourd'hui confrontés à un grand défi : ils trop reposent sur un matériau à base de Plomb (PZT), qui a une excellente performance piézoélectrique mais forte toxicité. Donc, de nombreux efforts ont été faits dans le monde pour rechercher un bon substitut sans Pb. Nous avons identifié deux familles majeures : les matériaux à base de Bismuth et ceux à base de Potassium.

Le titanate de zirconate de calcium et de baryum ((Ba, Ca) (Zr, Ti) O<sub>3</sub>, (BCZT)) est un bon candidat pour le remplacement du PZT en microélectronique et dans la suite pour des applications à l'échelle industrielle, Cette étude bibliographique nous a permis de définir l'objectif de ce mémoire : « Etude de la cinétique de cristallisation des céramique du type BCZT».

Par conséquent, la cinétique hétérogène en phase solide, est basée sur la loi d'Arrhenius. Ils existent deux types d'approches pour la résolution numérique d'une décomposition thermique dans des conditions non isothermes afin de calculer les paramètres Arrhenius :

*Une approche discriminante*, qui suppose un modèle connu mais qui donne des résultats incertains notamment sur la justification physique réelle des vapeurs des paramètres cinétiques déterminés et *une approche non discriminante* (isoconversionnelle, « model-free ») qui n'offre aucune supposition sur le modèle mais qui donne des résultats plus réels pour les paramètres cinétiques. La « vraie » méthode est celle qui couple les étapes suivantes : donne les valeurs des paramètres par la méthode isoconversionnelle, établie un modèle cinétique qui fitte aux valeurs expérimentales et confirme le modèle par la reconnaissance des espèces. Ainsi le schéma cinétique proposé pour un processus étudié évolue vers le schéma réactionnel, ou mieux, le mécanisme de la réaction.

## Références Bibliographiques

- [1] **S. Takahashi**, « Multilayer piezo-ceramic actuators and their applications », in *Ferroelectric Ceramics*, Springer, 1993, p. 349–362.
- [2] **S. K. Mishra, D. Pandey, et A. P. Singh**, « Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics », *Applied physics letters*, vol. 69, n° 12, p. 1707–1709, 1996.
- [3] **H. Louanes**, « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}_{0.05}\text{Ta}_{0.05})_{0.02}\text{O}_3$  effet du dopage », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [4] **O. Babushkin, T. Lindbäck, J.-C. Luc, et J.-Y. Leblais**, « Reaction sequence in the formation of perovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ — $\text{Pb}(\text{Nb}_{23}\text{Ni}_{13})\text{O}_3$  solid solution: Dynamic heat-treatment », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, n° 7, p. 737–744, 1998.
- [5] **J. PHALIPPOU**, « Verres: aspects théoriques », *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, vol. 7, n° AF3600, p. AF3600–1, 2001.
- [6] **H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, et D. L. Prabhakara**, « Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of  $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z}/3\text{Li}_z)_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$  », *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 61, n° 11, p. 1735–1743, 2000.
- [7] **M. ABBA**, « Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$  », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [8] **J. Curie et P. Curie**, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicélestres à faces inclinées », *Bulletin de minéralogie*, vol. 3, n° 4, p. 90–93, 1880.
- [9] **H. Menasra**, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  », PhD Thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2015.

- [10] **M. N. BEKKOUCHE et A. BELKOU**, « étude des propriétés piezoélectriques d'un nouveau matériau céramique..... », PhD Thesis.
- [11] **A. Hajjaji**, « Caractérisation multi échelle et lois de comportement dans les matériaux ferroélectriques », *PhD thèse, INSA de Lyon, 2007*.
- [12] **B. Guiffard**, « Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure », PhD Thesis, Lyon, INSA, 1999.
- [13] **E. Boucher**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [14] **F. KAHOUL**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotrope », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [15] **L. Wu, C.-C. Wei, T.-S. Wu, et H.-C. Liu**, « Piezoelectric properties of modified PZT ceramics », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, n° 14, p. 2813, 1983.
- [16] **A. Benayad**, « Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application », *INSA de Lyon, 2005*.
- [17] **A. Parent**, « Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants », PhD Thesis, 2008.
- [18] **E. Boucher**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [19] **N. Zidi**, « Recherche de nouvelles compositions céramiques piezoélectriques performantes exemptes de plomb », 2016.
- [20] **H. Kaddoussi**, « Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution  $Ba_{1-x}Ca_x$  ( $Zr_0, 1Ti_0, 9$ )  $1-ySnyO_3$  », PhD Thesis, Amiens, 2016.

- [21] **A. Aydi**, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Ca}$ ) », PhD Thesis, 2005.
- [22] **A. Kharief**, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$  », *mémoire de magistère, université Mentouri de Constantine, Algérie*, 2012.
- [23] **H. F. Kay**, « Preparation and properties of crystals of barium titanate,  $\text{BaTiO}_3$  », *Acta Crystallographica*, vol. 1, n° 5, p. 229–237, 1948.
- [24] **B. C. Frazer, H. R. Danner, et R. Pepinsky**, « Single-crystal neutron analysis of tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  », *Physical Review*, vol. 100, n° 2, p. 745, 1955.
- [25] **H. Lidjici**, « Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques », 2011.
- [26] **J.-H. Koh, S.-J. Jeong, M.-S. Ha, et J.-S. Song**, « Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in  $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  multilayer ceramic actuators », *Ceramics international*, vol. 30, n° 7, p. 1863–1867, 2004.
- [27] **B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo**, « Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics », *Journal of Applied Physics*, vol. 25, n° 6, p. 809–810, 1954.
- [28] **D. Ai, H. Zhu, et H. Luo**, « Sensitivity of embedded active PZT sensor for concrete structural impact damage detection », *Construction and Building Materials*, vol. 111, p. 348–357, 2016.
- [29] **V. Chalvet, D. Habineza, M. Rakotondrabe, et C. Clévy**, « Presentation and characterization of novel thick-film PZT microactuators », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 486, p. 17–20, 2016.
- [30] **M. Bousquet**, « Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $\text{Na}_0,5\text{Bi}_0,5\text{TiO}_3$  », PhD Thesis, Limoges, 2010.
- [31] **B. Jaffe, W. R. Cook, et H. Jaffe**, « Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London and New York, 1971 ».

- [32] **K. Carl et K. H. Härdtl**, « POLARIZATION, ELECTROSTRICTION AND PIEZOELECTRIC ACTIVITY OF Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub> CERAMICS », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 33, n° C2, p. C2–251, 1972.
- [33] **K. Carl et K. H. Härdtl**, « On the origin of the maximum in the electromechanical activity in Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary », *physica status solidi (a)*, vol. 8, n° 1, p. 87–98, 1971.
- [34] **E. Sawaguchi**, « Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> », *Journal of the physical society of Japan*, vol. 8, n° 5, p. 615–629, 1953.
- [35] **K. T. P. Seifert**, « Lead-Free Piezoelectric Ceramics », PhD Thesis, Technische Universität, 2010.
- [36] **L. Egerton et D. M. Dillon**, « Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, n° 9, p. 438–442, 1959.
- [37] **S. Quignon**, « Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb », PhD Thesis, 2013.
- [38] **G. A. Smolensky**, « New ferroelectrics of complex composition. IV », *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 2, p. 2651–2654, 1961.
- [39] **Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, et J. Lee**, « Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>) TiO<sub>3</sub> system compositions », *Materials Letters*, vol. 59, n° 19–20, p. 2437–2441, 2005.
- [40] **M. T. Benlahrache**, « Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de BaTiO<sub>3</sub> ».
- [41] **F. Jona et G. Shirane**, *Ferroelectric Crystals, International Series of Monographs on Solid State Physics*. Pergamon press, 1962.
- [42] **G. H. Haertling**, « Ferroelectric ceramics: history and technology », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 4, p. 797–818, 1999.

- [43] **M. Trainer**, « Kelvin and piezoelectricity », *European journal of physics*, vol. 24, n° 5, p. 535, 2003.
- [44] « D. Berlincourt, Piezoelectric ceramics: characteristics... - Google Scholar ». [https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as\\_sdt=0%2C5&q=D.+Berlincourt%2C+Piezoelectric+ceramics%3A+characteristics+and+applications%2C+J.+Acoust.+Soc.+Am.+70+%281981%29+1586%E2%80%931595.&btnG=](https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=D.+Berlincourt%2C+Piezoelectric+ceramics%3A+characteristics+and+applications%2C+J.+Acoust.+Soc.+Am.+70+%281981%29+1586%E2%80%931595.&btnG=) (consulté le mai 21, 2020).
- [45] **E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, et N. Setter**, « Piezoelectric properties of Li-and Ta-modified (K 0.5 Na 0.5) Nb O 3 ceramics », *Applied Physics Letters*, vol. 87, n° 18, p. 182905, 2005.
- [46] **H. Sun, Y. Zhang, X. Liu, Y. Liu, et W. Chen**, « Effects of CuO additive on structure and electrical properties of low-temperature sintered Ba<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> lead-free ceramics », *Ceramics International*, vol. 41, n° 1, p. 555–565, 2015.
- [47] **E. Cross**, « Lead-free at last », *Nature*, vol. 432, n° 7013, p. 24–25, 2004.
- [48] **S. K. Upadhyay, V. R. Reddy, P. Bag, R. Rawat, S. M. Gupta, et A. Gupta**, « Electro-caloric effect in lead-free Sn doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at room temperature and low applied fields », *Applied physics letters*, vol. 105, n° 11, p. 112907, 2014.
- [49] **S. K. Upadhyay, I. Fatima, et V. R. Reddy**, « Study of electro-caloric effect in Ca and Sn co-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics », *Materials Research Express*, vol. 4, n° 4, p. 046303, 2017.
- [50] **W. Liu et X. Ren**, « Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics », *Physical review letters*, vol. 103, n° 25, p. 257602, 2009.
- [51] **T. R. Shrout et S. J. Zhang**, « Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? », *Journal of Electroceramics*, vol. 19, n° 1, p. 113–126, 2007.
- [52] **R. N. Torah, S. P. Beeby, et N. M. White**, « Experimental investigation into the effect of substrate clamping on the piezoelectric behaviour of thick-film PZT elements », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, n° 7, p. 1074, 2004.

- [53] **D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro, et Y. Yamada**, « Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems », *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 3, p. 400–402, 2001.
- [54] **Y. Zhang, H. Sun, et W. Chen**, « A brief review of Ba (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>) O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub> based lead-free piezoelectric ceramics: Past, present and future perspectives », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 114, p. 207–219, 2018.
- [55] **M. Maraj, W. Wei, B. Peng, et W. Sun**, « Dielectric and Energy Storage Properties of Ba (1- x) CaxZryTi (1- y) O<sub>3</sub> (BCZT): A Review », *Materials*, vol. 12, n° 21, p. 3641, 2019.
- [56] **A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, et L. A. Pérez-Maqueda**, « Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n° 8, p. 1780–1791, 2011.
- [57] **C. Serbanescu**, « Étude et modélisation de la dégradation pyrolytique des mélanges complexes de composés organiques », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010.
- [58] **R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, et S. Torres-Giner**, « Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Recycled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene by non-Isothermal Thermogravimetry », *Polymers*, vol. 11, n° 2, p. 281, 2019.
- [59] **M. E. Brown**, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 2001.
- [60] **O. M. Lemine et E. Cheikh**, « Nouvelle approche de l'étude cinétique non-isotherme de pyrolyse et d'oxydation des schistes bitumineux d'origines Marocaines. », 2018.
- [61] **S. Bouchelaghem et A. Dib**, « Modélisation cinétique d'une réaction liquide-solide en réacteur agité ouvert. application à la cémentation du système Cd/Zn. », PhD Thesis, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2015.
- [62] **S. Perrin**, « Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octoxyde de triuranium par l'hydrogène », PhD Thesis, 2002.

- [63] **P. Deb**, *Kinetics of heterogeneous solid state processes*. Springer, 2014.
- [64] **C. Parra-Velásquez, D. Perea-Cabarcas, et F. J. Bolivar**, « Effect of cobalt content on non-isothermal crystallization kinetics of Fe-based amorphous alloys. », *Revista Facultad de Ingenieria Universidad de Antioquia*, n° 95, 2020.
- [65] **Z. F. Yao, J. C. Qiao, C. Zhang, J.-M. Pelletier, et Y. Yao**, « Non-isothermal crystallization transformation kinetics analysis and isothermal crystallization kinetics in super-cooled liquid region (SLR) of  $(\text{Ce}_{0.72}\text{Cu}_{0.28})_{90-x}\text{Al}_{10}\text{Fex}$  ( $x=0, 5$  or  $10$ ) bulk metallic glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 415, p. 42–50, 2015.
- [66] **J. C. Qiao et J.-M. Pelletier**, « Crystallization kinetics in  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_{7}\text{Y}_2$  bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC) », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 357, n° 14, p. 2590–2594, 2011.
- [67] **X. Orlhac**, « Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme », PhD Thesis, Montpellier 2, 1999.
- [68] **M. Fatmi**, « Evolution de la réaction de précipitation dans les alliages Ni–In, Pb–Sn et Al–Zn », PhD Thesis, 2018.
- [69] **H. V. Maulding et M. A. Zoglio**, « Flexible nonisothermal stability studies », *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 59, n° 3, p. 333–337, 1970.
- [70] **M. A. Zoglio et al.**, « Linear nonisothermal stability studies », *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 57, n° 12, p. 2080–2085, 1968.
- [71] **H. L. Friedman**, « Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic », in *Journal of polymer science part C: polymer symposia*, 1964, vol. 6, n° 1, p. 183–195.
- [72] **P. Šimon**, « Isoconversional methods », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 76, n° 1, p. 123, 2004.
- [73] **M. J. Starink**, « The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods », *Thermochimica Acta*, vol. 404, n° 1-2, p. 163–176, 2003.

- [74] **J. Shao, J. Wang, M. Long, J. Li, et Y. Ma**, « 5000 h multi-factor accelerated aging test of frp made transmission tower: Characterization, thermal decomposition and reaction kinetics study », *Polymers*, vol. 9, n° 5, p. 170, 2017.
- [75] **L. A. Perez-Maqueda, J. M. Criado, et P. E. Sanchez-Jimenez**, « Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, n° 45, p. 12456–12462, 2006.
- [76] **J. Šesták et G. Berggren**, « Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures », *Thermochimica Acta*, vol. 3, n° 1, p. 1–12, 1971.
- [77] **T. Ozawa**, « A new method of analyzing thermogravimetric data », *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 38, n° 11, p. 1881–1886, 1965.
- [78] **P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, et J. M. Criado**, « Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway », *Polymer degradation and stability*, vol. 94, n° 11, p. 2079–2085, 2009.
- [79] **S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli**, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochimica acta*, vol. 520, n° 1-2, p. 1–19, 2011.

**Chapitre II**  
**Techniques**  
**d'élaboration et de**  
**caractérisations des**  
**poudres BCZT**

### II.1. Introduction

Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses[1]. Les différentes techniques d'élaboration de ces céramiques peuvent être classées en deux catégories selon le mode de synthèse :

- a. La synthèse par la méthode solide (méthode céramique).
- b. La synthèse par la méthode liquide ou chimique.

Nous exposons dans ce chapitre ces deux procédés de fabrication ainsi que les techniques de caractérisations utilisées DSC, DRX et MEB.

### II.2. Méthodes de synthèse

#### II.2.1. Synthèse par voie liquide

Une méthode de synthèse consiste à faire réagir les produits de départ à l'état humide. Trois techniques principales sont incluses dans cette synthèse : le procédé sol-gel, le procédé de coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

##### II.2.1.1. Méthode sol-gel

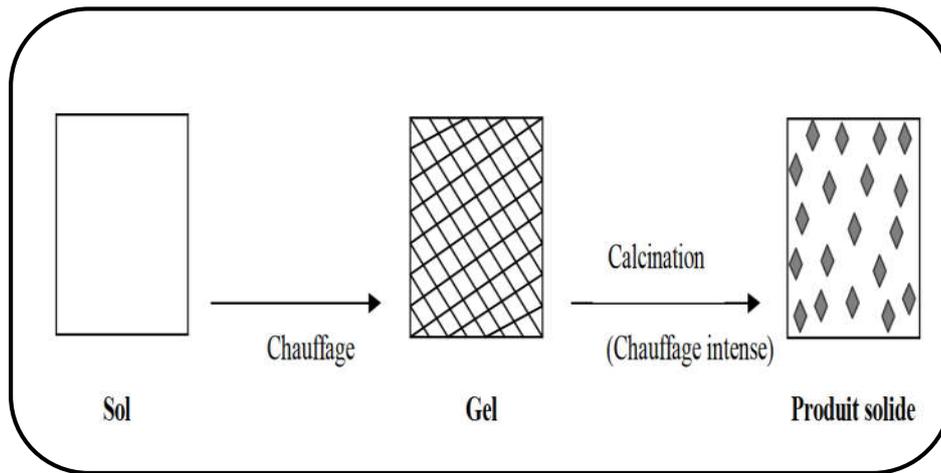
Cette méthode a été développée dans la période 1950-1960, lorsqu'on s'est aperçu que les colloïdes forment de très petites particules (de diamètre de 1 à 1000 nm), chimiquement très homogènes[2].

Par définition, les procédés « sol-gel » (autre fois appelé chimie douce) correspondent à l'abréviation solution-gélification et à la transformation d'un sol (suspension de particules dispersées dans une phase liquide) en un gel (système constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide). Ils impliquent la préparation d'un «sol» à partir de précurseurs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dissous dans un solvant pour former un produit à l'état colloïdal[3].

Le sol est ensuite traité ou simplement laissé pour former un gel. Ce dernier est chauffé pour obtenir le produit final. Le chauffage sert à plusieurs choses :

- Permet d'éliminer le solvant,
- Le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation.

Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées sur la **Figure II.1**.



**Figure II.1:** Etapes de la voie de synthèse sol-gel[2].

### Avantages

- Pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée[4].
- Immobilisation des structures organiques (catalyseurs, pigments, enzymes)[5].
- Contrôle facile de la granulométrie.

### Inconvénients

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs[6].

#### II.2.1.2. Le procédé de coprécipitation

La synthèse de Coprécipitation (**CP**) permet l'obtention de produits de précurseurs (de composition chimique homogène) par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition).

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques ; les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné.

Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre.

Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite et pour laquelle cette étape permet de contrôler la taille des particules[7].

### Avantages

- Poudre préparée de bonne qualité.
- Obtention des particules très fines.
- Température de calcination très basse.

### Inconvénients

- Méthode coûteuse.
- Réactions chimiques très compliquées.
- Gamme de valeur du **pH** du solution doit être contrôler à chaque fois afin de précipiter les constituants[8,9].

#### II.2.1.3. Synthèse par voie hydrothermale

Cette voie de synthèse a été mise au point en 1957 par Anthony (Anthony 1957)[10]. Elle est caractérisée par un traitement thermique des matières premières (des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes) dont la réaction se produit vers 350°C sous pression à l'intérieur d'un autoclave pouvant atteindre 15 MPa, où ce dernier contenant une solution aqueuse[11]. Une étape de filtration, lavage (par l'eau distillée ou l'acide acétique) et séchage après le traitement de l'hydrothermal est effectuée pour obtenir la poudre désirée.

### Avantages

- Température de calcination assez basse[12].
- Utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.
- Particulièrement appropriée pour préparer les poudres de PZT[13].

### Inconvénients

- Difficulté de maintien de la haute pression.
- Corrosion causée à haute température par la base (Dans la plupart des cas, les particules en suspension ne sont pas suffisamment solubles en solution aqueuse, d'où la nécessité de rendre la solution basique par addition d'une base)[14].
- Limite de choix des compositions des poudres car certains précurseurs non solubles, ne peuvent pas être utilisés[15].

### II.2.2. Synthèse par voie solide

Cette voie consiste à faire réagir un mélange de poudres (généralement des carbonates et des oxydes) en proportions stœchiométriques porté à des températures de calcination très élevées (allant de 800 à 1500 °C) et former ainsi le produit désiré[16].

Elle est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. C'est-à-dire, lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire[17-18].

### Avantages

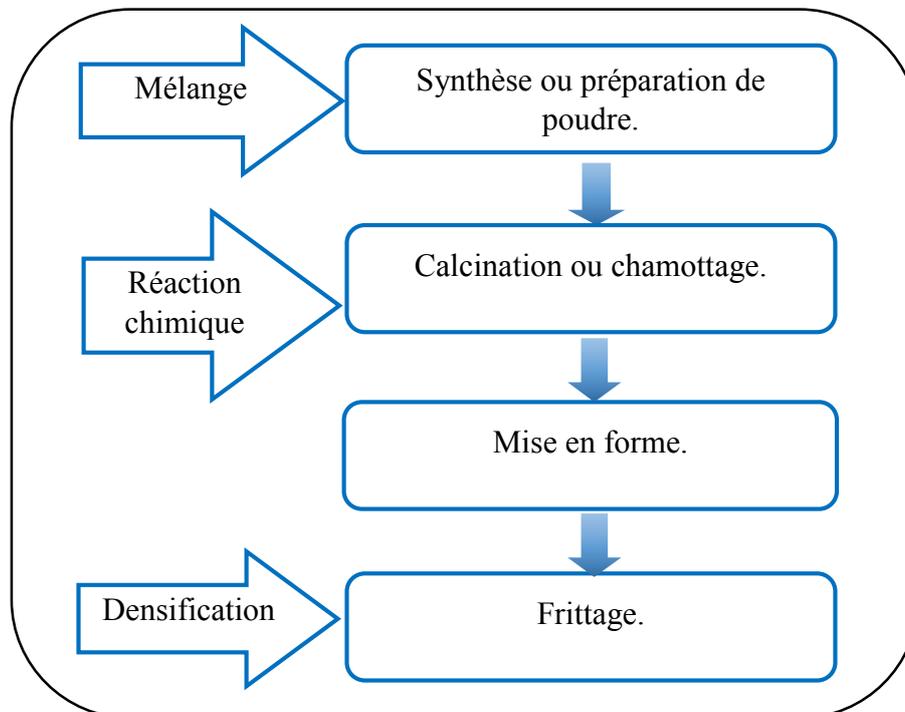
- Méthode peu onéreuse (un faible coût de revient).
- Simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs[19].
- Permet d'envisager l'obtention de grains fins ainsi qu'une bonne répartition des dopants[20].

### Inconvénients

- Mise en jeu de très hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie,
- Instabilité probable du composé désiré à la température de synthèse,
- Problème de diffusion,
- Homogénéité en surface et en profondeur de la composition du produit différente,
- Broyages intermédiaires fréquents pouvant rendre le matériau amorphe[21].
- Réaction lente à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (Dépourvu de fluctuation de composition), il est important que les matériaux de départ soient : bien broyés pour réduire la taille des particules, très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction[22].

Le procédé de synthèse des poudres par voie solide fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties qui sont représentées sur la **Figure II.2**.



**Figure II.2** : Principales étapes de synthèse des céramiques par voie solide.

### **a. Le mélange**

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite durant laquelle les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de la réaction[19].

### **b. La calcination ou chamottage**

Le chamottage consiste en la calcination de ce mélange[23]. L'opération a lieu dans un four à moufle sous atmosphère contrôlée, suivant un cycle thermique suggéré au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. La poudre est conditionnée dans des creusets en alumine, de dimensions convenables [24].

### **c. La mise en forme**

Suite au cycle thermique de calcination, il est difficile de compacter une poudre ultra fine avec une pression appliquée (~200 MPa), souvent utilisée pour le pressage d'une poudre conventionnelle. En effet, le nombre total des contacts entre les particules dans la cellule de compactage augmente largement avec la diminution de la taille des particules. L'augmentation du nombre de contact diminue la capacité des particules à bouger durant la compaction. La résistance de friction à la pression appliquée durant le compactage est ainsi importante [BOSCHI 1990]. Lors du pressage uniaxiale, la poudre obtenue est mise sous forme de pastilles de diamètre de 8 mm et 1 mm d'épaisseur[25].

### **d. Le frittage**

Ce traitement thermique est réalisé à une température inférieure à la température de fusion, afin de conserver une certaine tenue mécanique. On peut alors définir simplement le frittage comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. Lors de la cuisson, l'augmentation de la densité de la pièce s'opère par retrait volumique tout en gardant sa forme.

Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains

et le grossissement, qui sont responsables de la réduction de surface c'est-à-dire la réduction de l'énergie de surface des particules par deux mécanismes compétitifs lors du frittage (densification et croissance des grains).

Il existe deux types de frittage :

- En phase liquide lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu,

- En phase solide lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent[26].

Nous nous intéressons ici à la méthode solide par calcination parce qu'elle est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie pour la préparation des poudres BCZT et à cause de ses avantages notés près d'ici.

### **II.3. Synthèse des poudres BCZT**

L'élaboration des poudres BCZT peut être résumée par l'organigramme suivant :

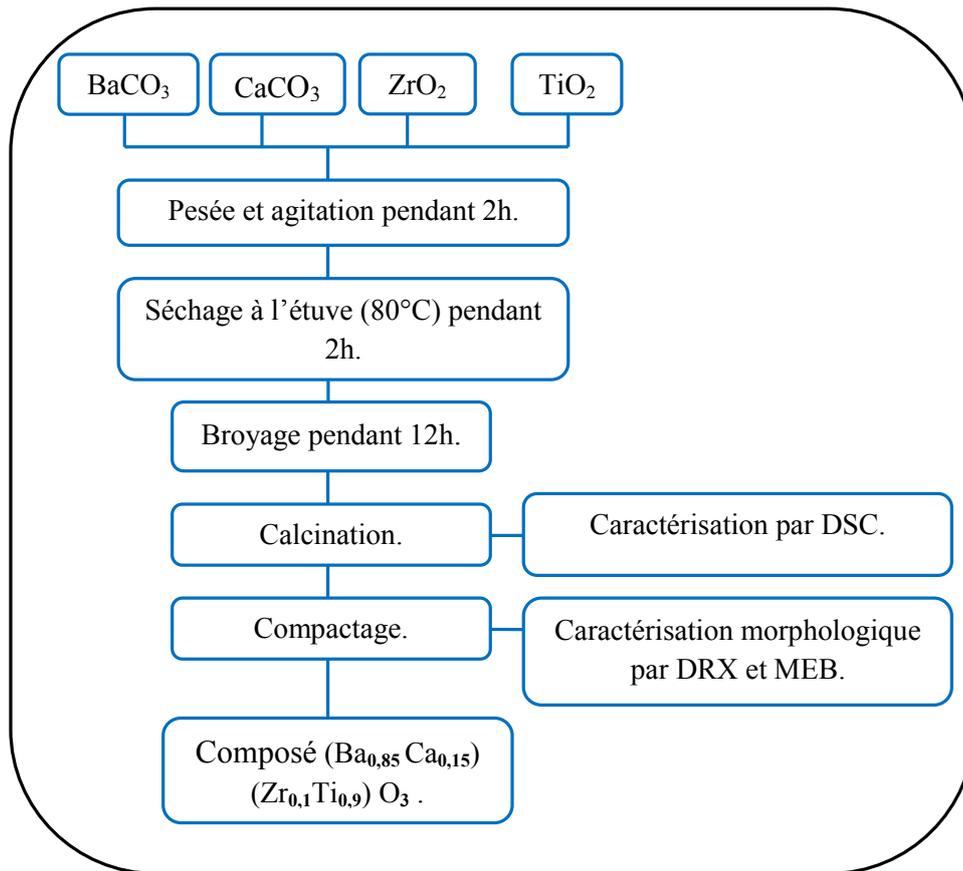


Figure II.3 : Organigramme de synthèse des poudres BCZT par voie solide.

### II.3.1. Produits de départs

Notre solution solide **BCZT** a été préparée à partir d'un mélange des oxydes et des carbonates.

#### A. Les oxydes

Les oxydes utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ .

##### ➤ L'oxyde de titane (Rutile)

Le rutile  $\text{TiO}_2$  est une poudre amorphe blanche à froid et jaune à chaud. Sa maille est quadratique, de paramètre  $a = 4.59 \text{ \AA}$  et  $c = 2.96 \text{ \AA}$ , elle constitue des chaînes octaédriques de  $\text{TiO}_6$ .

- **La formule brute :**  $\text{TiO}_2$ .
- **La masse molaire :**  $79.8988\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- **La température de fusion :**  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Point d'ébullition :**  $2972\text{ }^\circ\text{C}$ .
- **La densité :**  $4,23\text{g}/\text{cm}^3$ [27].

### ➤ L'Oxyde de Zirconium

Le Zirconia (Oxyde de Zirconium) est une poudre de couleur blanche. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{Å}$ ,  $b = 5.20\text{Å}$  et  $c = 5.21\text{Å}$ ,  $\beta = 80.45^\circ$ .

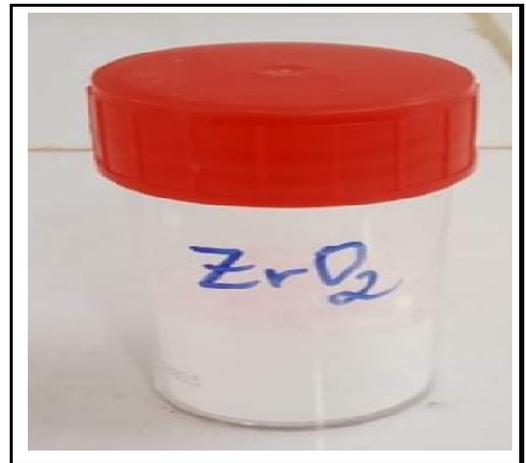
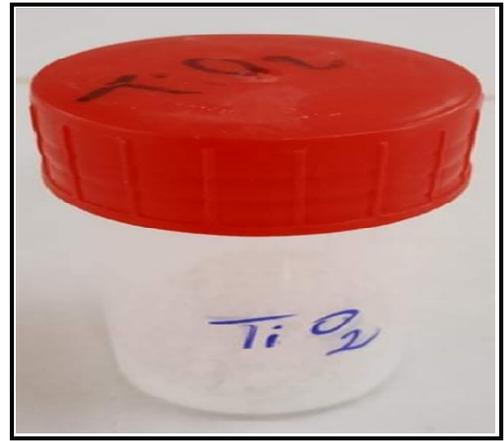
- **La formule brute :**  $\text{ZrO}_2$ .
- **La masse molaire :**  $79.8988\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- **La température de fusion :**  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Point d'ébullition :**  $4300\text{ }^\circ\text{C}$ .
- **La densité :**  $5,68\text{g}/\text{cm}^3$ [28].

### B. Les carbonates

Les carbonates utilisés sont  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$ .

### ➤ Carbonate de baryum

Le carbonate de baryum est un sel solide, blanc, insoluble, de nature toxique, présent dans un minéral connu sous le nom de withérite, et également préparé à partir de barytes par précipitation maintenu sous une qualité inférieure à 20% et des mesures de protection doivent être prises lors de la manipulation du composé chimique. Il est majoritairement utilisé dans la production des produits céramiques[29]. Le système cristallin est orthorhombique avec les paramètres cristallins suivantes :  $a = 5,31\text{ Å}$ ,  $b = 8,904\text{ Å}$  et  $c = 6,43\text{ Å}$ [30].



- **La formule brute :**  $\text{BaCO}_3$ .
- **La masse molaire :**  $197.34 \text{ g.mol}^{-1}$
- **La température de fusion :**  $811 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Point d'ébullition :**  $1360 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- **La densité :**  $4.31 \text{ g/cm}^3$ [31].



### ➤ Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est une poudre cristalline blanche, anhydride pur se trouve à l'état naturel sous trois formes cristallines ; la calcite (de structure hexagonale de paramètres  $a = 0,499 \text{ nm}$  et  $c = 1,706 \text{ nm}$ ), l'aragonite (d'une structure orthorhombique de paramètres  $a = 0,496 \text{ nm}$ ,  $b = 0,797 \text{ nm}$ ,  $c = 0,574 \text{ nm}$  (se transforme en calcite à  $520^\circ\text{C}$ ) et la vaterite (d'une structure hexagonale, de paramètres  $a = 0,713 \text{ nm}$  et  $c = 0,852 \text{ nm}$ ) [32].

La calcite de structure rhomboédrique est thermodynamiquement la forme la plus stable à la température ambiante et sous pression normale, suivie de l'aragonite et puis de la vaterite qui est la phase la plus instable. La calcite rentre dans plusieurs applications industrielles grâce à ses propriétés diélectriques importantes qui sont destinées à certaines applications dans les radars fixés au sol. Par ailleurs, les poudres de calcite (en raison de leur constante diélectrique relativement élevée) ont été exploitées expérimentalement avec d'autres poudres diélectriques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) pour la fabrication d'appareils générateurs d'impulsions [33,34].

- **La formule brute :**  $\text{CaCO}_3$ .
- **La masse molaire :**  $100,0869 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- **La température de fusion :**  $825 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Point d'ébullition :** décompose.
- **La densité :**  $2,71 \text{ g/cm}^3$ .



Dans la nature, les taux de pureté et les masses des produits utilisés sont donnés dans le **Tableau II.1.**

**Tableau II.1** : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

Oxydes /carbonates	Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
<b>Matrice de base</b>	Carbonate de baryum	BaCO <sub>3</sub>	197.338	99%	3,3545
	Dioxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	100.086	99%	1.3943
<b>Dopants</b>	Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	123.222	99%	0.1379
	Dioxyde de zirconium	ZrO <sub>2</sub>	79.865	99%	0,1132

### II.3.2. Pesée

Le mélange est une étape cruciale du cycle de fabrication d'une céramique où il y aura une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes et des carbonates, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de +/- 0,0001 gr.

### II.3.3. Agitation

Cette opération a pour but d'homogénéiser nos poudres. Elle est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique en présence d'éthanol ( $T_{eb}=78,37^{\circ}\text{C}$ ) pendant deux heures.

Il est important de noter que l'éthanol est matérialisé grâce à son point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

### II.3.4. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température de 80 °C pendant deux heures jusqu'à l'évaporation d'éthanol. Les composés obtenus sont sous forme de poudre.

### II.3.5. Broyage

Le broyage a été fait dans un mortier en céramique pendant douze heures. Cette étape a pour but d'obtenir des particules fines ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide/solide plus rapide, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité (**Figure II.4**).

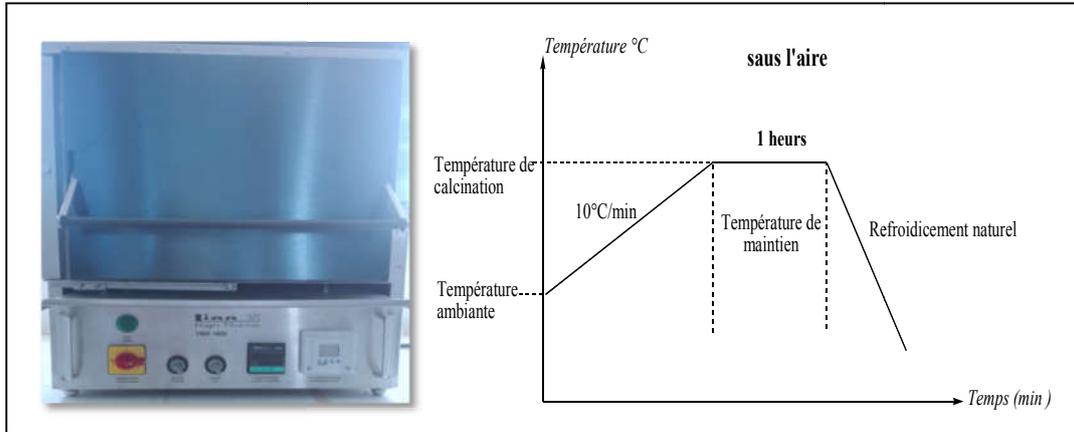


**Figure II.4** : Broyage à sec de la poudre BCZT.

### II.3.6. Calcination

Cette étape a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis. Ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée[35]. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau[36].

Expérimentalement, les échantillons sont placés dans des creusets en alumine dans un four programmable de type **Linn High Therm VMK 1800**, de la **température ambiante** à **1000 °C** pendant une heure avec une vitesse de chauffe de **10°C/min**. Le cycle thermique de calcination de la solution solide **BCZT** broyée est mentionné dans la **Figure II.5**.



**Figure II.5:** Four avec cycle thermique de la calcination des poudres BCZT.

### II.3.7. Compactage

Après le traitement thermique, le matériau est alors appelé chamotte. La chamotte est comprimée en utilisant une pastilleuse et une presse avec une pression de **2 tonnes/cm<sup>2</sup>** ; donc elle est mise sous la forme d'une pastille de diamètre **13 mm** et d'épaisseur environ de **1 mm**.

La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage[37].

## II.4. Techniques de caractérisation des poudres calcinées et céramiques frittées

Il existe plusieurs techniques de caractérisation des comportements des céramiques pour étudier leurs cinétiques de réaction ainsi que d'identifier les transformations de phases qui s'accompagne. Or, dans le présent travail les techniques qui nous coopèrent sont expliquées, et bien détaillées ci-dessous.

### II.4.1. Analyse thermique

L'analyse thermique est définie comme un groupe des méthodes ont pour objet la caractérisation des produits et des matériaux par l'étude du comportement des matériaux et la détermination des principaux paramètres thermodynamiques en enregistrant les transformations physiques ou chimiques qu'ils peuvent subir lorsqu'ils sont soumis à des variations de température et du temps sous divers environnements [38].

Il regroupe différentes techniques qui sont généralement classées en quatre grandes familles :

- L'analyse thermiques différentielle (ATD) ;
- La calorimétrie, avec en particulier la calorimétrie différentielle programmée (DSC) ;
- La thermogravimétrie (ATG) ;
- La dilatométrie [39].

Dans la présente étude, on s'intéresse à la calorimétrie différentielle programmée (DSC) ainsi qu'à la thermogravimétrie (ATG).

#### a. Calorimétrie (DSC)

La calorimétrie (ou bien l'analyse calorimétrique différentielle, en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique dans laquelle le mot différentiel indique, ici, que ces expériences utilisent toujours deux détecteurs disposés de telle sorte que la substance inerte de référence (témoin) subisse les mêmes perturbations thermiques que l'échantillon (perturbations thermiques externes aux calorimètres, anomalies ou imperfections de la programmation en température)[40].

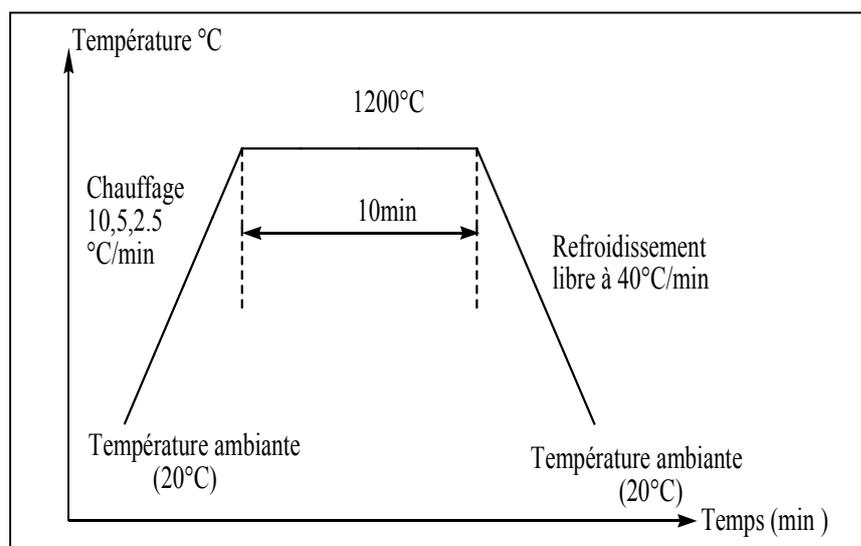
La DSC est basée sur la suivie de la différence de température entre l'échantillon et le témoin lors d'une chauffe et/ou d'un refroidissement linéaire. Les différences de température enregistrée sont le résultat de réactions endothermiques et exothermiques ayant lieu dans l'échantillon.

Ce genre d'analyse est particulièrement indiqué pour étudier les transitions de phase, les cinétiques de réaction, estimer les enthalpies de réaction et étudier les changements d'état comme la fusion ou l'évaporation et les modifications structurales intervenant dans un solide. Couplée à une thermobalance et/ou à un spectrophotomètre ou un spectromètre de masse atomique, elle autorise une étude relativement complète des phénomènes de cristallisation et de transformations intervenant au sein des matériaux[41].

**b. Analyse thermogravimétrie (ATG)**

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique [42], et de les relier à des événements exo- ou endothermiques [41]. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

Dans notre étude, la décomposition thermique de nos poudres de précurseurs qui conduit à la formation de la phase pérovskite BCZT et les mesures ont été réalisées sous air entre 25°C et 1200°C avec une vitesse de chauffe de 2,5, 5 et 10°C/min. Nous avons choisi l'Analyse Thermogravimétrie (ATG) comme une technique complémentaire de l'analyse thermique différentielle afin de bien étudier le mécanisme de la formation de la solution solide BCZT où les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil. La **Figure II.6** présente les trois essais que nous avons préparés.



**Figure II.6:** Cycle de l'analyse thermique à trois vitesses de chauffage 2.5, 5 et 10°C/min.

### ➤ Préparation d'échantillon

Cette méthode se propose d'être à la fois sensible, précise et quantitative[40], car elle permet de déceler des phénomènes de faible importance thermique et d'opérer sur des petites quantités de produit (de 10 à 25mg). Le montage expérimental est constitué de deux creusets en platine ou en alumine : l'un contient la poudre ou le matériau massif à analyser, l'autre reste vide et sert ainsi de référence par rapport aux événements thermiques affectant le creuset. Un four permet de chauffer la cellule de mesure jusqu'à 1400°C et un thermocouple relève avec précision la température au niveau de chacun des creusets[41]. L'équipement utilisé ici est le **STA449 F3, Jupiter, NETZCH** (Figure II.7).

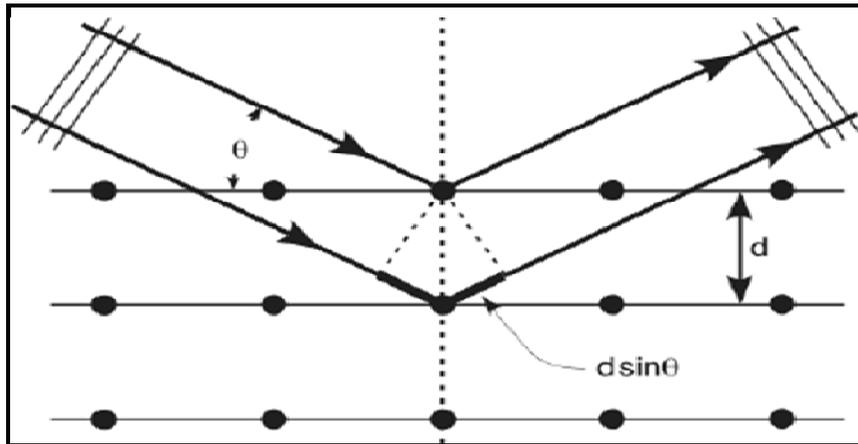


Figure II.7 : Appareillage utilisé dans l'analyse thermique.

#### II.4.2. Analyse de la structure cristalline par diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'observer des transformations de phases au cours des divers traitements notamment des recuits sous atmosphère inerte ou oxydante et les différencier, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [43].

Le principe repose sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [44], cela veut dire, la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.8).



**Figure II.8** : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan ( hkl)[45].

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \text{Sin}\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- $d_{(hkl)}$ : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).
- $\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).
- $n$  : ordre de la réflexion.
- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$  pour lesquelles le matériau diffracte [46].

### ➡ Préparation de l'échantillon

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il faut d'abord un bon échantillon, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre, la quantité nécessaire de la poudre conforme à cette technique varie entre 0.2 et 700 mg, on préfère travailler avec le maximum de poudre pour avoir moins un millimètre d'épaisseur analysable. Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre compris entre 10 et 50 $\mu\text{m}$ . La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau[47].

Dans le cadre de la présente étude, la diffraction des rayons X de la poudre de précurseurs calcinée à différentes températures a permis de suivre la décomposition du

mélange des oxydes et des carbonates et la formation de la solution solide **BCZT** à partir des diagrammes de diffraction X qui sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre de type **PANalytical Advance** (**Figure II.9**).



**Figure II.9** : Diffractomètre PANalytical Advance.

### II.4.3. Analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau[48].

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique où ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief[49].

La **Figure II.10** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

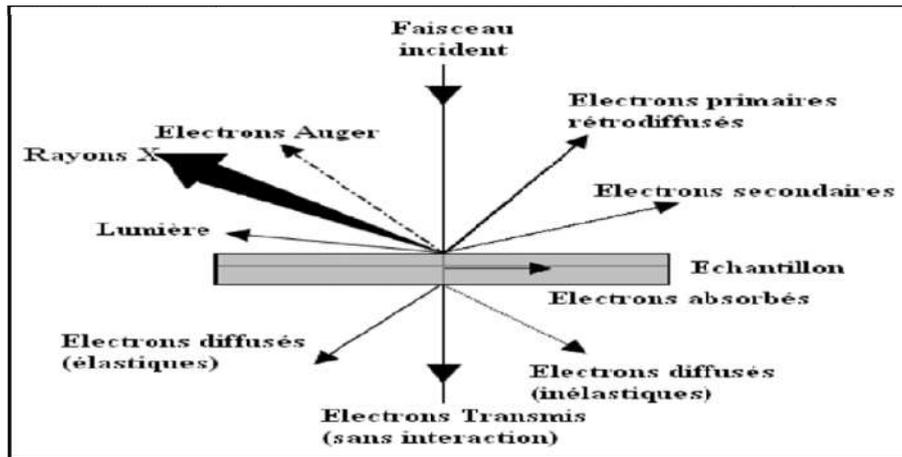


Figure II.10: Ensemble des radiations[50].

➡ Préparation d'échantillon

L'appareillage utilisé dans notre étude, SEM, JEOL, JSM-IT 100, permet l'accès à la taille des particules jusqu'à 10 nm au minimum. Equipé à un système d'analyse d'images EDAX.

La qualité des résultats obtenus en MEB est influencée par le soin apporté et la technique employée pour la préparation de l'échantillon donc la préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet[51].

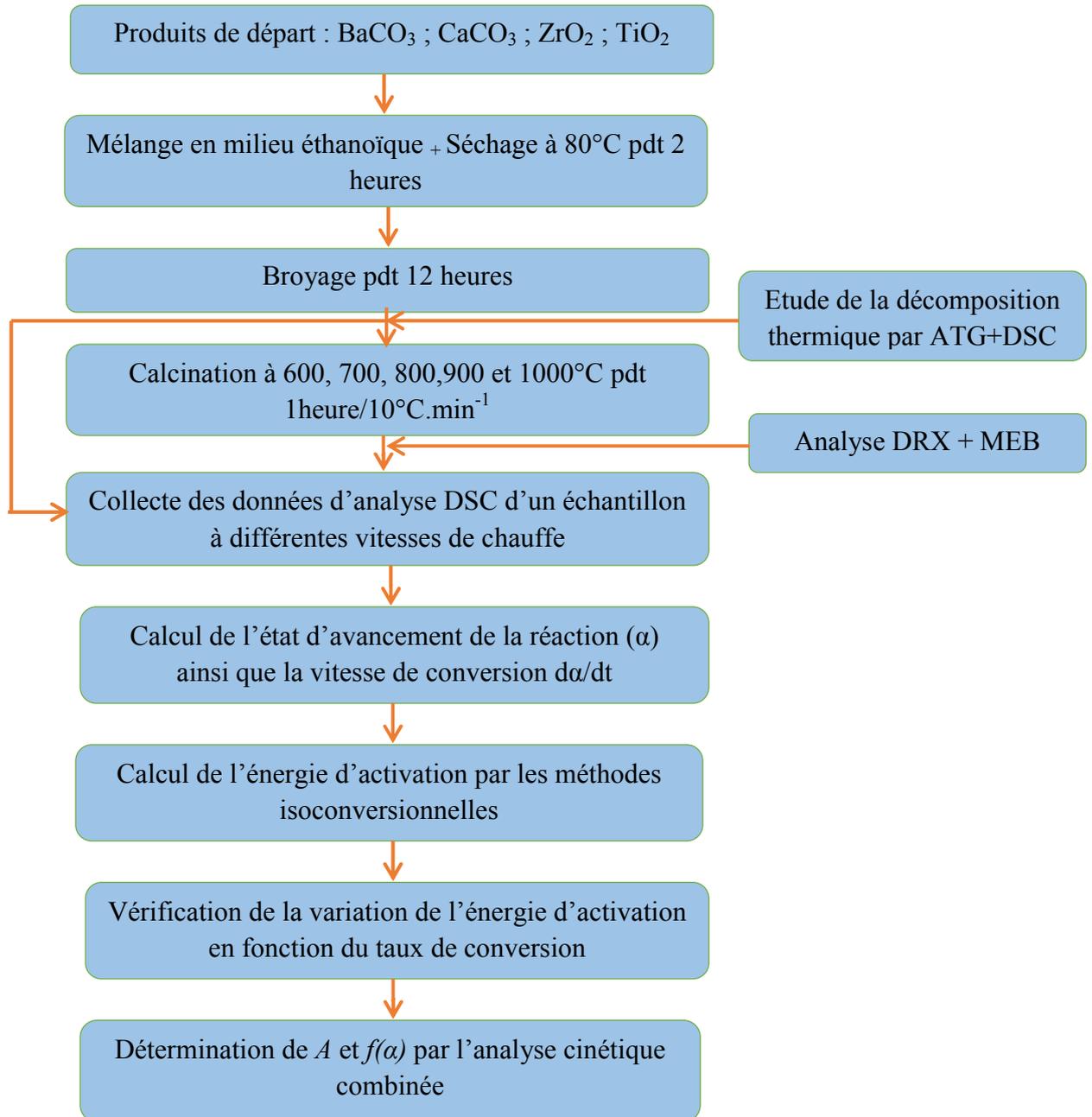
Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Propriété mesurée	Technique d'analyses	Abréviation
Chaleur	Calorimétrie différentielle à balayage.	DSC
Masse	Analyse thermogravimétrique.	TG/ATG
Taille/Phase	Diffraction des rayons X.	DRX
Morphologie/Dimension	Microscopie électronique à balayage.	MEB

Nous avons effectué toutes les expériences des caractérisations du matériau étudié au niveau de laboratoire des Silicates et des Nano composites-LSPN, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP401, Guelma 24000, Algérie.

### II.5. Etude de la cinétique de cristallisation des poudres BCZT

Dans le cadre de la réalisation d'une étude cinétique de cristallisation des poudres de  $0,5(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  on a suivi le protocole représenté dans la **Figure II.11**.



**Figure II.11** : Organigramme de l'étude cinétique de la cristallisation des céramiques BCZT.

### II.6. Conclusion

Ce chapitre présente le procédé d'élaboration des poudres **BCZT** par la méthode céramique (voie solide) et les différentes techniques utilisées pour les caractérisations morphologiques et structurales de notre matériau, dont les résultats sont présentés dans le chapitre qui suit.

### Références Bibliographiques

- [1] **A. Zekri**, « SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION PAR LA DIFFRACTION DES RX ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PIEZOELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE 0, 51 PbZrO<sub>3</sub>-0, 47 PbTiO<sub>3</sub>-0, 01Pb (Ni<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-0, 01Pb (Ni<sub>1/3</sub>, Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2005.
- [2] **F. LEHRAKI**, « Synthèse, Caractérisation par la Diffraction des RX par la Poudre et Étude Structurale, par la Méthode de Rietveld, de la Phase Tetragonale de la Solution Solide de Zirconate-Titanate de Plomb », PhD Thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2004.
- [3] **S. Lepoutre**, « Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type A<sub>2</sub>LnF<sub>4</sub> (A= Li, Na et Ln= Y, Gd) et de composites SiO<sub>2</sub>/LiGdF<sub>4</sub> dopés par les ions de terres rares pour applications optiques », PhD Thesis, 2007.
- [4] **A. Mahroug**, « Étude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. », 2015.
- [5] **S. Gentil**, « Enzymes et catalyseurs bio-inspirés immobilisés sur électrodes nanostructurées pour l'élaboration de piles H<sub>2</sub>/air sans métaux nobles », PhD Thesis, Grenoble Alpes, 2017.
- [6] **D. Technique**, « Le Procédé Sol-Gel », *Rescoll centre technologique*, 2004.
- [7] **N. Madoui**, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [8] **S. E. Lee, J. M. Xue, D. M. Wan, et J. Wang**, « Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT », *Acta materialia*, vol. 47, n° 9, p. 2633–2639, 1999.
- [9] **G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, et G. Han**, « Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation », *Microelectronic engineering*, vol. 66, n° 1-4, p. 568–573, 2003.
- [10] **D. Bregiroux**, « Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite: application au conditionnement des actinides mineurs », PhD Thesis, Limoges, 2005.

- [11] **D. Hammoud**, « Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite: Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol », PhD Thesis, 2015.
- [12] **O. AISSAOUI TLEMCANI**, « Etude des propriétés physico-chimiques des céramiques (BFO, PT et PZT) élaborées par voie hydrothermale et par voie solide », *mémoire de master Sciences et Techniques, université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès, Maroc*, 2017.
- [13] **E. Boucher**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [14] **M. Hélie**, « Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion », *Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Université d'Evry*.
- [15] **A. Royer**, « Etude, caractérisations et développement de mélanges de polymères biosourcés chargés de poudre d'Inconel 718 pour l'élaboration de composants et micro-composants via moulage par injection de poudres métalliques », PhD Thesis, 2016.
- [16] **N. Zidi**, « Recherche de nouvelles compositions céramiques piezoelectriques performantes exemptes de plomb », 2016.
- [17] **S.-E. Park, K. Markowski, S. Yoshikawa, et L. E. Cross**, « Effect on electrical properties of barium and strontium additions in the lead lanthanum zirconate stannate titanate system », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 2, p. 407–412, 1997.
- [18] **A. P. Singh, S. K. Mishra, D. Pandey, C. D. Prasad, et R. Lal**, « Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method », *Journal of materials science*, vol. 28, n° 18, p. 5050–5055, 1993.
- [19] « Memoire Online - Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane - Yazid BOUZNIT ». [https://www.memoireonline.com/12/10/4180/m\\_Synthese-et-caracterisation-de-perovskites--base-de-lanthane8.html](https://www.memoireonline.com/12/10/4180/m_Synthese-et-caracterisation-de-perovskites--base-de-lanthane8.html) (consulté le juin 01, 2020).
- [20] **F. Kharchouche**, « Modélisation et élaboration des varistances à coefficient de température positif », PhD Thesis, 2018.

- [21] **M. B. Abdellah**, « Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O », PhD Thesis, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN, 2012.
- [22] **F. KAHOUL**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotrope », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [23] **C. Perrot**, « Optimisation du procédé de fabrication des varistances à base d'oxyde de zinc. Etude du chamottage des oxydes », PhD Thesis, 1994.
- [24] **R. HASSENI**, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », *mémoire de master, Université Med Khider Biskra, Algérie*, 2014.
- [25] **A. Mirella**, « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées: Cas d'une alumine de transition », PhD Thesis, Université de Bourgogne, 2009.
- [26] **H. Belhouchet**, « ELBORATION ET CARACTERISATION D'UN COMPOSITE A DISPERSOIDES A BASE D'ALUMINE ET DE ZIRCON », PhD Thesis, 2018.
- [27] **H. Louanes**, « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr_{3.5}, Ta_{5.5})_{0.02}O_3$  effet du dopage », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [28] **S. Kalpakjian**, « Manufacturing processes for engineering materials », 2003.
- [29] « BaCO<sub>3</sub> - Barium Carbonate Structure, Molecular Mass, Properties and Uses », *BYJUS*. <https://byjus.com/chemistry/barium-carbonate/> (consulté le mai 26, 2020).
- [30] **A. Grachev, H. A. Kollmann, O. A. Korchagin, D. M. Pechersky, et V. A. Tsel'movich**, *The K/T Boundary of Gams (Eastern Alps, Austria) and the Nature of Terminal Cretaceous Mass Extinction*. Moscow: Geophysical Center RAS, 2009.
- [31] « FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ BARIUM CARBONATE - HIGH PURITY BM020 - Recherche Google ». <https://www.google.com/search?q=FICHE+DE+DONN%C3%89ES+DE+S%C3%89CURIT%C3%89+BARIUM+CARBONATE+->

+HIGH+PURITY+BM020&rlz=1C1MSIM\_frDZ710DZ710&oq=FICHE+DE+DONN%C3%89ES+DE+S%C3%89CURIT%C3%89+BARIUM+CARBONATE+-+HIGH+PURITY+BM020&aqs=chrome..69i57j69i60.4362j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8 (consulté le juin 02, 2020).

[32] « memento\_carbonates\_ca\_et\_mg\_201711\_rp-67125-fr\_final.pdf ». Consulté le: juin 02, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Mementos\\_RMI/memento\\_carbonates\\_ca\\_et\\_mg\\_201711\\_rp-67125-fr\\_final.pdf](http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Mementos_RMI/memento_carbonates_ca_et_mg_201711_rp-67125-fr_final.pdf).

[33] **P.-J. Panteix**, « Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique », PhD Thesis, Limoges, 2005.

[34] **C. A. Guarany, E. B. Araújo, P. R. Silva, et H. Saitovitch**, « Hyperfine interaction measurements on ceramics: PZT revisited », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 389, n° 1, p. 130–134, 2007.

[35] **H. Menasra**, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  », PhD Thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2015.

[36] **H. Mostaghaci et R. J. Brook**, « Kinetics of hot-pressing of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics », *British ceramic. Transactions and journal*, vol. 84, n° 6, p. 203–206, 1985.

[37] **L. M. Živković, B. D. Stojanović, C. R. Foschini, V. V. Paunović, et D. D. Mančić**, « Effects of powder preparation and sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics », *Science of Sintering*, vol. 35, n° 3, p. 133–140, 2003.

[38] **F. Bollaert et A. Lemasçon**, *Analyse de défaillance pièces plastiques, élastomères ou composites: guide pratique*. Centre d'études des industries mécaniques, 1999.

[39] **P. LE PARLOUËR et B. Legendre**, « Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques », *Revue française de métrologie*, vol. 1, p. 19–26, 2005.

- [40] **P. A. BELGACEM-BOUZIDA**, « Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie », PhD Thesis, Université de Batna, 2008.
- [41] **F. Remondière**, « Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite », PhD Thesis, Limoges, 2006.
- [42] **H. Allal**, « Elaboration, identification et caractérisation de la solution solide PZT », 2010.
- [43] **F. Hanini**, « Etude des propriétés physiques de couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques », 2014.
- [44] **F. SERNA, J. LAGNEAU, et J.-M. CARPENTIER**, « La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », *Chim. Nouv.*, p. 1–12, 2014.
- [45] **M. Dubus**, *Diffraction des rayons X appliquée au patrimoine*. 2018.
- [46] **S. Menakh**, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », *mémoire de magister, université Constantine*, 2010.
- [47] **S. BOUNOUA**, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes de Zirconium et Calcium », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2007.
- [48] **H. MERADI**, « Synthèse et Caractérisation d'une Poudre Thermo protectrice à 1600° C », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2009.
- [49] **E. Piorkowska et G. C. Rutledge**, *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley & Sons, 2013.
- [50] « Figure 5 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de... », *ResearchGate*. [https://www.researchgate.net/figure/Ensemble-des-radiations-pouvant-etre-emises-lors-de-linteraction-entre-un-faisceau\\_fig8\\_30517906](https://www.researchgate.net/figure/Ensemble-des-radiations-pouvant-etre-emises-lors-de-linteraction-entre-un-faisceau_fig8_30517906) (consulté le juin 06, 2020).
- [51] **C. Chlique**, « Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive », PhD Thesis, 2011.

# **Chapitre III**

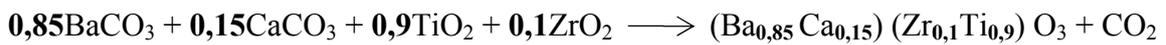
## **Résultats et discussion**

### III.1. Introduction

Dans le but de la détermination des propriétés structurales, morphologiques et les paramètres cinétiques de cristallisation du composé  $0.5(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3-0.5 \text{Ba} (\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}) \text{O}_3$  ; nous avons suivi la formation des poudres BCZT synthétisées par voie solide, ainsi que les réactions intermédiaires par l'analyse thermogravimétrique (TG) et calorimétrique différentielle (DSC) ; les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

### III.2. Préparation des poudres

Les poudres BCZT peuvent être synthétisées par différentes techniques (Chapitre II). Dans notre cas, nous avons utilisé la réaction à l'état solide dans laquelle,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  réagissent entre eux selon la réaction suivante :



Cette voie de synthèse suit les étapes suivantes :

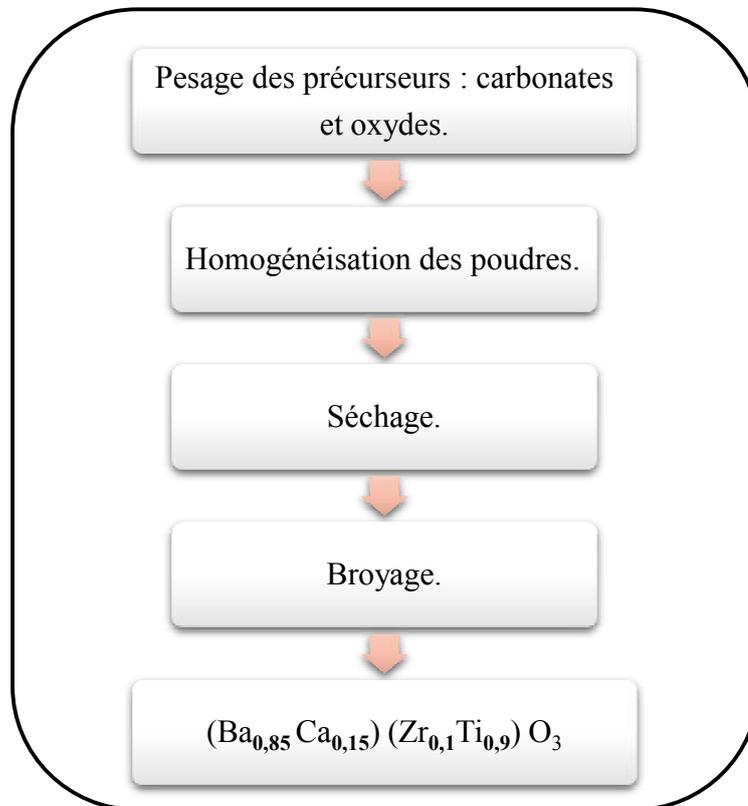
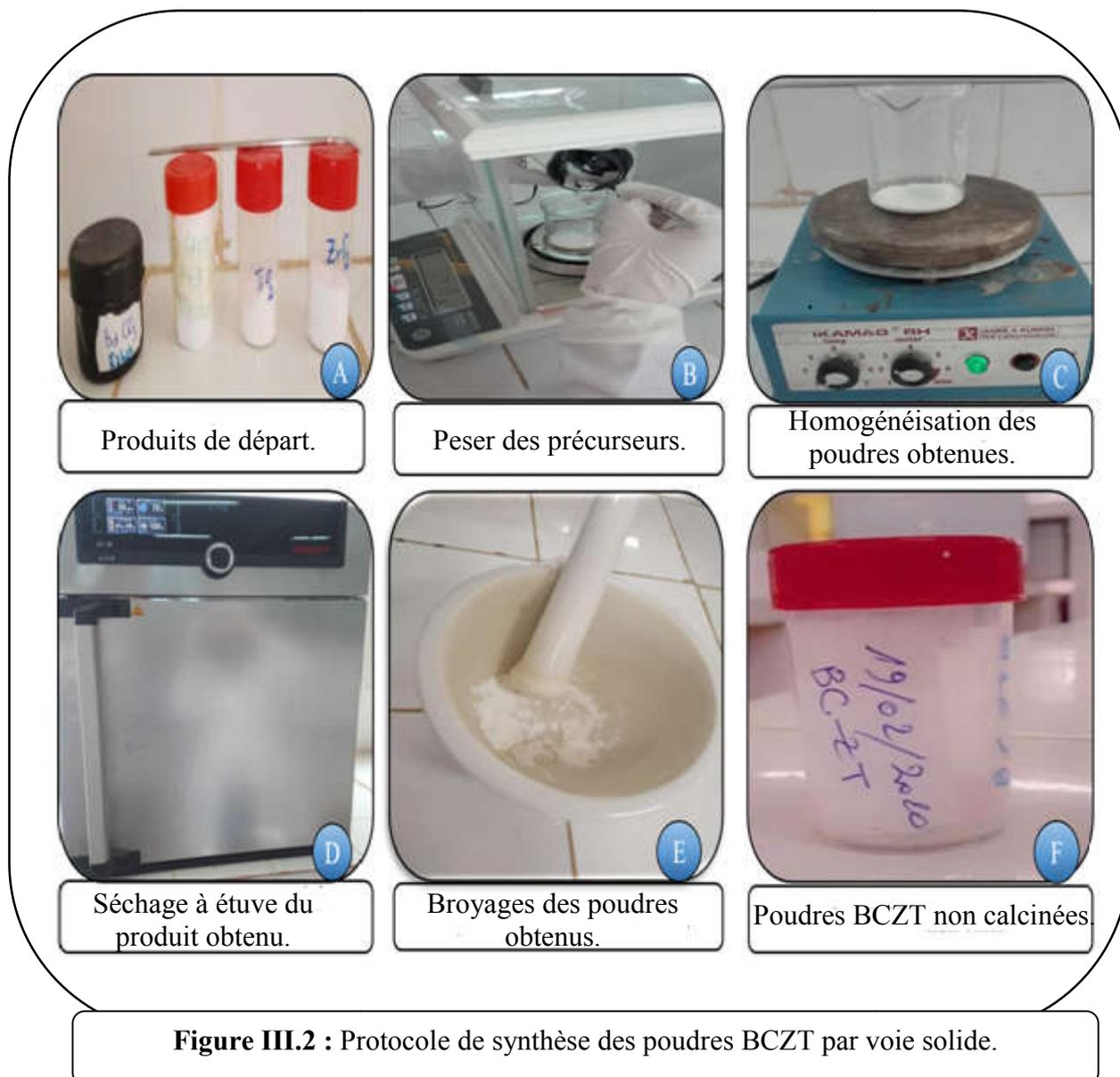


Figure III.1 : Etapes de synthèse des poudres BCZT.



### ➤ Pesée des produits de départ

Les produits de départ :  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  sont pesés en respectant les proportions stœchiométriques exigées par la réaction générale de synthèse.

### ➤ Homogénéisation

Le mélange des poudres a été homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2h en présence d'éthanol avec une vitesse de rotation de 250 tours/min.

#### ➤ Séchage

Le mélange obtenu est séché dans une étuve pendant 2h à une température de 80°C pour l'élimination complète de l'éthanol.

#### ➤ Broyage

La poudre obtenue a été broyée dans un mortier en céramique pendant 12h.

### III.3. Caractérisations des poudres BCZT

Les poudres BCZT ont été examinées par analyse thermogravimétrique (TG) et calorimétrique différentielle (DSC) à différentes vitesses de chauffe (2.5,5 et 10°C/min), sous une atmosphère contrôlée d'azote sec.

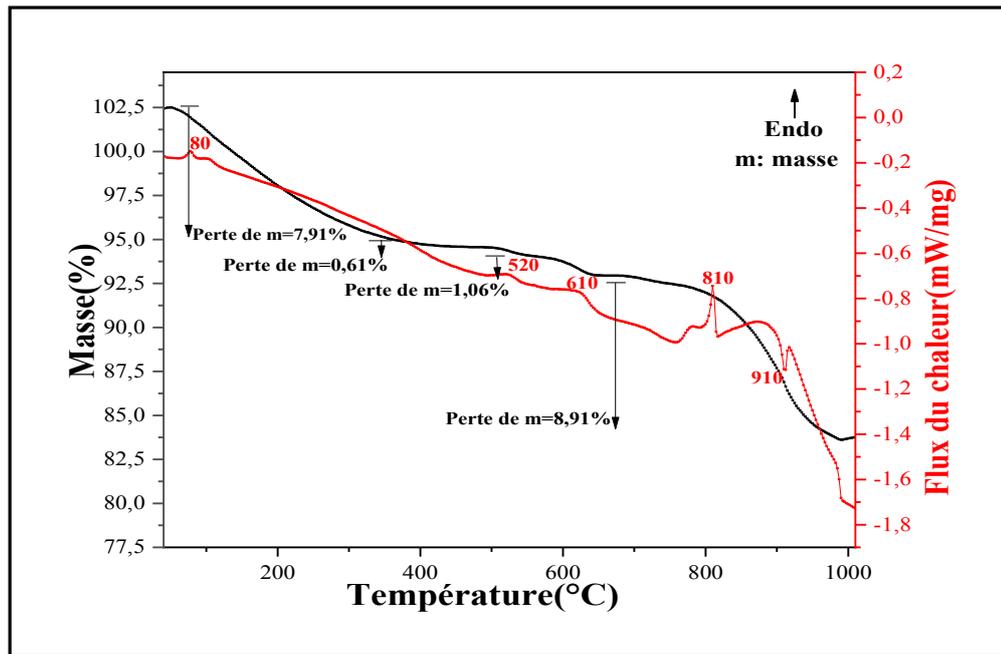
Les phases cristallines formées suite à la calcination des poudres à 600, 700, 800 ,900 et 1000°C, ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX).

Les examens micrographiques par Microscopie Electronique à Balayage ont été effectués sur notre échantillon afin d'observer la texture des grains formés après calcination.

Toutes les mesures ont été réalisées au niveau du Laboratoire de Silicates, Polymères et des Nano-composites (LSPN), de l'université 08Mai 1945 Guelma.

#### III.3.1. Décomposition thermique de la poudre BCZT non calcinée

Dans le but d'étudier les réactions intermédiaires de la décomposition thermique, les poudres BCZT sont chauffées de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les courbes DSC-TG obtenues sont présentées dans la **Figure III.3**.



**Figure III.3** : Courbes DSC-TG des poudres BCZT non calcinées chauffées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

L'évolution de la perte de poids des précurseurs des poudres BCZT non calcinées peut être résumée en cinq phases :

Dans la première phase, où la température varie entre 40-200°C, la courbe TG exprime une étape descendante accompagnée par une perte de poids de 7,91%, dont nous avons enregistrées sur la courbe DSC un faible pic endothermique autour de 80°C, ce qui suggère que la perte de poids sur la courbe TG est principalement causée par la décomposition de composés organiques thermiquement instables[1].

Dans la deuxième phase, dans la gamme de température 400-600°C, la courbe DSC montre un pic endothermique à ~ 520°C. Cela peut être attribué à la décomposition de très fines particules présentes dans le BaCO<sub>3</sub> et qui est accompagné dans la courbe TG à une perte de poids de 0,61%[2].

Dans la troisième phase, où la température varie entre 600-800°C, la courbe TG montre une perte de poids de 1,06% ce qui correspond dans la courbe DSC à un pic endothermique significatif près de 610°C ; ceci est principalement due à la décomposition du CaCO<sub>3</sub> en CaO et CO<sub>2</sub>[3].

Une quatrième perte de poids de 8,91%, est observée sur la courbe TG entre 800-900°C, par contre la courbe DSC atteint un important pic endothermique proche de 810°C ; cela pourrait être due à la transformation de la phase  $\nu\text{BaCO}_3 \longrightarrow \beta\text{BaCO}_3$  et à la décomposition des carbonates résiduels (en particulier  $\text{BaCO}_3$ ) avec l'émission du  $\text{CO}_2$ [4].

Dans la dernière phase, où la température est supérieure à 910°C, la courbe DSC exprime un pic exothermique, indiquant la fin du processus de calcination et la cristallisation complète des poudres[5].

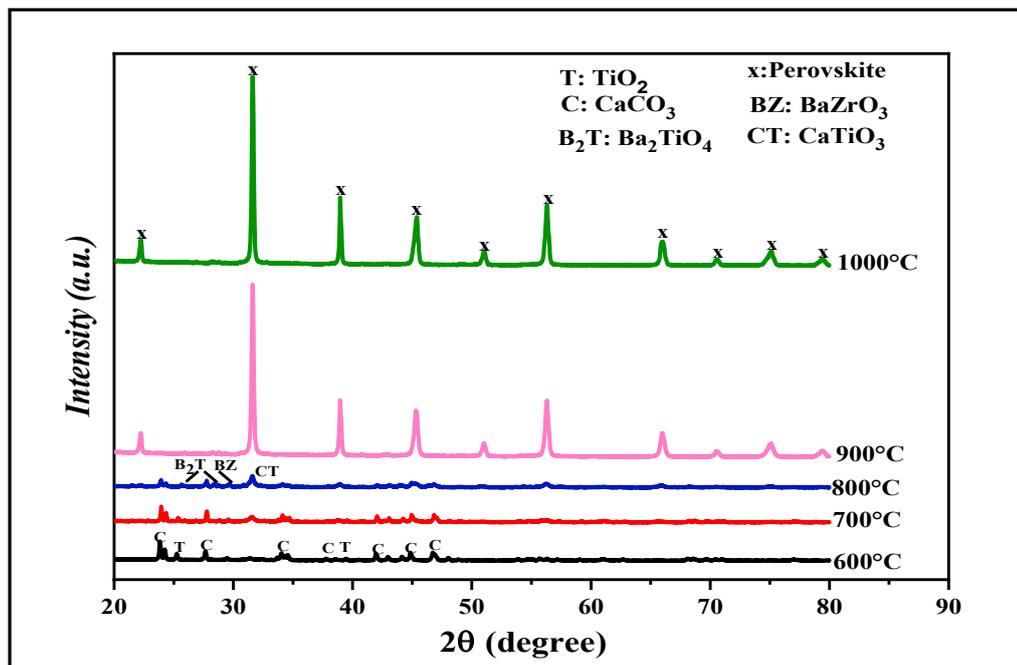
Donc, la température de calcination finale des poudres BCZT doit être supérieure à 910°C pour obtenir des poudres BCZT bien cristallisées[6].

### III.3.2. Analyse structurale des poudres BCZT calcinées

L'analyse structurale a été effectuée à une température ambiante sur les poudres BCZT calcinées de 600 à 1000°C pendant 1 heure ; elle a pour but d'identifier la ou les phases en présence.

Les mesures DRX ont été effectuées sur un diffractomètre de type **PANalytical Advance** avec une anticathode en cuivre ( $\lambda=0.15406$  nm) équipé d'un détecteur courbe INEL CPS 120 et d'une source RX Cu  $K\alpha$  opérant sous 40 KV et 30 mA.

Les spectres de diffraction (**Figure III.4**) ont été enregistrés pour  $2\theta$  entre 20 et 80° avec un pas de 0,0130°.



**Figure III.4** : Profils DRX des poudres BCZT calcinées de 600 à 1000 °C pendant 1h.

Pour les échantillons calcinés à 600°C, les pics de diffraction ont été attribués aux composés initiaux ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) car cette température n'est pas suffisamment élevée pour la cristallisation.

Lorsque la température de calcination atteint 1000°C, tous les pics de diffraction liés à la structure pérovskite sont clairement visibles.

En outre, on peut constater que la température de calcination a une influence sur la pureté et la cristallisation des poudres. Cela peut démentir que la phase pérovskite est formée en même temps que les phases d'impuretés :  $\text{CaCO}_3$  ( $31.62^\circ$ ),  $\text{BaZrO}_3$  ( $27.80^\circ$ ) et  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  ( $23.87^\circ$ ). Après calcination à 900°C, ces composés intermédiaires disparaissent. De plus l'échantillon calciné à 1000°C présente une structure de phase pérovskite unique indiquant la formation d'une solution solide de BCZT par diffusion de Ca et Zr dans le réseau  $\text{BaTiO}_3$  [5]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse DSC-TG (présentées dans la **Figure III.3**), qui montre que la température de cristallisation des poudres BCZT doit être supérieure à 900°C.

La taille moyenne des cristaux a été calculée à partir de l'élargissement du pic DRX en utilisant le pic le plus intense (environ  $2\theta \sim 30^\circ$ ) en se basant sur l'équation de **Debye Scherrer**[7].

$$D = k\lambda/\beta \cos(\theta) \quad (\text{III.1})$$

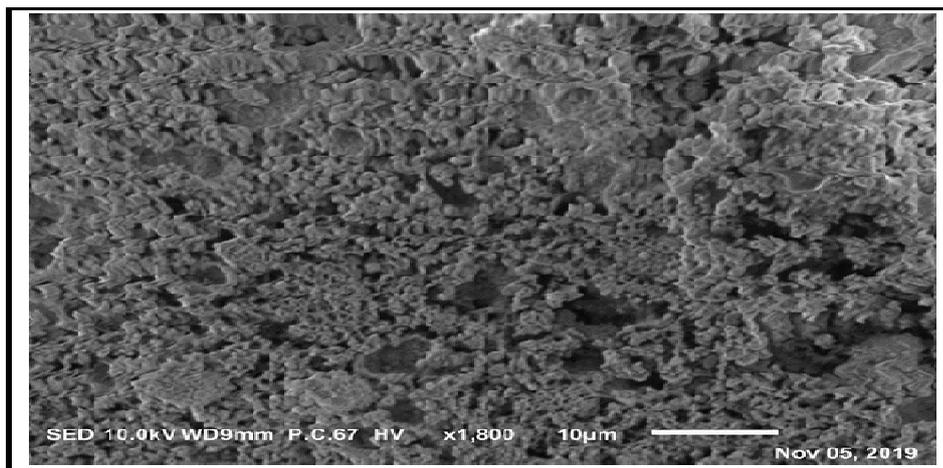
Avec : **K** : est une constante égale à 0,89,  $\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda=0.15406$  nm),  $\beta$ : est la largeur à mi-hauteur (en radian) et  $\theta$ : est l'angle de Bragg.

La valeur obtenue était de 39,31 nm pour l'échantillon calciné à 1000°C.

### III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB des poudres BCZT calcinées à 1000°C pendant 1 heure sont données sur la **Figure III.5**. Généralement, les particules sont agglomérées et réparties uniformément. On voit également que les particules ont une morphologie irrégulière avec une variation substantielle de taille. Cette dernière, qui peut être estimée à partir des micrographies MEB, c'est avéré dans la plage de 180 à 360 nm.

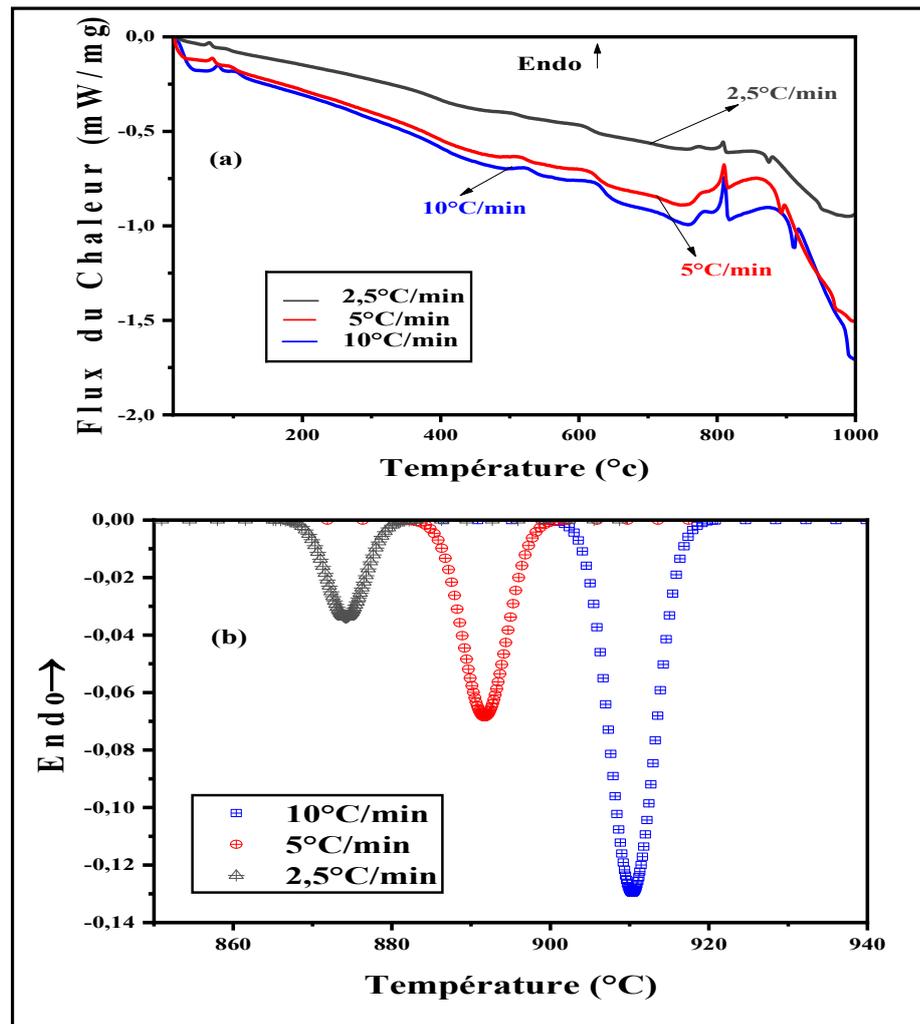
Les tailles moyennes obtenues par MEB étaient supérieures à celles déterminées par diffraction des rayons X. Cela revient au fait que la technique MEB donne la taille des particules secondaires, qui sont formées par agglomération de nombreux monocristaux, alors que l'analyse par rayons X ne donne que la taille des particules primaires.



**Figure III.5:** Micrographies MEB de poudres de BCZT calcinées à 1000°C pendant 1 h.

### III.4. Cinétique de cristallisation

La cinétique à l'état solide exige deux modes, l'un isotherme et l'autre non-isotherme (appelé aussi mode dynamique)[8]. Dans ce présent travail ; la cinétique de cristallisation des poudres BCZT est étudiée à partir des courbes obtenues par DSC (**Figure III.6 (a) et (b)**) dans des conditions non isothermes dont la chaleur est la propriété mesurable. Les échantillons sont soumis à un traitement thermique avec différentes vitesses de chauffe ( $\beta=2,5, 5$  et  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )[9].



**Figure III.6:**(a) Changement du flux de la chaleur en fonction de température. (b) pics de cristallisation à différentes vitesses de chauffage ( $\beta = 2,5, 5$  et  $10^\circ\text{C} / \text{min}$ ).

L'augmentation de la température du pic de cristallisation de BCZT ( $T_p$ ) enregistrée sur les exothermes DSC (**Figure 6(b)**) est reliée à l'augmentation de la vitesse de chauffe ( $\beta$ ).

Les processus cinétiquement contrôlés sont caractérisés par le déplacement de la température de début de cristallisation ( $T_0$ ) vers une température plus élevée tandis que les exothermes de cristallisation deviennent plus pointus [10,11]. Cet effet peut être associé à la présence d'un procédé activé thermiquement [12]. Les données DSC de la cristallisation non isotherme de BCZT sont résumées dans le **Tableau III.1**.

**Tableau III.1** : Données DSC non isothermes des poudres de BCZT à différentes vitesses de chauffe.

Vitesse de chauffe $\beta$ (°C/min)	Température de début de cristallisation ( $T_0$ ) (°C)	Température du pic exothermique $T_p$ (°C)	Température de fin de cristallisation ( $T_f$ ) (°C)
2,5	865.8239	874.1469	882.3082
5	883.5738	891.7013	901.4375
10	898.4952	910.3890	920.9590

#### III.4.1. Degré de conversion

Les données de la perte de masse ou de la chaleur sont converties en taux de conversion (état d'avancement de la réaction) noté,  $\alpha$ , où ce dernier est compris entre 0 et 1.

La fraction (taux) de conversion dans le cas d'une analyse DSC ou ATD s'écrit en fonction de l'aire du pic engendré lors de la transformation thermique et est définie comme suit :

$$\alpha = \frac{Aire_t}{Aire_\infty} \quad (III.2)$$

Avec :

- $Aire_{(t)}$  est la surface du pic de l'échantillon depuis le point initial jusqu'au temps  $t$ .
- $Aire_\infty$  est la surface totale du pic.

Dans ce cas ; la relation entre le temps de cristallisation  $t$  et la température  $T$  est la suivante :

$$t = \frac{|T-T_0|}{\beta} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

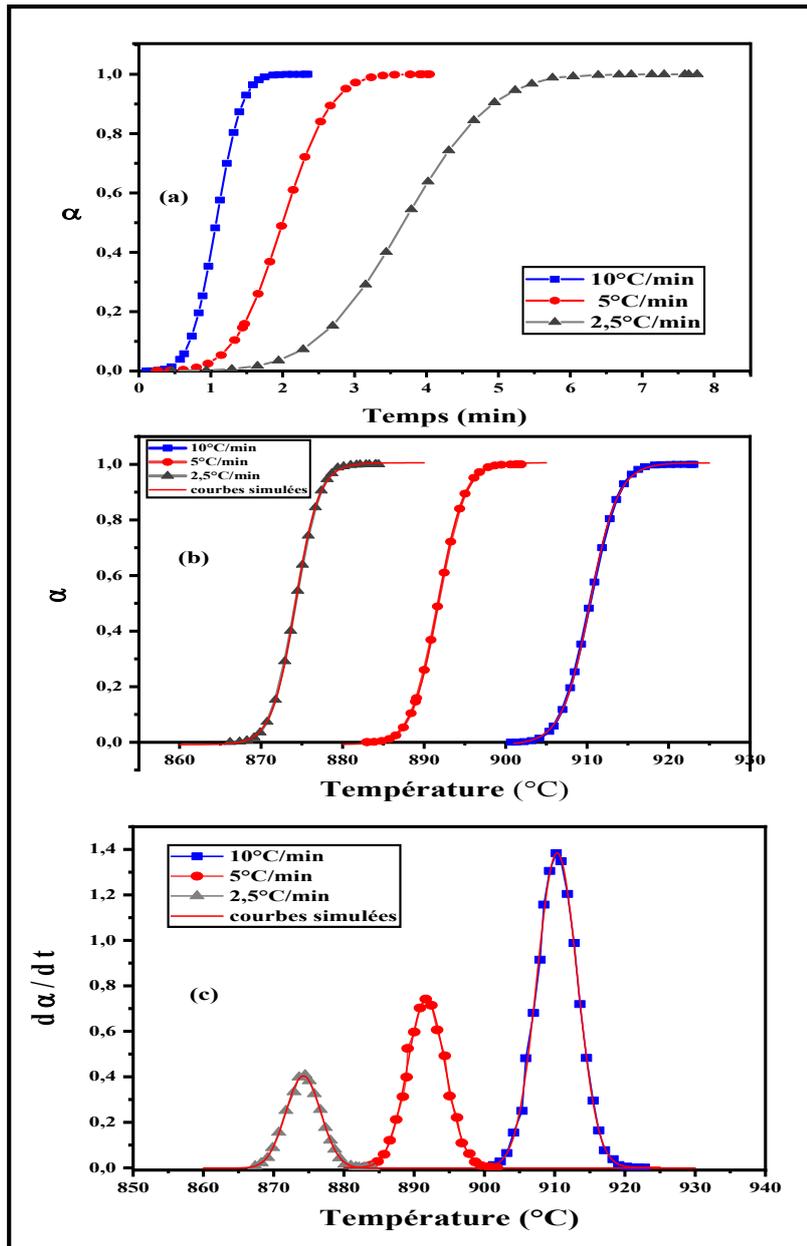
- $T_0$  : est la température au début de cristallisation( $t=0$ ).
- $T$  : est la température au temps  $t$  de cristallisation.
- $\beta$  : est la vitesse de chauffe.

L'application des relations (III.2) et (III.3) précédentes a permis de tracer les courbes du degré de conversion ( $\alpha$ ) en fonction du temps de cristallisation à plusieurs vitesses de chauffe.

L'intégration numérique des courbes DSC normalisées, a pour but de tracer les courbes de la variation de l'état d'avancement de la réaction ( $\alpha$ ) en fonction de la température.

Les Figures III.7(a) et 7(b) représentent l'influence de la vitesse de chauffe sur le temps et la température de cristallisation des poudres BCZT, respectivement. On observe une forme sigmoïdale des courbes c'est-à-dire une rapidité de fin de cristallisation quand la vitesse de chauffe est assez élevée. De même la température de fin de cristallisation croît lorsque la vitesse de chauffe augmente.

Le déplacement des thermogrammes vers les hautes températures, en augmentant la vitesse de chauffe, peut s'expliquer par le phénomène de résistance au transfert de la chaleur ou par l'hystérésis thermique. A faible vitesse de chauffe, les particules du solide sont graduellement chauffées provoquant un transfert de chaleur effective et efficace vers la portion centrale des particules. Quand la vitesse de chauffe augmente, le gradient de température entre la surface et le centre de la particule devient plus grand et le degré de contrôle du phénomène de diffusion devient plus important, renforçant ainsi l'effet d'inertie thermique, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de dégradation[13,14].



**Figure III.7 :** (a) Evolution de  $\alpha$  en fonction de temps. (b) Evolution de  $\alpha$  en fonction de Température. (c) Variation de  $d\alpha/dt$  en fonction de Température à différentes vitesses de chauffe (2,5 ,5 et 10°C/min).

#### III.4.2. Type du processus de cristallisation des poudres BCZT

L'énergie d'activation est constante quand on parle de processus de cristallisation simple. Durant ce dernier le matériau se forme en une seule étape.

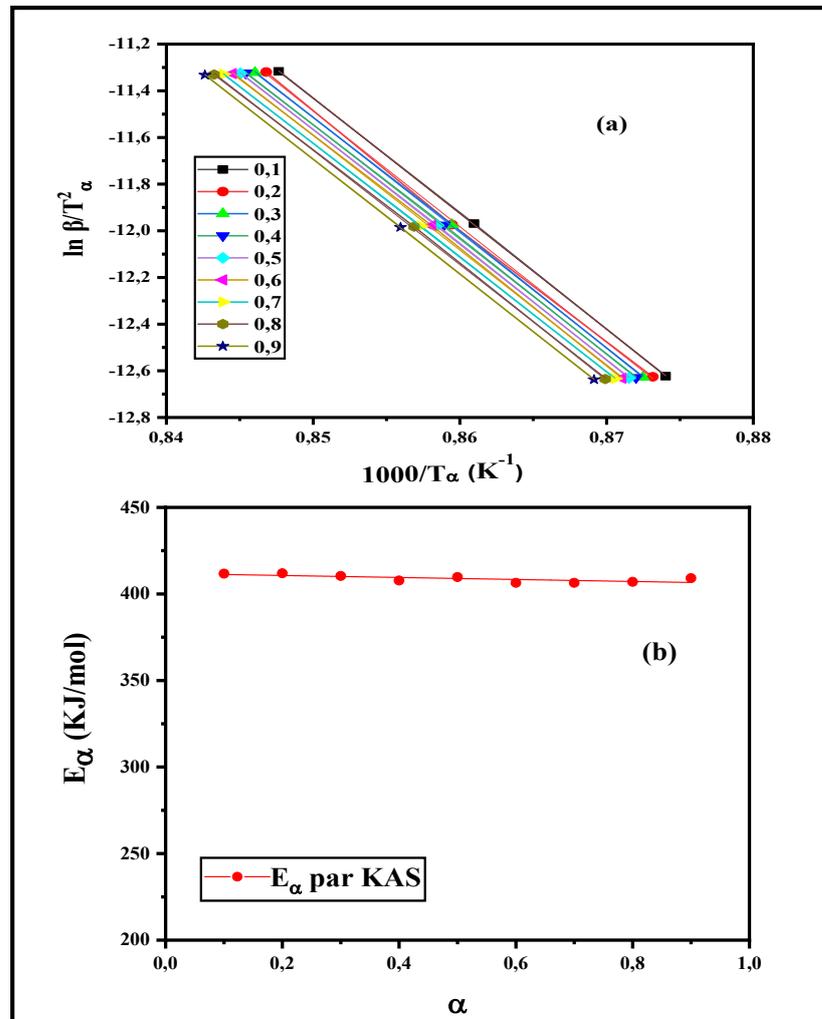
Dans le but de la vérification de la simplicité ou non du processus de cristallisation, l'application des méthodes isoconversionnelles sur les données DSC en particulier la

méthode **KAS** permet d'obtenir l'énergie d'activation apparente  $E_\alpha$  en fonction du taux de conversion  $\alpha$  (**Figure III.6(b)**). Ces énergies liées aux principales transformations thermiques entre 25 et 1000°C des poudres BCZT ont été calculées à partir des mesures réalisées à différentes vitesses de chauffe ( $\beta = 2,5, 5$  et  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). En se basant sur l'équation ci-dessous (équation de **KAS**) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + c \quad (\text{III.4})$$

Où  $C$ , est un paramètre indépendant de  $T$  et  $\beta$ .

L'équation mentionnée précédemment donne le tracé de  $\ln(\beta/T^2)$  en fonction de  $1/T_\alpha$  conduisant à des droites de pente égalant  $E_\alpha/R$  [15]. Les résultats obtenus sont énumérés dans le **Tableau III.2**.



**Figure III.8 :** (a) Evolution de  $\ln(\beta/T_\alpha^2)$  en fonction de  $1000/T_\alpha$  à différents degrés de conversion. (b) variation de l'énergie d'activation en fonction de  $\alpha$ .

**Tableau III.2 :** Paramètres déterminés à partir de la méthode de KAS à différents degrés de conversion.

Degré de conversion $\alpha$	La pente $E\alpha/R$	Coefficient de détermination $R^2$	Energie d'activation $E\alpha$	Déviations standard SD
0.1	-49.52555	0.99996	411.70928	1.68805
0.2	-49.5495	0.99946	411.9544543	2.20324
0.3	-49.36271	0.9999	410.4015709	2.36173
0.4	-49.04165	0.9999	407.77323781	2.32471
0.5	-49.28663	0.99993	409.7690418	2.32479
0.6	-49.1472	0.99979	406.3911468	1.65292
0.7	-48.88034	0.99997	406.39114668	1.4361
0.8	-48.94942	0.99981	406.9654779	1.60549
0.9	-49.21076	0.99999	409.132586	1.3062
<b>Valeur moyenne de <math>E\alpha</math> (KJ/mol) : 408.9431047</b>				<b>2.21147</b>

La **Figure III.8(b)** montre que l'énergie d'activation est constante pendant tout le processus de cristallisation, ce qui confirme que la cristallisation des poudres BCZT se déroule en une seule étape[16].

### III.4.3. Détermination des paramètres cinétiques

#### a. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel

L'analyse cinétique combinée est la méthode la plus convenable pour la détermination du triplette cinétique (facteur pré-exponentiel, énergie d'activation et modèle cinétique), quoi qu'il existe plusieurs. Elle est basée sur l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln(cA) - \frac{E\alpha}{RT} \tag{III.5}$$

Où :

$$f(\alpha) = c\alpha^m(1 - \alpha)^n \tag{III.6}$$

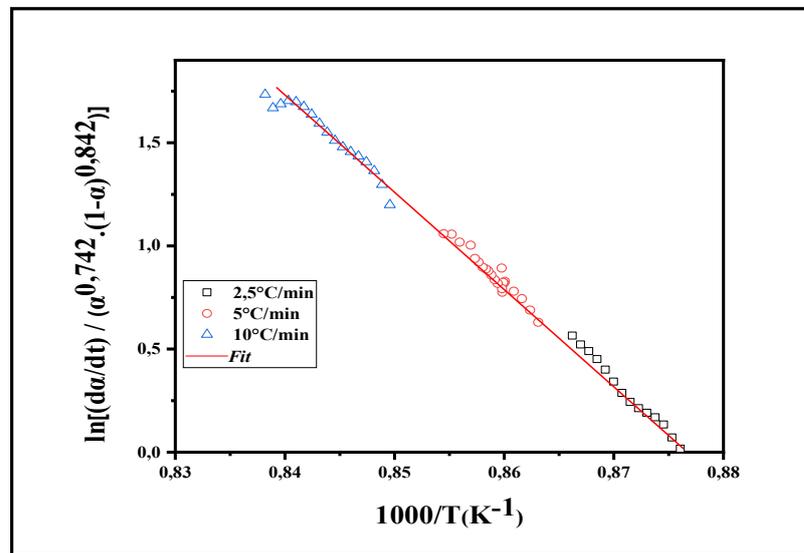
Il est important de noter que l'équation de **Sestak-Berggren (III.6)** est utilisée comme une fonction d'ajustement.

Les valeurs optimales des paramètres  $n$ ,  $m$  et  $c$  de l'équation (III.6) conduit à un ajustement linéaire parfait des courbes tracées. Cela peut être réalisé par des substitutions simultanées de ces paramètres dans l'équation (III.5) (fit au moyen du logiciel **Mathcad**

(PTC)). Par conséquent, on trace la partie gauche de l'équation (III.5) en fonction de  $1/T$  (Figure III. 9).

Une fois les courbes sont tracées, les valeurs de  $n$  et  $m$  conduisant à un ajustement linéaire parfait (avec un coefficient de corrélation de 0,9994) sont **0,842** et **0,742**, respectivement. La fonction de Sestak-Berggren peut être écrite  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{0,842} \alpha^{0,742}$ .

Les valeurs de l'énergie d'activation,  $Ea$ , et le facteur  $cA$ , obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire sont respectivement **395 ± 1 KJ / mol** et **1,28 (± 0,10) × 10<sup>18</sup> min<sup>-1</sup>**. L'énergie d'activation obtenue est comparable avec celle obtenue par la méthode isoconversionnelle (KAS).

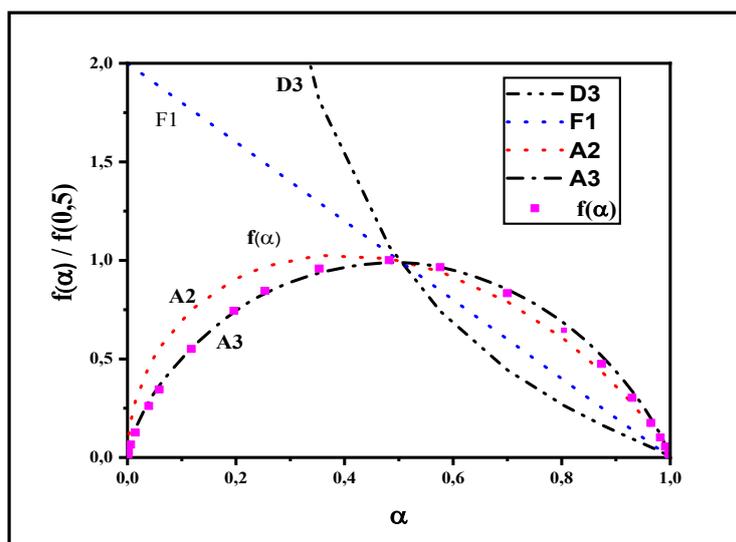


**Figure III.9 :** Changement de  $\ln((d\alpha/dt) / ((1-\alpha)^{0,842} \alpha^{0,742}))$  en fonction de  $1000/T$  à différentes vitesses de chauffe (2,5 ,5 et 10°C/min).

### b. Modèle cinétique

On a signalé déjà (**chapitre I**); qu'un processus de cristallisation est décrit par un modèle cinétique. Donc, l'extrapolation de ce modèle exige la comparaison des fonctions  $f(\alpha)$  (précisément : Avrami-Erofeev **A2**, Avrami-Erofeev **A3**, Mampel (Premier ordre) **F1**, Diffusion tridimensionnelle **D3**.) avec la fonction  $f(\alpha)$  précédemment déterminée.

Toutes les courbes (**Figure III.10**), ont été normalisées à  $\alpha = 0,5$  (pour une meilleure différenciation entre ces modèles) et tracés en fonction du degré de conversion.



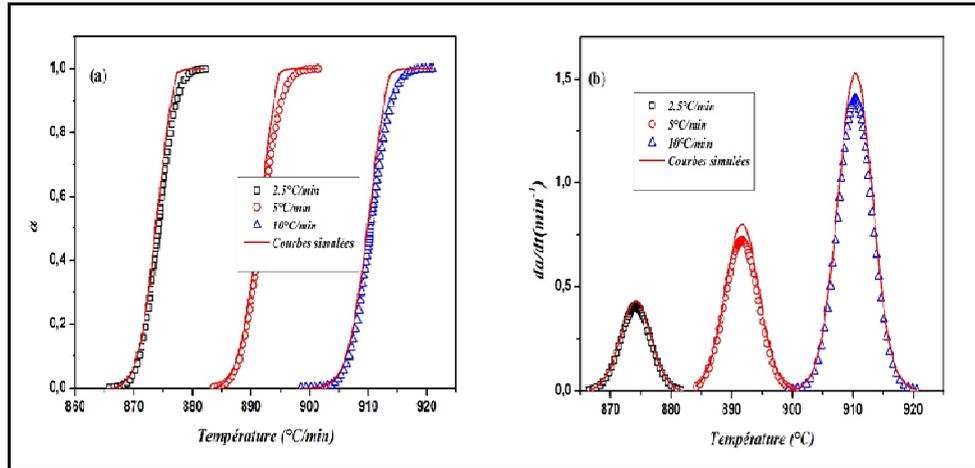
**Figure III.10** : Variation de  $[f(\alpha)/f(0,5)]$  en fonction de  $\alpha$  à différents modèles (D3, F1, A2, A3) avec  $f(\alpha)$ .

Les courbes de la fonction  $f(\alpha)$  et le modèle A3 sont superposables donc la fonction expérimentale  $f(\alpha)$  correspond au modèle cinétique **Avrami-Erofeev A3**.

### c. Fiabilité des paramètres cinétiques déterminés

Afin de tester l'efficacité des paramètres cinétiques calculés précédemment, une méthode utile qui est basée sur l'utilisation des mêmes taux de chauffage et la reconstruction des courbes expérimentales avec ces paramètres. L'intégrale de l'équation cinétique générale, donne les courbes simulées  $\alpha$ -T. Ensuite la différenciation de ces courbes en fonction du temps, donne les courbes simulées  $(d\alpha/dt-T)$ [9].

Toutes les courbes représentées dans la **Figure III.7 (b et c)** ont été reconstruites en utilisant les paramètres cinétiques calculés et les résultats sont représentés dans la **Figure III.11 (a et b)**, qui montre que les courbes simulées correspondent bien aux courbes expérimentales pour chaque vitesse de chauffe, ce qui confirme la fiabilité des paramètres cinétiques calculés.



**Figure III.11 :** (a) Evolution de  $\alpha$  en fonction de Température. (b) Variation  $d\alpha / dt$  en fonction de Température à différentes vitesses de chauffe (2,5 ,5 et 10°C/min).

Les pics exothermiques de cristallisation des poudres BCZT non calcinées enregistrer à différentes vitesses de chauffe ( $\beta= 2,5 ,5$  et  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) mentionnées déjà dans la **Figure 6 (b)** permet de déterminer les paramètres cinétiques tels que le temps d’incubation ( $\tau$ ) (une échelle de temps compris entre  $t_{0\%}$  qui est le temps de début de cristallisation et  $t_{1\%}$  qui est le temps d’atteindre 1% du degré de conversion), l’exposant d’Avrami  $n$  et la constante de vitesse de réaction  $k$ .

D’après le **Tableau III.3** qui résume les paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT, le temps d'incubation  $\tau$  est relativement court pour les différentes vitesses de chauffe et sa valeur diminue légèrement lorsque la vitesse de chauffe augmente parce qu’à haute température les collisions sont plus fréquentes, il résulte que la vitesse de réaction augmente avec la température [17].

**Tableau III. 3 :** Paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT.

Vitesse de chauffe $\beta$ ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	Temps incubation $\tau$ (min)	L’exposant d’Avrami $n$	Constante de vitesse de réaction $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
2,5	1.391	2.413	0.460
5	0.597	2.553	0.794
10	0.509	2.603	1.494

### III.5. Mécanisme de croissance des particules BCZT

#### III.5.1. L'exposant d'Avrami

La détermination de l'exposant d'Avrami se fait suivant la relation (III.8) résultante de double logarithme de l'équation (III.7)

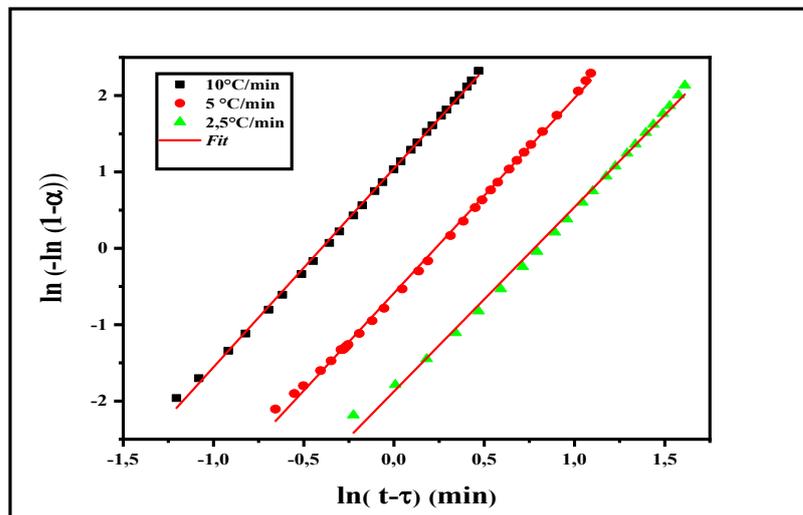
$$\alpha = 1 - \exp[-k(t - \tau)n^2] \quad (\text{III.7})$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = n \ln k + n \ln(t - \tau) \quad (\text{III.8})$$

Où :

- $\tau$  : est le temps d'incubation.
- $k$  : est la constante de vitesse de réaction.
- $n$  : est l'indice cinétique (l'exposant d'Avrami).

En traçant les courbes  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$  en fonction de  $\ln(t - \tau)$  à différentes vitesses de chauffe pour  $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$  (Figure III.12), les valeurs de la constante de vitesse cinétique globale  $k$  et de l'exposant d'Avrami peuvent être obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.3



**Figure III.12** : Changement de  $\ln[-\ln(1-\alpha(t))]$  en fonction de  $\ln(t-\tau)$  à différentes vitesses de chauffe (2,5, 5 et 10°C/min).

Selon les résultats, l'exposant d'Avrami est pratiquement le même pour toutes les vitesses de chauffe avec une moyenne de 2,5.

### III.5.2. Mécanisme de croissance

**Ranganthan** et **Von Heimendahl** ont proposé que l'exposant d'Avrami[18], peut être décrit par la relation suivante :

$$n = a + bp \quad (\text{III.9})$$

Où :

- **a**: est le paramètre de nucléation (pour une vitesse de nucléation constante  $a=1$ , pour une vitesse de nucléation décroissante  $a$  est  $<1$  et pour une vitesse de nucléation croissante  $a$  est  $> 1$ ).
- **b** : est la dimension de croissance qui peut prendre la valeur de 1, 2 ou 3 pour une croissance à une, deux ou trois dimensions, respectivement.
- **p** : est l'indice de croissance. Pour une croissance par interface contrôlée,  $p$  est 1 ; et pour une croissance par diffusion contrôlée,  $p$  est 0,5[9].

Dans notre étude, on a trouvé que **n** prend la valeur de **2,5** et pour la cinétique d'Avrami-Erofeev A3, **b = 3**. L'application de l'expression de **Ranganthan** et **Von Heimendahl**, donne une valeur de **p =0,5**, ce qui correspond à une croissance par diffusion contrôlée.

Selon la théorie de croissance par diffusion contrôlée,  $n = 2,5$  indique que la croissance des particules se produit à vitesse de nucléation constante [19] . Par conséquent, pour la cristallisation des poudres BCZT, la croissance des particules cristallines se produit avec un taux de nucléation constant.

### III.6. Conclusion

En conclusion, la méthodologie générale utilisée dans notre étude se compose de quatre étapes:

- 1) L'analyse des courbes expérimentales,
- 2) La détermination de la température de cristallisation des poudres BCZT aussi l'estimation de leurs taille et morphologie par les techniques d'analyse instrumentale (DRX et MEB),
- 3) Le choix des modèles suivi par leur implémentation à l'aide du logiciel **Mathcad**,
- 4) La détermination de l'énergie d'activation du processus étudié à l'aide d'une méthode isoconversionnelles (KAS) et la méthode d'analyse cinétique combinée.

Où on a tiré :

- Les poudres BCZT synthétisées avec une réaction à l'état solide sont composées des particules agglomérées de taille 180 à 360 nm.
- L'augmentation de la température de cristallisation des poudres BCZT s'adapte proportionnellement à l'augmentation de la vitesse de chauffe exprimée par une rapidité de fin de cristallisation.
- Le processus de cristallisation des poudres BCZT se fait à une seule étape (processus simple) donc la combinaison de l'énergie d'activation  $Ea$ , du facteur pré-exponentiel  $A$ , et du modèle cinétique  $f(\alpha)$  ramène à une seule triplette cinétique notant que :  $Ea=395$  KJ/mol,  $A=1,28 \times 10^{18}$  min<sup>-1</sup> et  $f(\alpha)=(1-\alpha)^{0,842} \alpha^{0,742}$  ce qui correspond bien au modèle Avrami- Erofeev A3 et indique une croissance tridimensionnelle par une diffusion contrôlée à une vitesse de nucléation constante.

## Références Bibliographiques

- [1] **R. Ramaraghavulu, S. Buddhudu, et G. B. Kumar**, « Analysis of structural and thermal properties of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic powders », *Ceramics International*, vol. 37, n° 4, p. 1245–1249, 2011.
- [2] **A. R. James et al.**, « Chemical synthesis, structural, thermo-physical and electrical property characterization of PLZT ceramics », *Journal of alloys and compounds*, vol. 496, n° 1-2, p. 624–627, 2010.
- [3] **L. Rouchon**, « Etude cinétique expérimentale et modélisation de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium. », PhD Thesis, 2012.
- [4] **R. Roukos**, « Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système (1-x) Na<sub>0</sub>, 5Bi<sub>0</sub>, 5TiO<sub>3-x</sub>CaTiO<sub>3</sub> », PhD Thesis, 2015.
- [5] **X. Ji et al.**, « Structural and electrical properties of BCZT ceramics synthesized by sol-gel process », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, n° 9, p. 7592–7599, 2018.
- [6] **A. Frattini, A. Di Loreto, O. de Sanctis, et E. Benavidez**, « BCZT ceramics prepared from activated powders », *Procedia Materials Science*, vol. 1, p. 359–365, 2012.
- [7] **حبیبیة et ب. عمرة**, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [8] **O. M. Lemine et E. Cheikh**, « Nouvelle approche de l'étude cinétique non-isotherme de pyrolyse et d'oxydation des schistes bitumineux d'origines Marocaines. », 2018.
- [9] **A. Louaer, S. Chaguetmi, A. Taibi, A. Layachi, et H. Satha**, « Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub>- 0.5 Ba (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction », *Phase Transitions*, vol. 93, n° 1, p. 116–133, 2020.
- [10] **E. Gil-González et al.**, « Crystallization kinetics of nanocrystalline materials by combined X-ray diffraction and differential scanning calorimetry experiments », *Crystal Growth & Design*, vol. 18, n° 5, p. 3107–3116, 2018.

- [11] **Y. Wang, H.-L. Kang, R. Wang, R.-G. Liu, et X.-M. Hao**, « Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, n° 26, p. 46409, 2018.
- [12] **E. B. Peixoto et al.**, « Study of the dynamic of crystallization of an amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 731, p. 1275–1279, 2018.
- [13] **F. Bai, Y. Sun, Y. Liu, Q. Li, et M. Guo**, « Thermal and kinetic characteristics of pyrolysis and combustion of three oil shales », *Energy Conversion and Management*, vol. 97, p. 374–381, 2015.
- [14] **M. V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, et F. Rubiera**, « Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion », *Bioresource technology*, vol. 101, n° 14, p. 5601–5608, 2010.
- [15] **M. J. Starink**, « The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods », *Thermochimica Acta*, vol. 404, n° 1-2, p. 163–176, 2003.
- [16] **S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli**, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochimica acta*, vol. 520, n° 1-2, p. 1–19, 2011.
- [17] **J. C. Qiao et J.-M. Pelletier**, « Crystallization kinetics in Cu<sub>46</sub>Zr<sub>45</sub>Al<sub>7</sub>Y<sub>2</sub> bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC) », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 357, n° 14, p. 2590–2594, 2011.
- [18] **S. Scudino, S. Venkataraman, et J. Eckert**, « Thermal stability, microstructure and crystallization kinetics of melt-spun Zr-Ti-Cu-Ni metallic glass », *Journal of alloys and compounds*, vol. 460, n° 1-2, p. 263–267, 2008.
- [19] **N. Gherras**, « Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés. », PhD Thesis, Saint-Etienne, EMSE, 2011.

# **Conclusion générale**

L'étude de la cinétique de cristallisation du matériau piézoélectrique :  $0,5 (\text{Ba}_{0,85} \text{Ca}_{0,15}) \text{TiO}_3 - 0,5 \text{Ba} (\text{Zr}_{0,1} \text{Ti}_{0,9}) \text{O}_3$ , dénoté BCZT ; synthétisé par une réaction à l'état solide pour la détermination des paramètres cinétiques ainsi que les caractérisations structurales et texturales évaluées par ATG-DSC, DRX et MEB, ont fait l'objet de ce travail. Les principaux résultats sont les suivants :

- L'analyse ATG-DSC des poudres BCZT montre une perte de poids globale de 15% et un pic exothermique sur la courbe DSC à une température de 910°C attribué à la cristallisation des BCZT.
- L'analyse structurale par DRX confirme la formation d'une structure pérovskite pure pour les échantillons calcinés à 1000°C.
- La taille des particules des poudres BCZT calcinées, a été appréciée par MEB, varie de 180 à 360 nm.
- La valeur du facteur pré-exponentiel, ( $A$ ), était de  $1,28 \times 10^{18} \text{min}^{-1}$
- La barrière énergétique de la réaction, ( $E_a$ ), calculée était de **395 KJ/mol**.
- Le mécanisme de cristallisation donné par le modèle de réaction cinétique  $f(\alpha)$  correspond bien au modèle Avrami-Erofeev A3.
- L'application du modèle de Johnson – Mehl – Avrami donne un indice de croissance de 0,5 et une valeur moyenne d'exposant d'Avrami de 2,5, indiquant une croissance des particules de BCZT par un mécanisme de diffusion contrôlé à vitesse de nucléation constante.