

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



MÉMOIRE DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

Elaboration et caractérisation de l'oxyde de zinc fritté
en présence d'ajouts

PRÉSENTÉ PAR

BERKOUK ALDJIA

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. AIT TAHAR Kamal

Mr. AZEM Saïd

Mr. HALEM Nacer

Mr. CHAOUCHI Ahcène

Professeur UMMTO

Professeur UMMTO

Professeur UMMTO

M C A UMMTO

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Année 2012-2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Elaboration et caractérisation des matériaux et modélisation (LEC2M) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le professeur AZEM Saïd de m'avoir proposé ce sujet et consenti tant d'efforts et de temps pour diriger ce travail de si près. Sa compétence, sa patience et son aide dans la rédaction de ce mémoire et l'interprétation des résultats ainsi j'ai pu profiter de ses connaissances et de ses conseils.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le professeur Ait TAHAR Kamal, enseignant au département de génie de construction de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Que Monsieur CHAOUCHI Ahcène, Maître de Conférences au département de chimie, trouve ici l'expression de mes chaleureux remerciements pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté et ses encouragements incessants. Sa présence dans le jury m'est un grand honneur.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur HALEM Nacer, enseignant au département de chimie pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Monsieur AMIROUCHE Saïf ingénieur physicien responsable du MEB d'avoir mis à notre disposition les moyens de caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Je remercie aussi mes collègues de promotion et du laboratoire de leurs encouragements et de leur sympathie.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ma famille, mon mari d'avoir été si patients tout au long du cursus.

A

Mes parents

Mes frères et sœurs

Mon mari

Mes beaux parents

Mes beaux frères et belles sœurs

Et A

Toute ma famille et tous mes amis (es)

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure I.1 Principales étapes de fabrication d'une céramique électronique

Figure I.2 Représentation schématiques des quatre types de polarisation

Figure II.1 Courbe de densification isotherme

Figure II.2 Distribution de matière vers les ponts

Figure II.3 Mécanisme d'évaporation – condensation

Figure II.4 Représentation schématique de la microstructure après réarrangement des particules

Figure II.5 Mouillabilité d'une surface solide par un liquide

Figure II.6 Différentes sources et chemins de diffusion au cours du frittage

Figure III.1 Emplacement des atomes dans ZnO

Figure III.2 Structure de ZnO, Position des atomes dans la maille élémentaire de ZnO

Figure III.3 Structure de ZnO

Figure III.4 Processus de fabrication des céramiques de ZnO

Figure III.5 Densité de ZnO fritté en fonction de la durée de frittage à de différentes températures

Figure III.6 Diagramme de phase du système ZnO- Bi₂O₃

Figure III.7 Diagramme de phase du système MgO-ZnO

Figure III.8 Variation des paramètres de treillis avec la température de frittage et la concentration croissante en MgO.

Figure IV.4.a Schéma du four à moufle.

Figure IV.4.b Schéma du four tubulaire.

Figure IV.5 Photographie du microscope électronique à balayage

Figure IV.6 Photographie de l'impédancemètre

Figure V.1 Diffractogramme de la poudre de ZnO en présence de Bi₂O₃.

Figure V.2 Micrographie MEB de la poudre de ZnO en présence de Bi₂O₃.

Figure V.3 Variation de la densité et du taux de porosité pendant le frittage

Figure V.4 Variation du retrait volumique en fonction de la température du frittage.

Figure V.5 Micrographies des mélanges ZnO+1%Bi₂O₃ frittés à de différentes températures
a) 900°C b) 1050°C c) 1100°C.

Figure V.6 Spectres d'analyses EDS-X de l'échantillon fritté à 1100°C

Figure V.7 Diffractogramme de l'échantillon fritté à 1100°C.

Figure V.8. Diffractogramme de la poudre de ZnO en présence de MgO.

Figure V.9 Micrographie MEB de la poudre de ZnO en présence de MgO

Figure V.10 Variation de la densité et du taux de porosité du fritté ZnO-MgO

Figure V.11 Variation du retrait volumique en fonction de la température du frittage.

Figure V.12 Micrographie MEB des échantillons ($\text{ZnO}+1\%\text{MgO}$) frittés à différentes températures :a) 1000°C b) 1100°C c) 1200°C

Figure V.13 Résultat EDS-X de l'échantillon fritté à 1200°C pendant 2h.

Figure V.14 Diffractogramme de l'échantillon fritté à 1200°C .

Figure V.15 Comparaison de la densification de ZnO en présence de Bi_2O_3 et MgO

Figure V.16 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C .

Figure V.17 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1100°C .

Figure V.18 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C .

Figure V.19 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1100°C .

Figure V.20 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C

Figure V.21 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1200°C

Figure V.24 Comparaison de la permittivité de ZnO en présence de MgO et Bi_2O_3

Figure V.23 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1200°C .

Figure V.22 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C .

Tableau I.1 Caractéristiques de quelques structures cristallines céramiques courantes

Tableau I.2 permittivités relatives de quelques isolants courants

Tableau III.1 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

Tableau III.2 Propriétés générales de ZnO

Tableau IV.1 Matières premières utilisées

Tableau V.1 Caractéristiques physiques du matériau fritté en fonction de la température

Tableau V.2 Résultats d'analyses des points A et B

Tableau V.3 Influence de la température de frittage sur les propriétés physico-chimiques des échantillons de ZnO frittés en présence de MgO.

Tableau V.4 Résultats d'analyses EDS-X de ZnO fritté en présence de MgO

Tableau V.5 Propriétés diélectriques de l'échantillon de ZnO en présence de Bi_2O_3

Tableau V.6 Propriétés diélectriques de l'échantillon ZnO-MgO fritté

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les céramiques

Introduction.....	3
I.1 Définition.....	3
I.2 Les céramiques.....	3
I.2.1 Structure cristalline des céramiques.....	4
I.2.2 Propriétés des céramiques.....	5
I.2.2.1 Propriétés mécaniques.....	5
I.2.2.2 Propriétés électriques.....	5
I.2.2.3 Propriétés thermiques.....	6
I.2.2.4 Propriétés chimiques.....	6
I.3 Types de matériaux céramiques.....	6
I.3.1 Céramiques traditionnelles (silico-alumineux).....	6
I.3.2 Céramiques techniques (associations métal-métalloïde).....	6
I.4 Technologie d'élaboration des céramiques électroniques.....	7
I.4.1 Matières premières.....	7
I.4.2 Préparation des matériaux.....	8
I.4.2.1 Voie solide : Chamottage ou calcination.....	8
I.4.2.2 Voie chimique en milieu humide (procédé sol-gel).....	9
I.4.3 Mise en forme.....	9
I.4.4 Frittage.....	10
I.4.5 Finitions.....	10
I.5 Les céramiques diélectriques.....	11
I.5.1 Les propriétés diélectrique des céramiques.....	11
I.5.1.1 permittivité relative.....	11
I.5.1.2 Les pertes diélectriques.....	13
I.5.1.3 Le coefficient de la température.....	13
I.5.1.4 La résistivité.....	13

Chapitre II : Frittage des céramiques

Introduction.....	14
II.1 Définition.....	14
II.2 Principaux types de frittage.....	15
II.2.1 Frittage en phase solide.....	15
II.2.1.1 Mécanismes de frittage en phase solide.....	16

II.2.2.Frittage en phase liquide.....	20
II.2.2.1 Mécanisme de frittage en phase liquide.....	21
II.2.3 Energie motrice du frittage.....	23
II.2.4 Mécanismes de transport de matière lors du frittage.....	24
II.2.5 Paramètres influant du frittage.....	26
II.2.5.a Le temps et la température.....	27
II.2.5.b La structure géométrique des particules de poudre.....	27
II.2.6 Microstructure en fin du frittage.....	27

Chapitre III La céramique à base de l'oxyde de zinc (ZnO)

Introduction.....	29
III.1 Généralités sur les céramiques à base de ZnO.....	29
III .1.1 Définition.....	29
III.1.2 Propriétés des céramiques à base de ZnO.....	30
III.1.2.1 Propriétés structurales.....	30
III.1.2.2 Propriétés électriques.....	32
III.1.2.3 Propriétés optiques.....	32
III.2.2.4 Propriétés chimiques et catalytiques.....	32
III.1.2.5 Propriétés physiques.....	33
III.1.2.6 Propriétés piézoélectrique.....	33
III.1.2.7 Propriétés physico-chimiques.....	33
III.1.2.8 Propriétés et applications apparentes de l'oxyde de zinc (ZnO).....	34
III.1.3. Application de l'oxyde de Zinc (ZnO).....	35
III.2 Elaboration des céramiques à base de ZnO.....	37
III .2.1 Compactage à froid.....	38
III.2.2 Frittage.....	38
III.3 Frittage de l'oxyde de Zinc.....	39
III.3.1 Frittage de l'oxyde de zinc pur.....	39
III.3.2 Frittage de l'oxyde de zinc en présence d'ajouts.....	40
III.3.2.1 Ajout d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3).....	41
III.3.2.2 Ajout d'oxyde de magnésium (MgO).....	42
III.3.2.3 Ajout d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3).....	43
III.3.3 Effets des ajouts sur la microstructure et les propriétés au cours du frittage.....	43
III.3.3.1 Oxyde de bismuth.....	43
III.3.3.2 Oxyde de Magnésium.....	43
II.3.3.3 Oxyde de bismuth, avec une quantité d'oxyde de titane.....	44
III.3.3.4 Oxyde de cuivre (CuO).....	44
III.3.3.5 Oxyde de cobalt.....	45

Deuxième partie : Techniques expérimentales

Chapitre VI Matières premières et techniques expérimentales

IV Techniques expérimentales.....	46
IV.1 Matières premières.....	46
IV.2 Techniques d'élaboration.....	47
IV.2.1 Mélange des poudres.....	47
IV.2.2 Compactage.....	47
IV.2.3 Traitement thermique de frittage.....	48
IV.2.3.1 Four de traitement thermique du frittage.....	48
IV.3 Techniques de caractérisation des frittés.....	51
IV.3.1 Calcul de la densité apparente.....	51
IV.3.2 Calcul de la densité relative.....	51
IV.3.2 Observation au microscope électronique à balayage (M E B).....	52
IV.3.2.1 Préparation des surfaces.....	52
IV.3.2.2 Microscope électronique à balayage.....	52
IV.3.3 Diffraction des rayons X (D R X).....	53
IV.3.4 Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques.....	54

Troisième partie : Résultats expérimentaux et Interprétations

Chapitre V Résultats expérimentaux

V Résultats expérimentaux.....	56
V.1 Elaboration et caractérisation des échantillons de ZnO en présence de Bi ₂ O ₃	56
V.1.1 Détermination de la température de frittage.....	57
V.1.2 Caractérisation microstructurale du fritté ZnO-Bi ₂ O ₃	59
V.1.2.1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	59
V.1.2.2 Caractérisation de l'échantillon ZnO-Bi ₂ O ₃ fritté à 1100°C.....	60
a. Analyse EDS-X.....	60
b. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon fritté à 1100°C.....	62
V.2 Elaboration et caractérisation des échantillons de ZnO en présence de MgO.....	62
V.2.1 Détermination de la température de frittage.....	63
V.2.2 Caractérisation microstructurale du fritté ZnO-MgO.....	65
V.2.2.1 Observation au microscope électronique à balayage.....	65
V.2.2.2 Caractérisation de l'échantillon ZnO-MgO fritté à 1200°C.....	66
a. Analyses EDS-X.....	66
b. analyse par diffraction des rayons X.....	68
V.3 Comparaison de la densification de ZnO en présence de MgO et Bi ₂ O ₃	69
V.4 Caractérisation diélectrique.....	71
V.4.1 Mesures diélectriques de l'échantillon de ZnO en présence de Bi ₂ O ₃	71
V.4.1.1 Permittivité diélectrique.....	73
V.4.1.2 Pertes diélectriques.....	75
V.4.2 Mesures diélectriques de l'échantillon de ZnO en présence de MgO.....	75
V.4.2.1 Permittivité diélectrique.....	75

V.4.2.2 Pertes diélectriques.....	76
V.5 Comparaison des résultats de mesure diélectrique.....	78
Bibliographie.....	79
Conclusion générale.....	82
Annexes.....	83

Introduction générale

Introduction

Le développement des matériaux céramiques est en plein essor. Actuellement l'une des problématiques principales est d'empêcher la détérioration des céramiques lors du frittage. Pour cela, nous cherchons à limiter la croissance des grains du matériau au moment de cette étape.

Il est donc nécessaire de bien comprendre les mécanismes se produisant durant cette phase de fabrication des céramiques à travers le phénomène du mouvement des grains, de la création de ponts entre les grains, ou encore le phénomène de la coalescence. Le frittage peut être suivi in situ dans un microscope électronique à balayage. Néanmoins il faut pouvoir réaliser des montées en température afin d'observer le frittage des céramiques telle que l'Oxyde de Zinc. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier le frittage de l'oxyde de zinc comme matériau de base car cette céramique présente une faible température de frittage par rapport à d'autres céramiques. En effet, l'oxyde de zinc se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparé aux autres matériaux.

L'objectif principal de ce travail était l'étude du frittage de l'oxyde de zinc en présence d'ajouts. Dans ce contexte nous avons préparé des échantillons à partir des poudres d'oxyde de zinc avec ajout d'oxyde de bismuth et d'autres échantillons avec ajout d'oxyde de magnésium, puis nous avons étudié leur frittage en suivant le changement des propriétés physico-chimiques avec la variation de la température de frittage. Les frittés ont été caractérisés par différentes méthodes en l'occurrence la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X. Des mesures de propriétés diélectriques ont été également menées sur les matériaux élaborés.

Ce mémoire comporte trois parties dont la première est consacrée à une synthèse bibliographique traitant les céramiques d'une manière générale et celles à base de ZnO et leurs frittages. La seconde partie est dédiée aux techniques expérimentales tandis que la troisième rassemble les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Après une introduction nous avons fait une synthèse sur les travaux récents se rapportant au sujet. Le premier chapitre décrit d'une manière générale les céramiques, leurs propriétés ainsi que leurs élaborations.

Le deuxième chapitre porte sur le frittage des céramiques ainsi que les mécanismes de frittage en phase solide et en présence d'une phase liquide.

Le troisième chapitre est consacré aux céramiques à base de ZnO, leurs propriétés, leurs élaborations par frittage.

Les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail sont décrites dans le chapitre IV.

Le chapitre V est consacré aux résultats expérimentaux obtenus après frittage de ZnO en présence de Bi₂O₃ et de MgO. Des mesures de densité et l'analyse par diffraction de rayons X ainsi que par microscopie électronique à balayage ont été effectuées. Ceci a menés à choisir la température optimale de frittage. Des mesures de permittivité diélectrique et des pertes diélectriques nous ont permis d'évaluer la composition et le traitement nécessaire afin de caractériser les matériaux du point de vue diélectrique.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Première partie
Synthèse bibliographique

Chapitre I
Généralités sur les céramiques

I Généralités sur les céramiques

Introduction

La céramique, du grec *keramicos* argile cuite, est le premier exemple de matériau artificiel, créé par l'homme pour répondre à ses besoins. Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme « céramique » signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère.

I.1 Définition

On regroupe sous l'appellation céramiques tous les matériaux de synthèse qui ne sont ni organiques (hors précurseurs carbonés et liants), ni métalliques (ce qui correspond à la meilleure définition des céramiques). Ces matériaux sont précisément des composés de métaux tels que l'aluminium ou de métalloïdes tels que le silicium, combinés à l'oxygène, l'azote ou le carbone pour former des oxydes, des nitrures ou des carbures. Ces cinq éléments sont les plus abondants et les plus répandus de l'écorce terrestre.

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de 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 (joins de grains).

I.2 Les céramiques

Les céramiques se caractérisent par la nature des liaisons chimiques entre les éléments qui constituent leur réseau cristallin qui sont généralement des liaisons fortes. Dans la majorité des céramiques oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , UO_2 , TiO_2 ,...) les liaisons sont du type ionique. Les cations métalliques cèdent leurs électrons aux anions d'oxygène. Il n'y a pas à priori d'électrons disponibles jusqu'à des températures élevées pour la conductibilité électronique. Il en découle des particularités remarquables généralement dues à ce type de liaison : température de fusion élevée, inertie chimique, barrière thermique, grande dureté accompagnée d'une grande fragilité.

On trouve une partie de ces caractéristiques dans les céramiques de type carbures, nitrures, borures et dans certains composés du carbone, les liaisons entre atomes sont fortes de type covalent, les électrons des constituants sont mis en commun afin d'assurer cette liaison. On

retrouve les principales caractéristiques telles que la température de fusion élevée, l'inertie chimique et en général, une grande dureté. Par contre, les caractéristiques d'isolation thermique et de non-conductibilité électrique peuvent être moins marquées (en particulier pour certains carbones) [1].

I.2.1 Structure cristalline des céramiques

Une céramique, comme un métal ; possède une structure à l'échelle atomique : soit cristalline ou amorphe. Ces structures sont souvent plus complexes que celle des métaux, les liaisons atomiques de ces matériaux varient beaucoup. Certaines sont strictement ioniques tandis que les autres sont totalement covalentes. On observe la présence de ces deux types de liaison iono-covalentes dans bon nombre de céramiques.

Le tableau I.1 offre un aperçu des caractéristiques propres aux structures cristallines de type chlorure de sodium, chlorure de césium, blende, fluorine, pérovskite y compris les rapports cations-anions ainsi que les nombres de coordination, et donne quelques exemples de composés pour ces structures.

Tableau I.1 Caractéristiques de quelques structures cristallines céramiques courantes [2]

Nom de la structure	Type de structure	Disposition des anions	Nombre de coordination		Exemples
			Cation	Anion	
Chlorure de sodium	AX	CFC	6	6	Nacala, MgO, Fe
Chlorure de césium	AX	Cubique simple	8	8	CsI
Blende (sphalérite)	AX	CFC	4	4	ZnS, SiC
Fluorine	AX ₂	Cubique simple	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Pérovskite	ABX ₃	CFC	12(A) 6(B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃

I.2.2 Propriétés des céramiques**I.2.2.1 Propriétés mécaniques**

Les objets en céramique possèdent généralement une grande résistance mécanique, une faible densité, une forte dureté et une résistance élevée à l'usure. Cependant, de petits défauts (notamment de petites fissures dues à un frittage incomplet dans la céramique) peuvent rendre ces matériaux fragiles. Les céramiques gardent leur solidité même à des températures très élevées, résistent aux chocs thermiques et ont une forte résistance au vieillissement et aux agressions climatiques ou chimiques. Elles ont généralement une faible conductivité thermique.

II.2.2.2 Propriétés électriques

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques, elles sont utilisées par exemple comme isolateurs pour circuits électriques à haute tension. Dans certaines conditions, comme à des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs. Les céramiques présentent un effet piézoélectrique (variation de dimensions d'un cristal provoquées par un champ électrique) exploité dans les oscillateurs à ultrasons, les capteurs du déplacement...etc.

I.2.2.3 Propriétés thermiques

De même qu'elles constituent généralement des isolants électriques, les céramiques sont le plus souvent des isolants thermiques dans lesquels l'énergie n'est pas transportée par les électrons comme dans le cas des métaux, mais par l'effet de vibration du réseau.

I.2.2.4 Propriétés chimiques

Les céramiques ont une tenue à la corrosion vis-à-vis de l'eau, des acides et des bases à température ambiante. La stabilité chimique des céramiques oxydes sous air est maximale par essence, même à haute température, elles sont déjà oxydées. Pour les céramiques non oxydes, les carbures sont plus stables que les nitrures [2].

I.3 Types de matériaux céramiques

On peut distinguer deux types de matériaux céramiques :

I.3.1 Céramiques traditionnelles (silico-alumineux)

Elles sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine), elles sont utilisées dans les réfractaires, sanitaires, tuiles et briques ...etc.

I.3.2 Céramiques techniques (associations métal-métalloïde)

Obtenues généralement par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux) ou électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Les céramiques techniques sont apparues car les céramistes, sont sollicités pour développer de nouveaux matériaux fiables, très performants et utilisables dans de nouvelles technologies.

Ces matériaux céramiques associent les liaisons covalentes et ioniques. Ce sont des solides iono-covalent mais qui peuvent avoir parfois un caractère métallique. Du point de vue de leur composition chimique, ces composés sont les associations métal-métalloïde. Il convient de faire la différence entre un métal et un composé métallique qui peut être une céramique.

Ces céramiques sont utilisées dans le cycle des combustibles nucléaires, céramiques à applications thermomécaniques ou céramiques à applications électroniques [3].

I.4 Technologie d'élaboration des céramiques électroniques

L'électronique est l'une des branches utilisant principalement les céramiques qui sont en général des isolants électriques. Les électrons de valence liés aux atomes peuvent se déplacer sous l'effet d'un fort champ électrique. Cependant, comme dans le cas des semi-conducteurs, des impuretés peuvent fournir des charges électriques (électrons ou trou). Certains ions peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique à cause de la présence de défaut de structure, puisque le nombre de défaut augmente avec la température la conductibilité électrique augmente elle aussi. Pour une utilisation en électronique ou en électrotechnique, les principales propriétés électriques à considérer sont : la conductibilité électrique, la rigidité diélectrique, la permittivité électrique et le facteur de dissipation. Les diverses utilisations des céramiques dans les industries électrotechniques et électroniques sont : isolateurs, diélectriques, matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques [4].

I.4.1 Matières premières

Le matériau pris en considération, au départ, est une poudre dont sa répartition granulométrique et sa surface spécifique peuvent être décrites, cette poudre est formée de grains caractérisés par leur forme, leur nature, leur densité de défauts cristallins, leurs propriétés de surface. Le cycle de préparation des poudres pour céramiques électroniques consiste à mélanger des matières premières qui sont généralement pulvérulentes, puis à les calciner (chamotter) afin de former les phases recherchées à l'état solide. Les principales

étapes de fabrication d'une céramique électronique peuvent être décrites par l'organigramme de la figure 1.

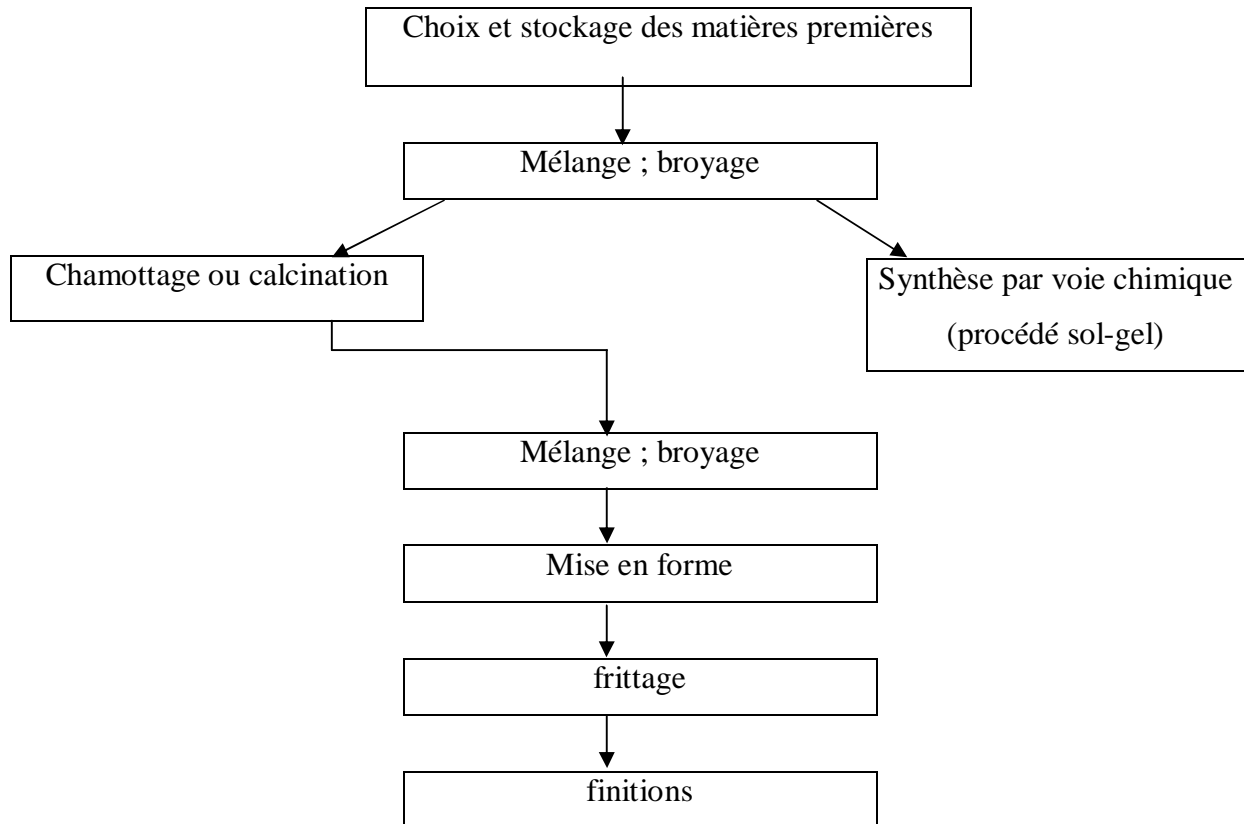


Figure I.1. Principales étapes de fabrication d'une céramique électronique

I.4.2 Préparation des matériaux

I.4.2.1 Voie solide : chamottage ou calcination

a. Broyage

C'est un mélange de poudres en vue de la réaction à l'état solide afin de broyer les matières premières, mais surtout de mélanger les divers constituants : matériaux de base, chamottes, liants organiques, et divers ajouts.

L'industrie des céramiques pour l'électronique utilise des matériaux dont les grains peuvent avoir un diamètre inférieur au micromètre. De telles particules tendent à s'agglomérer, en particulier suite à la présence de charges de surface. Il faut donc arriver à détruire ces agglomérats par une action mécanique et les empêcher ensuite de se reformer par l'utilisation d'ajouts.

b. Chamottage ou calcination

Cette opération consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, qui peut-être sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir, et former la phase cristalline recherchée. Elle a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on peut maîtriser la nature cristalline et la réactivité, ce matériau étant ensuite l'élément constitutif principal ou unique de la céramique[4].

I.4.2.2 Voie chimique en milieu humide (procédé sol-gel)

Le procédé chimique sol-gel qui permet de préparer des poudres homogènes a été proposé par Roy dès la fin des années 1950. L'industrie de la céramique ne s'intéressait à cette technologie qu'à la fin des années 1960, avec le développement des céramiques pour l'électronique. Avant, seules les propriétés isolantes de ces matériaux étaient exploitées : des porcelaines, des verres frittés ou l'alumine par exemple sont utilisés comme isolateurs, des composés à base d'oxyde de titane comme diélectriques de condensateurs. La découverte de nouveaux matériaux inorganiques présentant des propriétés électriques remarquables (ferroélectricité, piézoélectricité, superconductivité ionique ou supraconductivité par exemple) a contribué au développement des méthodes « sol-gel ». Cependant, ce procédé n'est pas utilisé seulement pour l'élaboration de matériaux céramiques frittés. Suivant les conditions opératoires et la nature des précurseurs utilisés, il permet aussi la réalisation de films, de gels, de verres monolithiques, de poudres, de fibres, de matériaux composites ou de membranes poreuses. Toutefois, les nombreux avantages du procédé sol-gel (poudre fine, réactivité, homogénéité...) ne peuvent pas cependant faire oublier son coût élevé, lié à l'utilisation de précurseurs spécifiques.

La synthèse par voie sol-gel est basée sur la transition d'une suspension colloïdale (le sol en un gel). Pour les céramiques dites « fines », il est en revanche élaboré à partir d'une solution de précurseurs minéraux ou organiques. Dans le cas d'utilisation de sels minéraux ou d'acide, le sol est obtenu par formation d'oxydes ou d'hydroxydes de dimension colloïdale à partir de réactions d'hydrolyse/précipitation. Ces processus sont complexes puisqu'ils peuvent impliquer à la fois l'anion et le cation des sels organométalliques[5].

I.4.3 Mise en forme

En raison de leurs propriétés ce processus sert à consolider les poudres, au cours de cette opération on obtient la céramique crue qui est constituée de grains de matériaux placés les uns à côté des autres et maintenus par un liant organique en un agglomérat de microstructure parfaitement définie, la plus dense et la plus homogène possible, afin d'en maîtriser au mieux l'évolution de la microstructure lors du frittage.

Le choix de la méthode de mise en forme dépend essentiellement de la structure géométrique du composant à réaliser et de l'état (sec ou humide) du matériau. Il existe plusieurs techniques de façonnage : pressage, extrusion, injection, coulage...

Pressage : permettant d'obtenir des disques de quelques millimètres de diamètre dans le cas, par exemple, des condensateurs disques, des varistances, des thermistances...

Pressage : permettant d'obtenir des céramiques aux formes très compliquées, comme dans le cas des ferrites doux, ou des cylindres de dimensions importantes, comme dans le cas de varistances pour hautes tensions.

Coulage : sous pression dans un moule poreux, comme dans le cas des ferrites durs.

Extrusion : comme dans le cas par exemple de plaques relativement peu épaisses (substrats pour circuits hybrides par exemple).

I.4 .4 Frittage

Le frittage est un processus de traitement thermique qui s'effectue à une température proche mais en dessous de la température de fusion. Il dépend essentiellement du cycle thermique (vitesse de montée et durée du palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau.

On distingue trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier de frittage :

- Ø Réarrangement et collage des particules, quelque fois favorisée par la présence d'une phase liquide.
- Ø Densification et élimination des porosités intergranulaires.
- Ø Grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

Le frittage permet d'optimiser les propriétés physiques du matériau : résistance mécanique, forte constante diélectrique, coefficients piézoélectriques importants, etc....[6].

I.4.5 Finition

Le produit issu du frittage n'est qu'exceptionnellement utilisable tel quel. Il doit subir encore nombre de transformations spécifiques à chaque cas, lui permettant de devenir un composant prêt à l'utilisation. Ces opérations peuvent consister en des usinages par rectification pour maîtriser des états de surface et des épaisseurs, en des poses d'électrodes par trempage, peinture ou sérigraphie suivie de cuisson ou en des enrobages par des résines. Enfin, les composants terminés sont emballés selon une technologie imposée par la manière dont ils seront mis en œuvre [4].

I.5 Les céramiques diélectriques

Une céramique diélectrique est un matériau qui s'oppose au passage du courant électrique. Celui-ci est caractérisé par une résistivité (ρ) très élevée supérieure à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Par conséquent, les céramiques diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre (d'où leur propriété d'isolant électrique). cette aptitude d'accepter une faible délocalisation des charges permet de définir la polarisation, ainsi sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire apparaît.

I.5.1 Les propriétés diélectriques des céramiques

Les paramètres susceptibles de caractériser les céramiques diélectriques sont : la permittivité relative (ϵ_r), le coefficient de température (τ_ϵ), les pertes diélectriques ($\text{Tan}\delta$) et la résistivité (ρ).

I.5.1.1 La permittivité relative

La permittivité relative appelée aussi constante diélectrique, notée ϵ_r , est une propriété essentielle du matériau. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence. La permittivité est liée aux phénomènes de polarisation du diélectrique. Dans une céramique diélectrique, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charge de la matière en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Cela se traduit par l'apparition dans tout le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation.

D'un point de vue microscopique, la polarisation vient de différents effets physiques :

- la polarisation électronique, toujours présente, est due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique des atomes, dans le domaine optique la constante diélectrique provient de la polarisation électronique.
- la polarisation atomique (ionique) : elle est due aux déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre .lorsque un cristal ionique est soumis à un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverses, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres.
- la polarisation d'orientation : elle existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux.
- La polarisation interfaciale ou dite charges d'espaces : elle est souvent proportionnelle au champ électrique E qui l'a créée (ce cas est dit linéaire)

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

Avec ϵ_0 la constante diélectrique et χ la susceptibilité électrique du matériau,

La figure I.1 représente les quatre types de polarisation

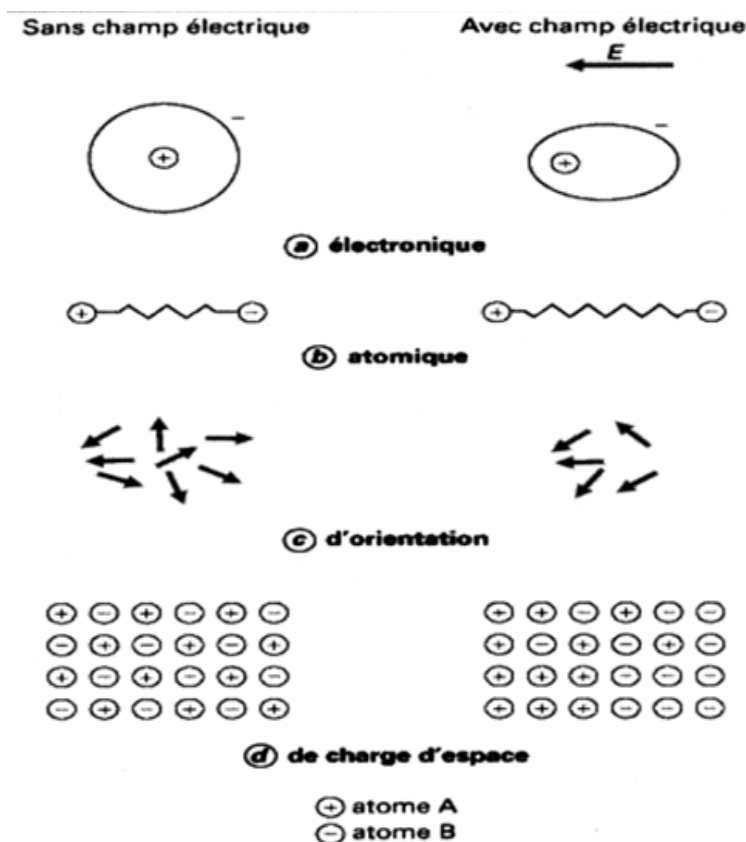


Figure I.2 représentation schématiques des quatre types de polarisation

Dans le cas de condensateurs cylindriques de faible épaisseur, la valeur de la constante diélectrique est donnée par la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{e}$$

Où C est la capacité du condensateur, ϵ la permittivité, S la surface des électrodes et e l'épaisseur du diélectrique. Cette relation est utilisée pour estimer la constante diélectrique des matériaux par la mesure de la capacité.

Le tableau donne quelques permittivités relatives pour des isolants courants [7]

Tableau I.2 permittivités relatives de quelques isolants courants

Isolants	Permittivité relative
vide	1
Céramique type I	15 à 400
Céramique type II	1000 à 25000
Céramiques type III	20000 à 100000

- **phénomène de polarisation d'électrode**

Lorsqu'une couche de forte impédance apparaît entre l'électrode et le diélectrique. Elle peut être due à l'accumulation de charges qui ont migré dans l'échantillon ou à un mauvais contact entre le diélectrique et l'électrode. Cela a pour effet une forte augmentation de la capacité mesurée en basse fréquence (phénomène de polarisation d'électrode en basse fréquence) [8].

I.5.1.2 Les pertes diélectriques

On définit les pertes diélectriques comme étant le rapport de l'énergie dissipée à l'énergie maximum stockée d'après KITTEL [9] par :

$$\text{tang}(\delta) = \frac{W_{\text{perdue}}}{W_{\text{stockée}}} = \frac{e^2}{\epsilon \tau}$$

La variation de $\text{tang}(\delta)$ est quasi linéaire avec la fréquence dans le domaine micro onde.

I.5.1.3 Le coefficient de la température [7]

Le coefficient de la température présente la variation de la permittivité en fonction de la température ; qui est donné par la relation

$$\tau_{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT}$$

I.5.1.4 La résistivité

La résistivité d'isolement présente le caractère isolant d'un diélectrique sous champ électrique statique. Cette grandeur rend compte d'imperfection des matériaux diélectriques qui présente une certaine conductivité ionique et électronique.

La résistivité électrique (ρ) est déduite directement de la valeur de la résistance R par la relation :

$$R = \rho \cdot \frac{e}{S}$$

Où e représente l'épaisseur du diélectrique et S la surface des électrodes.

Chapitre II
Frittage des céramiques

II. Frittage des céramiques

Introduction

Le frittage n'est pas spécifique de la métallurgie des poudres, il est utilisé depuis des temps immémoriaux par les céramistes qui ont largement précédé les métallurgistes. Cependant, ce qui n'était que techniques ancestrales purement empiriques s'est transformé en une discipline scientifique dans les années 1930, dès qu'on a commencé à comprendre les phénomènes observés. Cette compréhension est d'autant plus nécessaire que les techniques relevant de la métallurgie des poudres présentent un grand intérêt pour certaines fabrications industrielles telles que la préparation de céramiques et de métaux réfractaires, de pièces mécaniques structurales, de coussinets, de filtres, de barrières de diffusion, de combustibles nucléaires.

II.1 Définition

Le frittage peut être décrit comme étant : la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. Ce phénomène est généralement accompagné par :

- la diminution des dimensions initiales (retrait) de la pièce traitée et augmentation de sa masse volumique.
- la croissance des liaisons entre particules donc augmentation de la rigidité du matériau.
- la réduction de l'énergie globale du système provoqué par le grossissement des grains.
- l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des pièces produites.

Notons que la température de frittage doit être toujours inférieure à celle de fusion du matériau mais suffisamment élevée pour permettre la consolidation de ce dernier. Même s'il y a fusion de l'un des constituants on appelle le frittage dans ce cas frittage en phase liquide.

Pour que le frittage ait lieu, certains critères doivent se réaliser, citons :

- La présence d'un mécanisme de transport de matière.
- La présence d'une source d'énergie pour activer et soutenir le transport de matière.

Le mécanisme de diffusion ainsi que le flux visqueux sont les deux mécanismes les plus importants pour l'étude du phénomène de transport. On peut considérer aussi que le traitement thermique est la source d'énergie primaire pour le transport de matière ainsi que la présence d'un gradient due au contact particule-particule et la tension superficielle.

II.2.Principaux types de frittage

II.2.1 Frittage en phase solide

Au cours de ce phénomène, tous les constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants au sein du matériau est assuré par la diffusion. Deux grandes catégories sont alors différenciées, selon que le transport de masse s'effectue à partir de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique).

Les étapes de frittage sont données sur une courbe de densification isotherme représentant l'évolution de la densité relative du comprimé en fonction du temps (Figure 1).

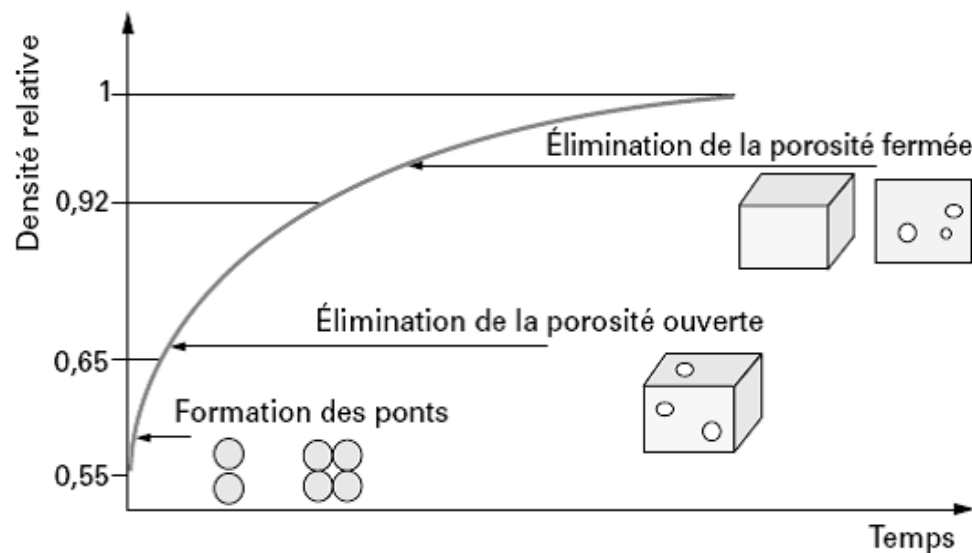


Figure II.1 Courbe de densification isotherme[11]

- La première étape se caractérise par formation de ponts (ou cous) ou des soudures entre les particules qui croient rapidement, comme on observe une distribution de matière vers les ponts. La densité relative est d'environ 65 %.

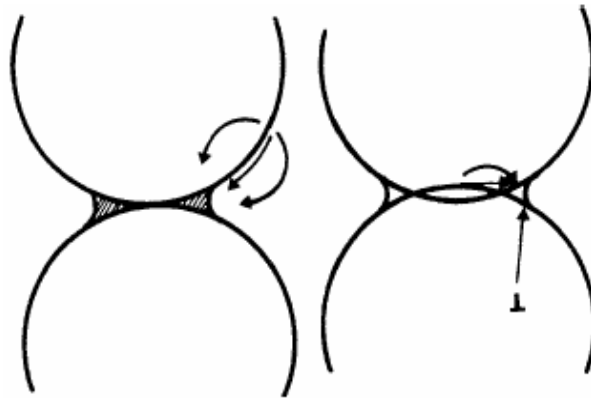


Figure II.2 Distribution de matière vers les ponts

- Pendant la seconde étape, la densification se poursuit et devient de plus en plus importante, elle se fait essentiellement par diffusion aux joints de grains et par diffusion volumique. Les pores ouverts se scindent en plusieurs pores fermés ; élimination de la porosité ouverte entraînant ainsi une modification importante de la topologie de la porosité du fritté et un changement continu dans la microstructure. Les pores situés aux joints de grains rétrécissent et s'éliminent beaucoup plus facilement que ceux situés à l'intérieur des grains. Il y'aura vers la fin un grossissement des grains. La densité relative varie de 70 à 90%.
- La dernière étape est plus lente comparée aux deux précédentes. Les pores qui auparavant étaient cylindriques deviennent progressivement sphériques. L'apparition de plus en plus importante de pores isolés et sphériques le long des joints de grains ainsi que l'élimination progressive de la porosité fermée caractérisent cette étape. La densité relative est en général supérieur à 90% [12].

II.2.1.1 Mécanismes de frittage en phase solide

Les mécanismes qu'on citera ont été proposés sur des modèles simples, formés de sphères de même rayon (r). Au départ, le contact entre les deux sphères voisines n'est qu'un col ou pont, ce dernier accroîtra tout le long du frittage, sous l'influence des paramètres temps et température. Les cols peuvent se construire avec ou sans retrait. Les mécanismes de frittage, nous permettent de suivre les variations du rapport (x/r) appelé (avancement).

a. Mécanisme sans retrait

Dans ce mode, la matière diffusée provient uniquement des parties convexes voisines des pores. Ainsi, on observe les grossissements des ponts de raccordement avec augmentation

de leurs rayons sans rapprochement des particules de la poudre et sans changement des dimensions du compact. Les pores gardent leurs volumes et tendent vers une forme sphérique.

a.1 Mécanisme d'évaporation-condensation

On considère que les particules de poudre au début du frittage sont de forme sphérique de même rayon (r) liées par un cou de diamètre $2x$, de rayons de courbures $+x$ et $-\rho$. A la surface de la sphère et loin du cou, existe un excès de pression de vapeur ΔP_1 différente de celle de P_0 considérée au voisinage d'une surface plane. D'après la formule de Kelvin[13]:

Au voisinage de la surface plane

$$\Delta P_1 = \frac{2g\Omega m_0}{RT} P_0 > 0 \quad (\text{II.1})$$

Où Ωm_0 est le volume équivalent d'une mole du solide

Au voisinage du cou, la pression de vapeur ΔP_2 est différente de P_0 avec

$$\Delta P_2 = \frac{g\Omega m_0 P_0}{RT} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r} \right) \approx -\frac{g\Omega m_0 P_0}{RT} \left(\frac{1}{r} \right) < 0 \quad \text{car } r \ll x \quad (\text{II.2})$$

La différence ΔP_2 est largement importante. Il ya transfert de matière par phase gazeuse, Le transport d'atomes se fait par évaporation depuis la surface sphérique et condensation sur la surface du cou qui s'accroît de x en fonction du temps (t). Selon Kuczynski [14-15] la relation qui régit ce transfert est :

$$\frac{x^3}{r} = \frac{3pP_0 g\Omega m_0}{dRT} \left(\frac{M}{2pRT} \right)^{1/2} t \quad (\text{II.3})$$

Où

δ : la masse volumique du solide

M : sa masse molaire.

En simplifiant, la relation précédente devient

$$\frac{x}{r} = Br^{-2/3} t^{1/3} \quad (\text{II.4})$$

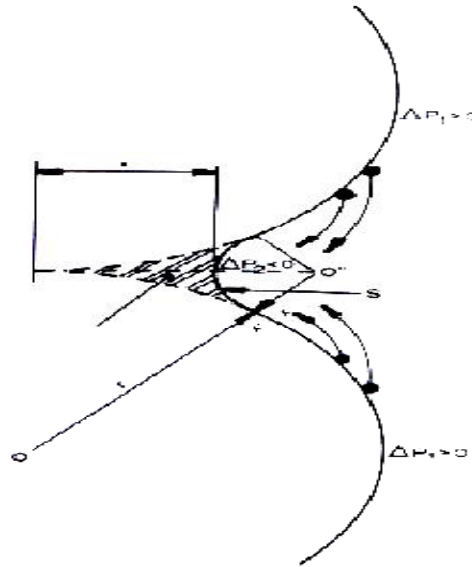


Figure II.3 : Mécanisme d'évaporation – condensation

a.2 Mécanisme de diffusion en surface

Sachant que la concentration des lacunes au voisinage des cous est nettement importante que celle au voisinage des surfaces courbes, Ce mécanisme repose sur le fait que les lacunes excédentaires au voisinage des cous diffusent superficiellement vers les surfaces courbes des sphères. Soit n_0 la concentration en lacunes à la surface des particules $n_0 + \Delta n_0$ celle au voisinage du cou :

$$\frac{\Delta n_0}{n_0} = -\frac{g\Omega m_0}{2RT\rho} \quad (\text{II.5})$$

Avec ρ négatif (rayon de courbure du cou), la différence de concentration de lacunes entre le cou et la surface, entraîne la diffusion superficielle depuis le cou vers la surface avec un coefficient de diffusion D_0 c'est-à-dire que les atomes de matériaux diffusent en sens inverse vers le cou avec le même coefficient de diffusion D_0 et en conséquence le cou s'accroît. On considère D_1 le coefficient d'autodiffusion normal des atomes, la relation générale de ce transfert s'écrit :

$$x^7 = \frac{14D_1\Omega m_0\gamma\delta_s r^3 t}{RT} \quad (\text{II.6})$$

Avec $d_s = 3$ à 4 \AA

Avec simplification :

$$\frac{x}{r} = Ar^{-4/7} t^{1/7} \quad (\text{II.7})$$

Toutefois d'autres calculs partant sur d'autres hypothèses aboutissent à des exposants différents [13]. Il est à noter que la diffusion des atomes et des lacunes cède aux concentrations imposées par l'équilibre thermique ; les atomes qui migrent pour combler les lacunes dans les cous (leur destination) créent des lacunes dans les surfaces des particules (départ).

b. Mécanisme avec retrait

Ce mode est caractérisé par le changement dans les dimensions du compacté engendré par le rapprochement des particules. Ainsi le grossissement des zones de contact induit l'élimination de la porosité, ce qui explique le retrait volumique du compact. Parmi ces mécanismes, on cite:

b.1 Mécanisme de diffusion en volume

Ce mécanisme est basé sur le même principe que la diffusion en surface à savoir l'existence d'un gradient de lacunes entre le cou et les surfaces des sphères. Cette fois la diffusion se produit à l'intérieur du grain avec le rapprochement des deux particules, en prenant comme point de départ la relation $(\frac{\Delta n_0}{n_0} = -\frac{g\Omega m_0}{2RT r})$

Avec approximation on aboutit à la relation II.8 :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta l}{l} = \frac{3x^2}{2r^2} \quad (\text{II.8})$$

Qui permet d'écrire :

$$\frac{x^6}{r^2} = \frac{48D_1\Omega m_0 g b t}{RT} \quad (\text{II.9})$$

Avec b : l'épaisseur du cou à l'état initial

D_1 : coefficient de diffusion des lacunes en volume et : temps de frittage

Avec approximation de la relation précédente nous aboutirons à la formule générale suivante:

$$\frac{x}{r} \approx Cr^{-2/5}t^{1/6} \quad (\text{II.10})$$

Où C est une caractéristique liée à la poudre et à la température de frittage. Le retrait linéaire $\Delta l/l$ pendant le temps t peut s'écrire donc :

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{x^2}{2r^2} \approx C' \frac{t^{1/3}}{r^{1/3}} \quad (\text{II.11})$$

b.2 Mécanisme d'écoulement visqueux

Si l'on considère deux particules comprimées entre deux pistons, le frittage s'effectuera par fluage visqueux des zones comprimées (surface de contact des grains) vers les surfaces des ponts. Il y aura diffusion des lacunes vers le centre et l'enrichissement du col en atomes. Les joints vont céder des atomes et les centres de grains se rapprochent. Ce mode de transfert est important lors du début du frittage.

La relation de Frenkel [10], nous donne l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps

$$\left(\frac{x^2}{r} \right) = \frac{3g}{2h} t \quad (\text{II.12})$$

Dans cette expression η est le coefficient de viscosité du matériau considéré à la température du frittage.

II.2.2 Frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [14]. Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur ou grâce à l'introduction d'un ajout. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritter (par exemple : formation d'un eutectique).

Les étapes du frittage en phase liquide sont résumées comme suit :

- La première étape est le réarrangement des particules : Ce phénomène est lié à l'apparition de la phase liquide qui joue le rôle de lubrifiant, permet le glissement des particules les unes sur les autres sous l'effet des différentes contraintes existant au sein de l'empilement [14].

La cinétique de densification pendant l'étape de réarrangement est donnée par la loi empirique de Kingery [14].

$$\frac{\Delta v}{v} = k \cdot t^{(1+y)} \text{ Avec } y \text{ un nombre positif } < 1 \quad (\text{II.13})$$

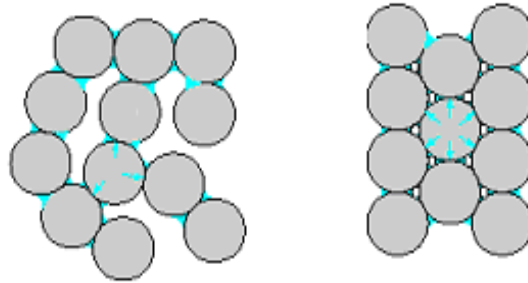


Figure II. 4 Représentation schématique de la microstructure après réarrangement des particules

- Lorsque le réarrangement des particules solides est terminé, ces dernières arrivent à être localement en contact les unes avec les autres, le liquide créant au voisinage des points de contact des « veines » liquides capables d'engendrer une pression capillaire. Cette pression a pour conséquence d'augmenter la solubilité du solide aux points de contact. Cette dissolution est complétée par une précipitation en des zones plus éloignées : c'est le mécanisme de **dissolution-précipitation**.
- On observe parfois un dernier stade, appelé **coalescence**, qui correspond à la soudure de particules solide indépendamment du liquide, et à la croissance des grains (grossissement des grains).

II.2.2.2 Mécanisme de frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide implique la présence d'une quantité de liquide dans le système traité. L'écoulement du liquide et sa répartition dans la phase solide est conditionné par les tensions de surface et interfaciales, la mouillabilité du solide par le liquide, les phénomènes de capillarités et l'angle dièdre formé par particules solides.

a. La mouillabilité

Le phénomène de mouillabilité s'explique généralement sur un modèle simple, constitué par une goutte de liquide déposé sur une surface solide plane, l'ensemble étant situé dans le vide.

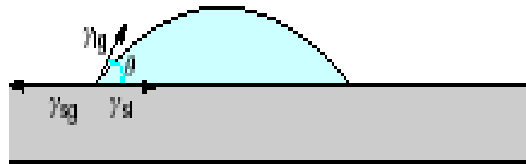


Figure II.5 Mouillabilité d'une surface solide par un liquide

La condition d'équilibre du système à trois phases est :

$$g_{sv} = g_{sl} + g_{lv} \cos q \quad (\text{II.14})$$

Avec :

γ_{sv} : énergie de surface du solide dans le vide.

γ_{sl} : énergie de surface du liquide au contact avec le solide.

γ_{lv} : énergie de surface du liquide dans le vide

θ : Angle de contact qui caractérise la mouillabilité.

On dit que :

Si : $q < 90^\circ$: La mouillabilité est bonne

$q > 90^\circ$: La mouillabilité est mauvaise

De l'équation(II.14) nous tirons :

$$\cos q = \frac{g_{sv} - g_{sl}}{g_{lv}}$$

La valeur de l'angle q , dépend des énergies de surface du liquide et du solide, et de l'énergie interfaciale.

c. Phénomènes de capillarités

L'agglomération des particules laissant entre elles des pores de très petites dimensions (quelques microns), communiquant entre eux, forme un système capillaire. La phase liquide formée lors du frittage, sera aspirée à travers les pores sous l'action des forces capillaires :

- Ø S'il y a attraction entre les particules, ces dernières se rapprochent jusqu'à ce que la force capillaire soit équilibrée par les forces de compression des particules. La distance entre particules décroît, entraînant une densification par rapprochement. Au cours de ce processus, les pores liquides peuvent se casser, ce qui entraîne des réorganisations des pores liquides et une densification par réarrangement.
- Ø S'il y a répulsion, le contraire va se produire, un gonflement de l'échantillon va être observé. Ce mode de frittage est réservé pour l'élaboration des matériaux dont la porosité est souhaitée.

II.2.3 Energie motrice du frittage

Pour qu'on puisse faire évoluer un système, il faut nécessairement lui fournir de l'énergie. Cette énergie sert à activer le transport d'atomes ou d'ions par diffusion qui aboutit à une diminution de l'enthalpie. En d'autres termes, cette énergie est un moteur des mécanismes de frittage. Les principaux types d'énergies motrices sont :

- Ø Energie de surface ;
- Ø Energie liée à l'existence d'un gradient de défauts physiques;
- Ø Energie liée à l'existence d'un gradient de contraintes[15]

a. Energie de surface

Considérons une poudre ou un comprimé ayant une surface spécifique S_p . Cette poudre possède une énergie de surface maximale W et son état est dit instable, cette énergie qui mesure la force motrice du frittage se réduit alors progressivement pendant le frittage, grâce à la réduction de la surface libre associée de la poudre. En effet, la progression du frittage par l'élimination de la porosité, réduit considérablement la surface du système (et donc son énergie de surface), et le matériau fritté ainsi obtenu est dit alors dans un état énergétique plus stable. L'équation (II.15) permet de donner l'énergie de surface par gramme de poudre[16].

$$W = \gamma \cdot S \quad (\text{II.15})$$

Où : γ est la tension superficielle.

On distingue trois types d'interfaces selon la nature de la phase en contact : interface solide-vapeur et solide-solide dont l'énergie est beaucoup plus faible que celle des interfaces solide-

vapeur. Ceci explique la tendance des systèmes à diminuer leurs interfaces solide-vapeur au profit des joints de grains, c'est la tendance du frittage[15].

b. Energie liée à l'existence d'un gradient de défaut physique

Au point de contact inter-particule, la concentration en lacunes change, soit en excès, soit en défaut selon la courbure de la surface concave (pores) ou convexe (particules). L'établissement d'un gradient de concentration en lacunes entre ses deux surfaces constitue une énergie motrice qui provoque la diffusion des lacunes depuis les pores (considérés comme des sources à lacunes) vers l'intérieur des particules (considérés comme des siphons à lacunes). Ce mouvement de lacunes est suivi par une diffusion inverse d'atomes depuis ces mêmes particules vers les pores qui se remplissent ainsi en matière jusqu'à leur fermeture[15]. L'équation (II.16) donne la concentration de lacunes C_0 d'un solide monocristallin en tout point.

$$C_0 = \frac{n}{N} \approx \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \text{ (II.16)}$$

Avec :

n : Nombre de lacunes.

N : Nombre de sites du réseau.

E_F : Energie de formation d'une lacune.

k : Constante de Boltzman.

T : Température du système en (K).

c. Energie liée à l'existence d'un gradient de contrainte

Il est établi que la pression de vapeur au niveau d'une surface concave est inférieure à la pression de vapeur d'équilibre, alors que celle au niveau d'une surface convexe est supérieure.

Le gradient de contrainte établi entre la surface concave et la surface convexe est susceptible de créer un transfert de matière par évaporation condensation, ce qui aura tendance à accroître la surface du cou et fermer la porosité [15].

II.2.4 Mécanismes de transport de matière lors du frittage

Sous l'action des gradients de contraintes et des concentrations de lacunes, la matière a tendance à converger vers la surface du cou (pont) qui est source de lacunes. La source de matière peut être soit le joint inter-particule, soit la surface des particules loin de la surface des ponts, ou alors les mailles cristallines. Les mécanismes de frittage se distinguent par les

sources et les chemins de transfert de la matière. Pour une même source de matière, différents chemins pourront être établis (Figure 5)

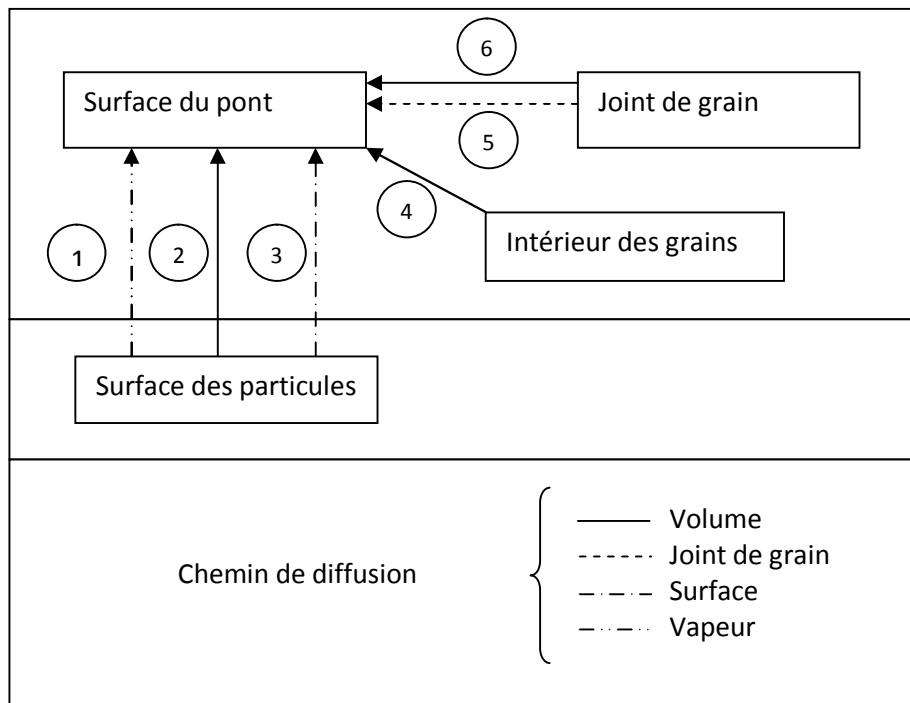


Figure II.6 Différentes sources et chemins de diffusion au cours du frittage[14].

(1) Processus d'évaporation-condensation, (2) diffusion en volume, (3) diffusion superficielle, (4) déformations plastiques du matériau, (5) diffusion aux joints de grains, (6) diffusion de type Nabarron-Herring.

- A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse. Ce processus correspond au mécanisme d'évaporation – condensation (chemin 1). L'énergie motrice est due au fait qu'il y ait un excès de pression loin de la zone de raccordement et un défaut de pression au voisinage de cette zone. Un transfert de matière s'établira alors par la phase gazeuse, depuis la surface libre des particules vers la surface externe du cou afin de diminuer l'énergie libre du système.
- La matière peut encore passer depuis la surface des particules loin des cous, par l'intérieur des grains. Ce processus correspond au mécanisme de diffusion en volume (chemin 2). L'énergie motrice provient du fait qu'il y ait un excès de lacunes au voisinage de la surface des ponts de raccordement et un défaut au voisinage de la surface de particules, loin de ces ponts. La source de matière est la surface externe des particules loin des ponts.

- La matière passe de la couche superficielle du matériau vers la surface latérale du cou. Ce processus correspond à la diffusion lacunaire à partir du pont (chemin 3). L'énergie motrice provient de l'excès de lacunes au niveau du pont alors qu'il y a un défaut au niveau de la surface des particules. Afin de minimiser l'énergie libre du système, un transfert de lacunes excédentaires s'établira depuis le pont de raccordement.
- vers la surface voisine des particules, suivies d'un mouvement inverse d'atomes depuis ces surfaces vers le cou, ici le chemin de diffusion est la surface des particules.
- A partir du centre de joint inter – particules (l'interface établie entre les particules), la matière peut passer à travers ce joint vers la surface externe du pont de raccordement. On parle donc de mécanisme de diffusion inter – granulaire (chemin 4). L'énergie motrice est due à l'écart dans la concentration en lacunes des surfaces voisines au pont de raccordement par rapport au joint inter – particules. Par conséquent un flux de lacunes s'établira entre les joints – particules et les surfaces externes des ponts, suivit toujours d'un mouvement opposé d'atomes vers les ponts.
- Sous l'effet des mêmes forces motrices responsables du mécanisme de diffusion inter – granulaires, la matière passe depuis l'intérieur du joint inter – particules vers la surface externe du pont, mais cette fois le chemin est le volume des particules. On parle donc de mécanisme de diffusion en volume de type Nabarron – Herring (chemin 5).
- Il est possible également que la matière diffuse depuis les dislocations contenues dans les joints de grains vers la surface du pont, mettant en jeu des déformations pastiques du matériau. Le chemin de diffusion est le volume des particules (chemin 6).

II.2.5 Paramètres influant du frittage [17]

Le procédé de frittage est régi par les paramètres suivants :

a. Le temps et la température

Plus la température est haute, plus court est le temps de frittage nécessaire pour atteindre le degré désiré de liaison entre les particules de la poudre comprimée. Ceci constitue un dilemme car du point de vue de l'efficacité en production, un temps de frittage plus court serait préférable mais cela implique de hautes températures de frittage donc un frittage moins économique du fait d'un coût de maintenance des fours plus élevé.

b. La structure géométrique des particules de poudre

Les poudres fines ou à grandes surfaces spécifiques frittent plus vite que les poudres compactes plus grosses. Le dilemme est que les poudres plus fines sont plus difficiles à

compresser que les grosses, et les comprimés faits à partir de poudres plus fines ont un retrait plus important au frittage que ceux conçus avec les poudres plus grosses.

II.2.6 Microstructure en fin du frittage

En fin du frittage soit le matériau est dense, soit il subsiste une porosité. La microstructure la plus courante est formée par des grains reliés par des joints de grains à l'intérieur desquels subsistent des pores de petite dimension (par rapport aux grains). Si la poudre initiale est constituée de grains dont les dimensions présentent une certaine répartition, un grossissement de grains peut se produire. Le grossissement des grains provoque souvent un grossissement des pores car ceux-ci se déplacent et fusionnent par collision ; on obtient alors une microstructure formée de gros grains délimitant entre eux des pores de grande dimension, par rapport à la dimension initiale. Parfois, lorsque les pores sont peu mobiles, il se produit une séparation de pores et de joints de grains qui conduit à de nouvelles microstructures formées de gros grains à petits pores intra-granulaires[15].

La porosité est caractérisée par plusieurs paramètres:

- **Type** : on distingue deux types : la porosité ouverte et la porosité fermée. Dans le premier cas, les pores communiquent avec l'extérieur du matériau, ils peuvent être théoriquement remplis avec un fluide. Dans le second cas, les pores sont isolés dans le matériau.
- **La taille des pores** : est importante pour les propriétés finales, mais aussi lors du frittage.
- **La forme des pores** : les pores ouverts sont généralement fins et allongés et de forme irrégulière. Les pores fermés sont plutôt sphériques.
- **La distribution de la porosité** : lors de la réalisation de couches céramiques, la porosité n'est pas toujours homogène sur l'épaisseur de la couche.

La **porosité P_r** (en %) se définit comme le rapport entre le volume des pores (V_p) et le volume total de la pièce (V_t).

Le volume de matière (V_m) (grains) peut être déterminé à partir de la masse m , et de la masse volumique du solide. On a donc

$$V_m = V_t - V_p \quad (\text{II.17})$$

Expérimentalement on accède au volume de la porosité ouverte (V_{p0}) en faisant pénétrer un gaz ou du mercure dans les pores ouverts. On en déduit le volume de la porosité fermée (V_{pf}):

$$V_{pf} = V_p - V_{p0} \quad (\text{II.18})$$

La **densité relative** d_r qui s'exprime en %, est le rapport entre la masse volumique apparente de l'objet (m/V_t) et la masse volumique théorique (m/V_m). On a donc :

$$d_r = 1 - P_r \quad (\text{II. 19})$$

Expérimentalement on peut suivre le frittage par dilatométrie. On repère ainsi les diverses étapes qui entraînent une variation dimensionnelle de l'éprouvette crue : réorganisation puis soudure des grains, densification par élimination des porosités ouvertes puis porosités fermées pour aboutir à l'objet fritté.

Chapitre III
Céramiques à base d'oxyde de zinc (ZnO)

III. Céramiques à base d'oxyde de zinc (ZnO)**Introduction**

Une forte concurrence s'est établie ces dernières années entre les différents oxydes conducteurs et transparents tels que l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium (In_2O_3) et l'oxyde de zinc (ZnO) qui sont largement utilisés en optoélectronique et en cellules solaires. Mais la cherté des éléments constituant des deux premiers oxydes ; pousse les recherches vers d'autres matériaux plus accessibles du point de vue prix et tout aussi compétitifs électriquement et optiquement. Beaucoup de ces recherches s'orientent actuellement vers l'oxyde de zinc vu les résultats obtenus qui sont très encourageants. Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau à cause de ses propriétés intéressantes : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption pour l'eau [18].

Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

III.1 Généralités sur les céramiques à base de ZnO**III .1.1 Définition**

L'oxyde de zinc connu sous le nom de zincite est un matériau très abondant sur terre, non toxique, et il est également de faible coût contrairement à d'autres matériaux tel que TiO_2 , c'est un composé chimique de formule ZnO , de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc [19].

L'oxyde de zinc (ZnO) est connu depuis longtemps pour ses nombreuses propriétés Piézoélectriques, catalytiques, électriques, optiques. Il fait partie des semiconducteurs transparents avec une énergie de gap dans l'ultraviolet de (~ 3.3 eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60 MeV). Il présente des propriétés physiques très intéressantes qui en font un candidat de choix pour de nombreuses applications tel que le photovoltaïque, l'optoélectronique et les capteurs [18].

III.1.2 Propriétés des céramiques à base de ZnO

III.1.2.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, est un semi conducteur du groupe II-VI. Sa structure peut être sel gemme (symétrie cubique), zinc blende ou Wurtzite (symétrie hexagonale compact). [19]

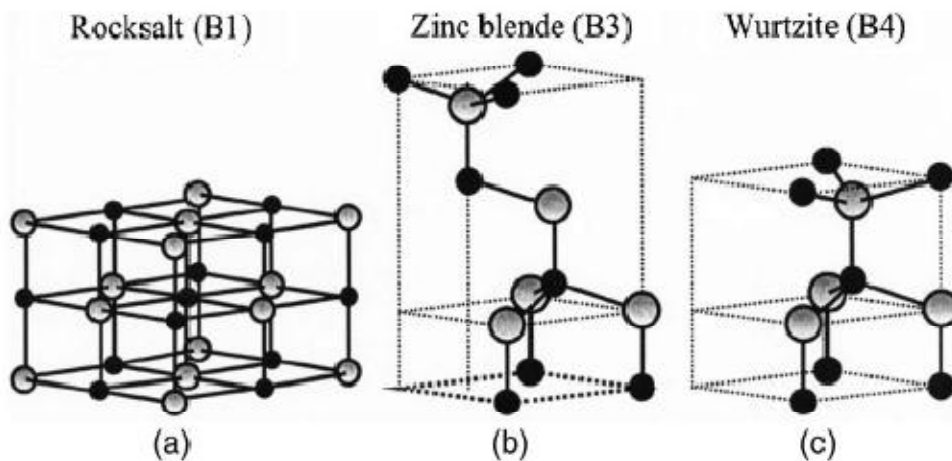


Figure III.1 Emplacement des atomes dans ZnO

- a) Structure cubique NaCl coordination octaédrique,
- b) structure cubique ZnS coordination tétraédrique
- c) structure wurtzite hexagonal coordination tétraédrique

Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent généralement dans la structure wurtzite dont le groupe d'espace est $P6_3mc$, représentée dans la figure 2, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 3,2495 \text{ \AA} \quad c = 5,2069 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales appartient au groupe d'espace $P6_3mc$.

Zn : 0 0 0 (et ses équivalents)

1/3 2/3 1/2 (à l'intérieur de la maille)

O : 0 0 3/8 (et ses équivalents)

1/3 2/3 7/8 (à l'intérieur de la maille)

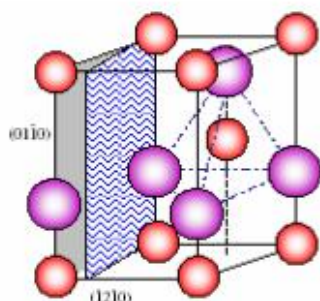


Figure III.2 Structure de ZnO, Position des atomes dans la maille élémentaire de ZnO :
 Les atomes de Zn, en rouge
 Les atomes d'O, en violet.

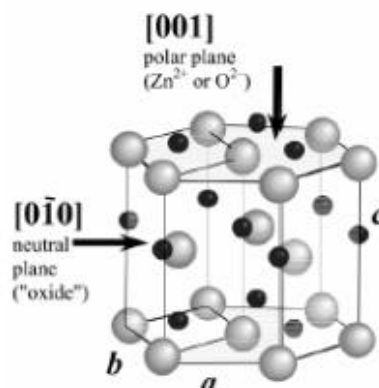


Figure III.3 Structure de ZnO

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. [20]

Tableau III.1. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [22].
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [23]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [24]

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, données dans le tableau 1, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces vides en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde de zinc, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [21].

III.1.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semiconducteurs à large bande interdite.

Cette valeur de bande interdite peut varier suivant la préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [25].

Il est possible de modifier les propriétés de l'oxyde de zinc :

- Ø Soit en s'éloignant de la stœchiométrie de ZnO, principalement par introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent comme des donneurs d'électrons).[26]
- Ø Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III)

III.1.2.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2,11 fait parti de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets.[27]

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons, Ce phénomène correspond à la luminescence [27].

III.2.2.4 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...)

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réaction [26].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [21].

III.1.2.5 Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est transparent et incolore à l'état pur. Il peut cependant présenter des couleurs différentes (jaune, rouge, orange, vert ou gris sale) et cela revient à un écart à la stœchiométrie par excès d'atomes de zinc, mais aussi du fait de la présence d'atomes

étrangers. En revanche, l'oxyde blanc chauffé sous vide jaunit vers 500°C et redevient blanc au refroidissement.

III.1.2.6 Propriétés piézoélectrique

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8,656 .cet effet est lié à sa structure cristalline, vu que les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations lors d'application de forces externes tels que les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se répartit dans tout le cristal et crée ainsi une différence de potentiel entre les faces.[32]

En revanche lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires se déplacent par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application.

III.1.2.7 Propriétés physico-chimiques

Le tableau 2 récapitule quelques propriétés de l'oxyde de zinc.

Tableau III.2 : Propriétés générales de ZnO

Propriétés	Valeur
Paramètres cristallins à 300 K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
a_0/ c_0	1,602 (ideal hexagonal structure shows 1,633)
Phase stable à 300K	Wurtzite, groupe d'espace 186 ou P63mc
Densité	5,606 g/cm ³
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	0,6; 1,1, et 2
Coefficient de dilatation linéaire (/C)	a_0 : $6,5 \times 10^{-6}$ c_0 : $3,0 \times 10^{-6}$

Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008
Energie de gap	3,37 eV, direct
Energie de gap en Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 MeV
Masse effective des électrons	0,24 m_0
masse effective des trous	0,59 m_0

III.1.2.8 Propriétés et applications apparentes de l'oxyde de zinc (ZnO)

La large gamme de propriétés importantes des céramiques à base de ZnO a été reconnue depuis longtemps. Ce qui a attiré la plupart des attentions ces dernières années est le fait que ZnO est un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 3,44 eV qui, en principe permet aux applications optoélectroniques dans les régions bleues et du spectre UV. [30]

La liste partielle des propriétés de ZnO qui le distinguent des autres semi-conducteurs ou oxydes et qui le rends utile pour ces applications comprend:

- Large bande interdite direct : La bande interdite des céramiques de ZnO est de 3,44 eV à basses températures et 3,37 eV à la température ambiante, ce qui permet leurs applications en optoélectronique dans le bleu et l'UV, comprenant les diodes électroluminescentes, les diodes laser et photodétecteurs, l'effet laser à pompage optique a été rapportés dans les plaquettes et les films minces de ZnO [28].
- grande énergie de l'exciton : l'énergie de la liaison d'exciton libre dans ZnO est de 60 MeV. Cette grande énergie de l'exciton fait de ZnO un matériau prometteur pour les appareils optiques qui sont basées sur les effets excitoniques [33].
- Les grandes constantes piézoélectriques : Dans les matériaux piézo-électriques, une tension appliquée génère une déformation dans le cristal et vice-versa. Ces matériaux sont généralement utilisés comme capteurs, transducteurs et actionneurs.

- forte luminescence : En raison de la forte luminescence dans la région verte et blanche du spectre, ZnO est également un matériau approprié pour des applications de luminophore ;
- forte sensibilité à la conductivité de surface : due à la présence des espèces adsorbées, la conductivité des films mince de ZnO est très sensible à la surface. Il peut être utilisé comme capteur à odeur qui n'est pas couteux et capable de détecter la fraîcheur des aliments et des boissons ;
- Le grand coefficient de non-linéarité optiques des cristaux de ZnO :en particulier, des films minces élaborés présentent un comportement non linéaire optique, adapté pour les dispositifs optique non linéaire. Les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ZnO dépendent de la cristallinité des échantillons
- La conductivité thermique élevée : Cette propriété rend les céramiques de ZnO utile comme additif (par exemple ZnO est ajouté au caoutchouc afin d'augmenter la conductivité thermique dans les pneus par exemple).

III.1.3 Application de l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc trouve de larges applications [32].

- Varistances, qui sont utilisées pour empêcher des montées subites de tension dans les dispositifs électroniques.
- Semi-conducteurs
- Sondes de gaz
- Dispositifs luminescents
- Diodes luminescentes
- Filtres extérieurs d'onde acoustique
- Guides d'ondes optiques des modulateurs
- Catalyseurs des réactions organiques
- Les colorants en peintures, blanc chinois est une catégorie spéciale du colorant blanc basée sur l'oxyde de zinc [41].
- Flux dans les lustres en céramique.
- remplisseur pour les produits en caoutchouc.
- Enduits pour des papiers

III.2 Elaboration des céramiques à base de ZnO

Les céramiques à base de ZnO sont fabriquées par des techniques qui consistent à mélanger et broyer des matières premières et afin de convertir le matériau pulvérulent en une pièce massive les deux étapes suivantes sont nécessaires [38].

L'organigramme suivant résume le processus de fabrication d'une céramique à base de ZnO.

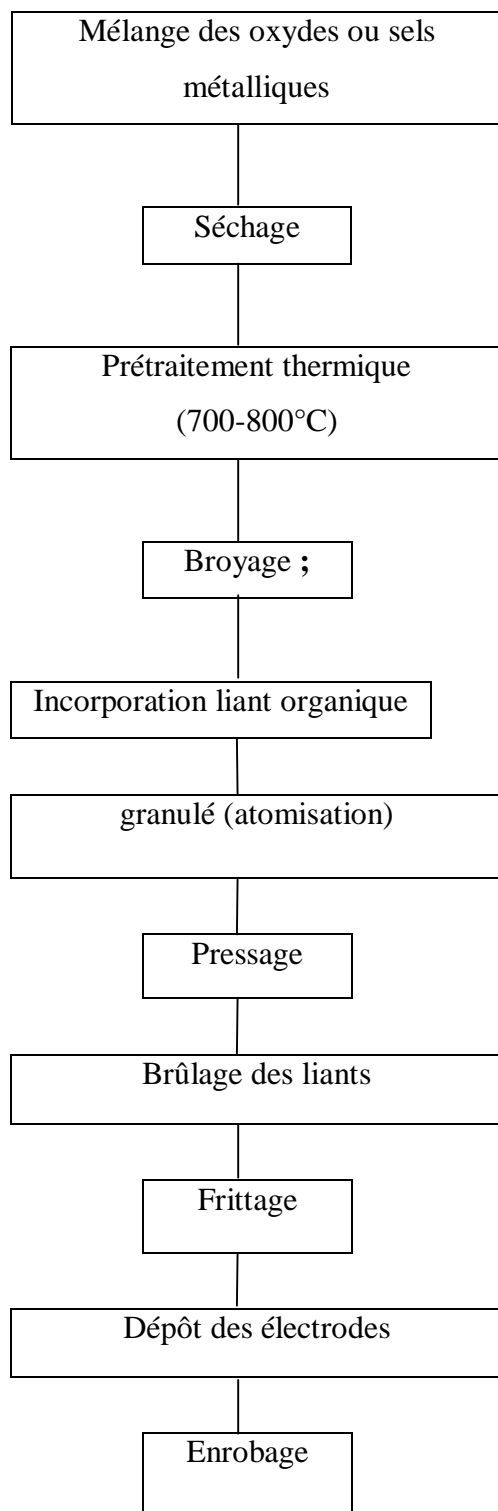


Figure III.4 Processus de fabrication des céramiques de ZnO

III .2.1 Compactage à froid

Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes comme le cas de l'oxyde de Zinc ; L'avantage c'est le gain sur la température ou le temps de frittage.

CHITANU Elena, IONITA Gheorghe, ont étudié l'élaboration des couches minces de ZnO avec la méthode de pulvérisation de magnétron.[34]

La poudre céramique d'oxyde de zinc, est mélangé en plusieurs étapes pour obtenir un meilleur mélange la poudre, ensuite, un broyage à bille d'agate en polyamide est effectué qui garantit l'uniformité du matériau. Dans la dernière étape un liant est ajouté sous forme de 8,5% en solution d'alcool polyvinylique dans l'eau distillée. L'homogénéisation est effectuée pendant 8 heures à 60 tours par minute. Après mélange, la matière humide obtenu a été séchée dans un four à 80-100 ° C pendant 4-5 heures, enfin granulé sur un tamis de 0,9 mm. Les Poudres ont été compacté à froid sous forme de disques de diamètre $\varnothing = 43,5$ mm et de hauteur $h = 3-4$ mm, la pression appliquée par la presse de type MEYER est de 10 t. Pendant le traitement thermique du frittage les disques comprimés sont transformés en corps céramique pleins.

III.2.2 Frittage

La notion de frittage désigne le passage, sous l'action de la chaleur, d'un matériau compact pulvérulent (aussi appelé « cru »), à un matériau cohérent au sens mécanique. Les céramiques ainsi obtenues sont constituées d'environ 90% de grains semi-conducteurs [34]. Le frittage des poudres céramiques peut être amélioré, en augmentant la pression de compaction lors de l'étape de pressage. Le pressage classique peut atteindre des densités relatives de 40-50% de la densité théorique. L'augmentation de la pression de compaction (quelques GPa) permet d'améliorer la densité à cru des compacts qui peut dépasser 60%, ceci est dû à l'augmentation du nombre de contacts entre les particules et à la diminution du diamètre des pores. La petite taille des particules permet d'abaisser la température de frittage ;

Les trois étapes de frittage sont :

- réarrangement: Le phénomène de réarrangement dure un temps très court où les particules se déplacent sous l'action de la pression isostatique du liquide et occupent un volume minimal. La densification est d'autant plus importante que la quantité est élevée.

- Dissolution-précipitation : Les forces capillaires agissant au niveau des contacts solide-solide qui font que la concentration du solide est plus élevée près du joint solide. Les atomes diffusent dans le liquide et se précipitent sur les surfaces extérieures des grains.
- Croissance des grains: Durant cette phase, les petites particules se dissolvent dans le liquide et la matière se précipite sur les grosses particules qui continuent de grossir. La force motrice de ce phénomène est la diminution de l'énergie de surface. Le grossissement peut être aussi le résultat d'une coalescence de plus grains.

Les avantages du frittage résident dans la densité du matériau final qui approche de la densité théorique, à condition que le matériau de basse température de fusion ne s'évapore pas très rapidement pendant le frittage, ce qui favorise la formation de la porosité.

Les conditions de frittage doivent permettre de limiter le grossissement des grains, sans adjuvant de frittage, pour obtenir la microstructure souhaitée.

III.3 Frittage de l'oxyde de Zinc

ZnO est un excellent matériau pour l'étude du procédé de frittage. Vu sa simple structure permettant d'obtenir une haute densité par compactage et frittage ultérieur à des températures allant jusqu'à 1300°C sans apparition d'une transformation de phase au cours du frittage[31].

III.3.1 Frittage de l'oxyde de zinc pur

De nombreuses études ont été effectuées sur le frittage de ZnO pur, et l'effet des conditions de frittage sur la densification et la microstructure au cours de ces dernières années.

Les études ont montré que la densité théorique de ZnO pur ($\rho_{th} = 5,65 \text{ g/cm}^3$) est atteinte quand la durée de frittage est courte et à basse température (900 °C) et plus la température augmente, plus la durée de frittage nécessaire pour atteindre la densité théorique est faible[36] comme le montre la figure 5.

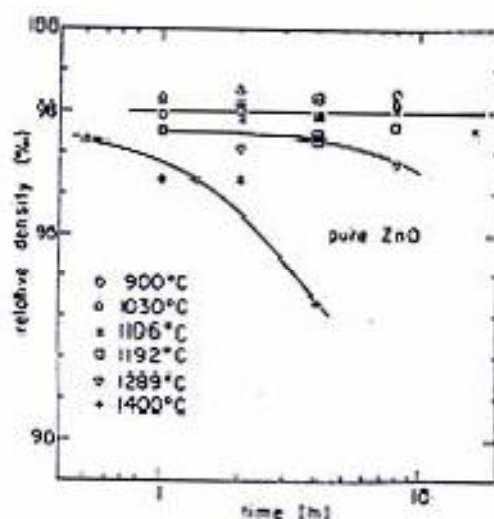


Figure III.5 Densité de ZnO fritté en fonction de la durée de frittage à de différentes températures[19]

Gupta et Coble [36] ont obtenu la densité finale de 97% et une grosseur de grain de 9 μm à 1200°C par frittage sans pression de poudre de ZnO pur.

Senda et Bradt[37,38] ont ensuite étudié le frittage de ZnO pur et ont obtenu à 1100°C une densité de 98%.

III.3.2. Frittage de l'oxyde de zinc en présence d'ajouts

La température de frittage peut varier en fonction de la température de fusion de l'oxyde additif.

Prenons le cas de l'oxyde de bismuth par exemple: il forme avec ZnO un eutectique à basse température (740°C). L'apparition de la phase liquide favorise la compaction du cru en permettant aux grains de se réarranger entre eux en jouant en quelque sorte le rôle de lubrifiant. Bi_2O_3 donne l'effet varistance et l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) forme une phase pyrochlore qui minimise l'évaporation de Bi_2O_3 , qui est un oxyde déterminant pour la formation de l'effet varistance

Divers dopants peuvent modifier ou améliorer le frittage des céramiques de ZnO, les plus importants étant Bi_2O_3 et Sb_2O_3 . Aujourd'hui une large gamme d'additifs est utilisée dans les céramiques à base de ZnO.

III.3.2.1. Avec ajout d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3)

L'ajout de Bi_2O_3 est important pour le succès du frittage des céramiques à base d'oxyde de zinc, en raison de la formation d'un eutectique à basse température (740 ° C). dans

ce cas le frittage est en phase liquide étant donné que la température de fusion de Bi_2O_3 est de l'ordre de 825°C qui est basse par rapport à celle de ZnO. [46]

La solubilité de l'oxyde de zinc dans la phase liquide améliore la densification qui augmente avec la température. C'est pourquoi, en pratique, les varistances à base de ZnO en addition avec Bi_2O_3 sont frittées autour de 1200°C , températures beaucoup plus élevées que la formation de l'eutectique. La dernière étape du frittage est le grossissement des grains qui s'effectue par mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire par la dissolution des petits grains dans la phase liquide et leur précipitation sur les plus gros grains à l'issue du frittage, lors du refroidissement, la phase liquide se solidifie. Le matériau ainsi obtenu est polycristallin. Il est constitué de monocristaux de ZnO appelés indifféremment par la suite grains ou cristallites. La frontière qui sépare deux cristallites est un joint de grains. Ces joints de grains jouent un rôle important dans le comportement électrique des varistances.

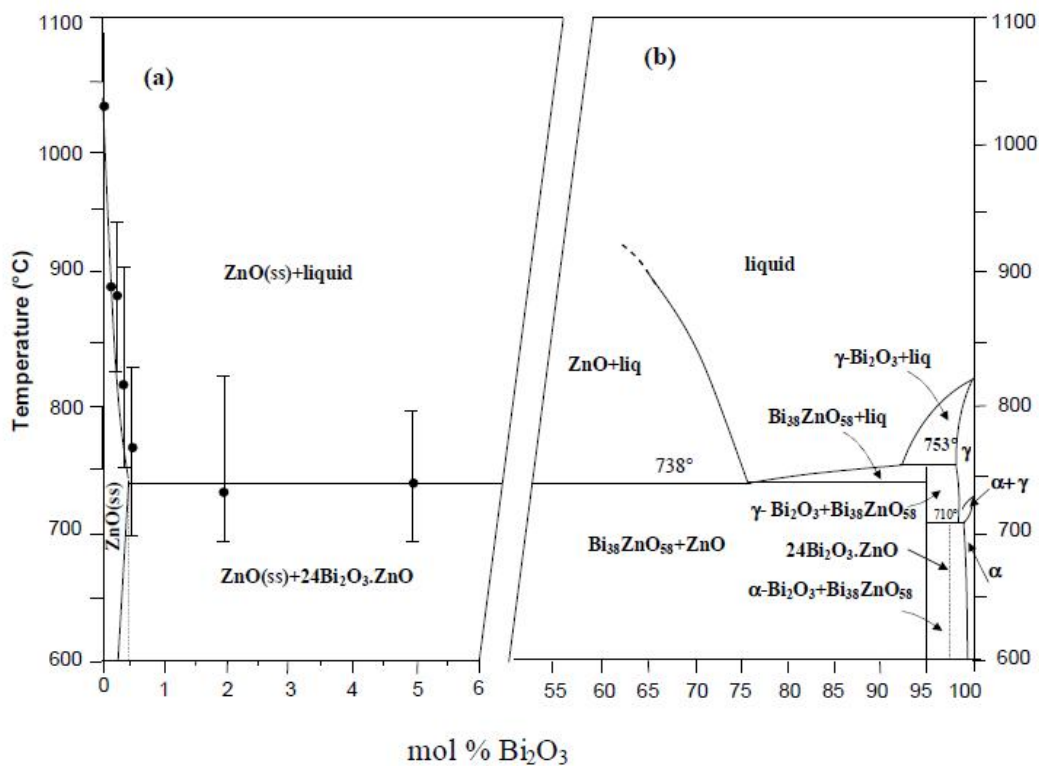


Figure III.6 Diagramme de phase du système ZnO- Bi_2O_3 [41]

Le diagramme de phase du système ZnO- Bi_2O_3 permet de déterminer la valeur maximale de la solubilité de ZnO dans Bi_2O_3 , qui est de l'ordre de 2,2% mol de ZnO à $T = 750^\circ\text{C}$. Il permet

aussi de déterminer l'existence de trois points invariants : un point eutectoïde pour la valeur de 1,8 % mol de ZnO avec une température de transformation de 710°C, un point péritectique pour une composition de $9,0 \pm 1,0$ % mol de ZnO avec la température de fusion de $753 \pm 2^\circ\text{C}$ et un point eutectique entre la phase $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ et ZnO à une température de fusion de l'ordre de 738°C [39].

III.3.2.2 Ajout d'oxyde de magnésium (MgO)

Dans ce cas le frittage est en phase solide étant donné que la température de fusion de MgO est de l'ordre de 2800°C qui est très grande par rapport à la température de fusion de ZnO qui est de l'ordre de 1975°C.

Il a été observé d'après le diagramme binaire (MgO-ZnO) rapporté par Segnit et Holland une faible solubilité de Mg dans ZnO (structure wurtzite) et que la limite de la solution solide de ZnO dans le MgO est approximative à 56% en masse de ZnO(40% en atome) à une température de 1600°C. La solubilité de MgO dans la structure Wurtzite de ZnO est inférieure à 4%, l'ajout de MgO assure la diffusivité totale de ZnO [48].

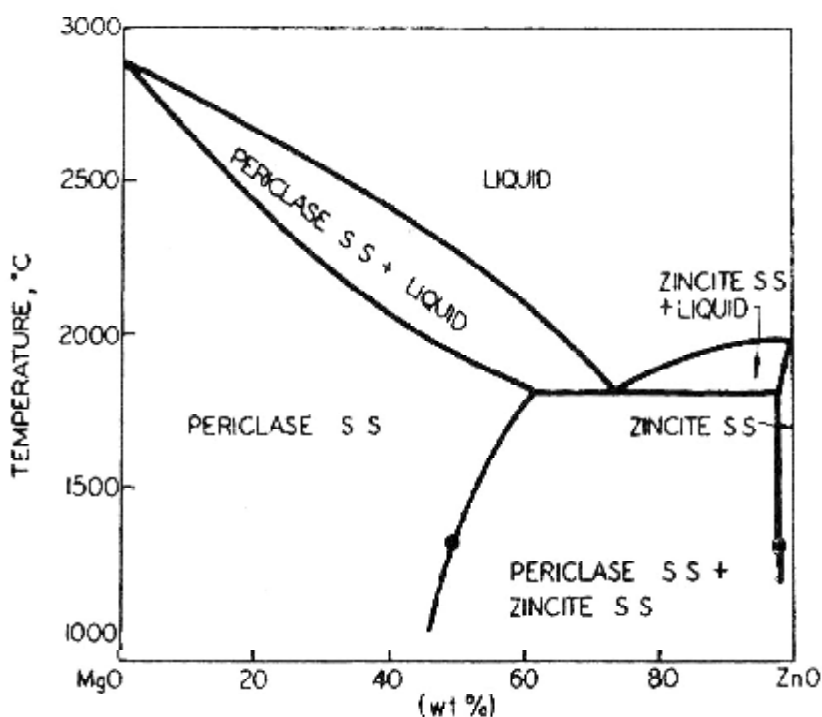


Figure III.7 : Diagramme de phase du système MgO-ZnO [48]

III.3.2.3 Ajout d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

Il est rajouté pour un meilleur contrôle de la microstructure au cours de frittage [43].

III.3.3 Effets des ajouts sur la microstructure et les propriétés au cours du frittage

III.3.3.1 Oxyde de bismuth

L'introduction de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) même en faible quantité dans ZnO donne l'effet varistance la présence de Bi_2O_3 conduit à :

- La taille des grains augmente avec l'augmentation de la concentration de Bi_2O_3 .
- L'augmentation de la concentration de Bi_2O_3 induit une augmentation de la tension de seuil V_s , ceci est dû à l'augmentation du nombre des joints des grains qui participe au coefficient de non-linéarité α [42].

Les caractéristiques enregistrées sur des échantillons de ZnO dopé à Bi_2O_3 indiquent que la teneur en Bi_2O_3 fait augmenter le paramètre α et la tension de seuil, mais qui reste toujours faible.

J Mater sci (2007) ont étudié le cas de ZnO avec ajout de Bi_2O_3 il a trouvé que avec l'augmentation de la température de frittage, les propriétés électriques et la densité deviennent mauvaise due à la diminution dans la quantité de phase riche en bismuth. Donc l'oxyde de bismuth est souvent ajouté pour une meilleure stabilité des caractéristiques électriques [42].

III.3.3.2 Oxyde de Magnésium

L'étude du frittage de ZnO en présence de MgO a montré qu'avec l'augmentation de concentration en MgO et avec l'augmentation de la température de frittage, la diffusivité de MgO dans ZnO augmente jusqu'à diffusivité totale ; Et aussi l'énergie de gap de ZnO augmente légèrement avec l'ajout de MgO [40].

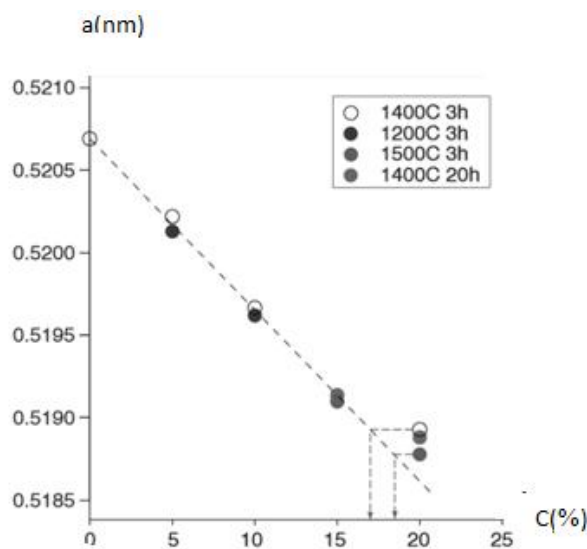


Figure III.8 Variation des paramètres de treillis avec la température de frittage et la concentration croissante en MgO.[40]

La figure III.8 montre le changement du paramètre du réseau cristallin avec la température de frittage et l'augmentation de la concentration en MgO.

D'après la courbe de la figure III.8 : on peut dire que le paramètre diminue avec l'augmentation de la concentration en MgO ainsi qu'avec l'augmentation de la température de frittage.

III.3.3.3 Oxyde de bismuth, avec une quantité d'oxyde de titane

L'étude du frittage de ZnO avec ajout de petites quantités de Bi_2O_3 et TiO_2 à des températures allant de 1140°C jusqu'à 1260°C (intervalle de 30°C) a montré qu'avec l'augmentation de la température de frittage la densité relative des frittés diminue et la taille des grains augmente qui est due à la présence de TiO_2 qui renforce les grains de ZnO et augmente la porosité. L'énergie de gap de ZnO diminue avec le dopage de TiO_2 et l'augmentation de la température de frittage ; la ségrégation de Bi_2O_3 aux joints de grains et substitution d'ions de Ti avec Zn qui crée des états d'interface [43].

III.3.3.4 Oxyde de cuivre (CuO)

L'étude du frittage de ZnO dopé de 1 à 4% en mole de CuO à des températures allant de 1000 à 1300°C a montré que la croissance de la taille des grains de ZnO est favorisée par l'ajout de CuO jusqu'à 3% en masse et au-delà de 3% cette croissance est empêchée par la formation d'une phase secondaire riche en Cu dans les joints de grains [45].

III.3.3.5 Oxyde de cobalt

L'ajout de l'oxyde de cobalt aux varistances à base de ZnO- Bi₂O₃ influe sur la valeur de la tension de seuil (V_s) qui diminue et passe de la valeur 1100 à 295 V.cm⁻¹, ce qui montre que la tension de seuil est inversement proportionnelle à la taille des grains.

Plus la teneur en Co augmente plus la taille des grains de ZnO augmente et plus la tension de seuil diminue, et le coefficient de non-linéarité passe par un maximum pour une teneur de 1 % mol [47].

Deuxième partie

Matières premières et Techniques expérimentales

Ce chapitre traite principalement la méthode utilisée pour l'élaboration des pastilles, ainsi que les traitements thermiques et les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations.

IV Techniques expérimentales

IV.1 Matières premières

Les matières premières utilisées sont les poudres suivantes :
L'oxyde de Zinc qui est la poudre de base mélangée à des ajouts qui sont l'oxyde de bismuth et l'oxyde de magnésium. Ces poudres sont commerciales et leurs puretés sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Matières premières utilisées

Poudre	Pureté (%)
Oxyde de Zinc (ZnO)	99%
Oxyde de bismuth (Bi ₂ O ₃)	99%
Oxyde de magnésium(MgO)	99%

La poudre de ZnO a été analysée par diffraction des rayons X dont le diffractogramme est représenté sur la figure IV.1 qui ne révèle que les pics de ZnO.

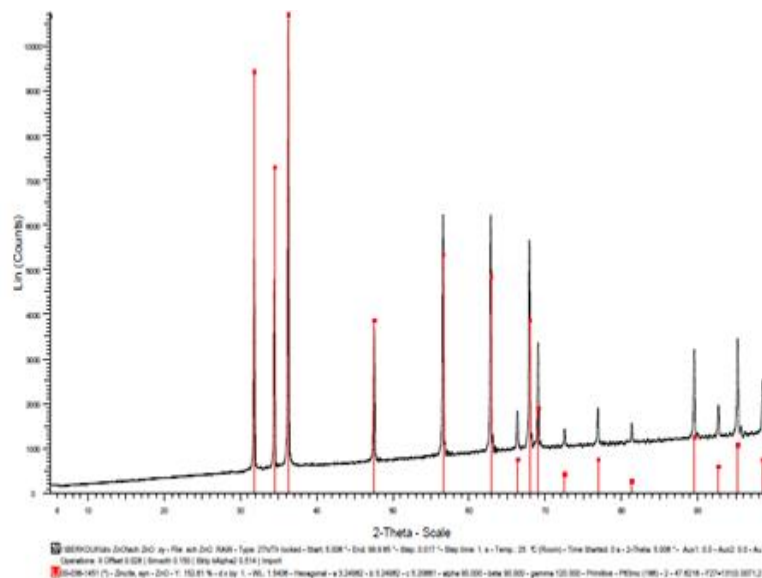


Figure IV.1 Diffractogramme de l'oxyde de Zinc

La poudre de ZnO a été aussi observée au microscope électronique à balayage (MEB). La micrographie, représentée sur la figure IV.2, montre des particules de tailles extrêmement fines (inférieures à 1 μ m).

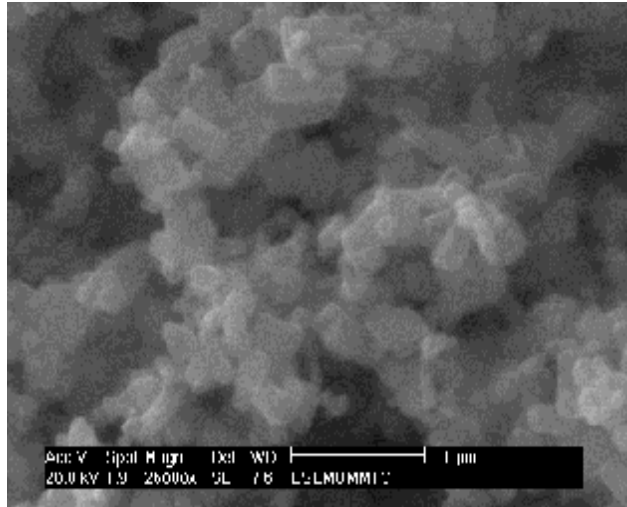


Figure IV.2. Micrographie MEB de la poudre de ZnO

IV.2 Techniques d'élaboration

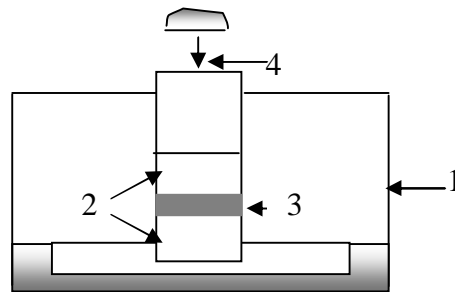
IV.2.1 Mélange des poudres

La poudre d'oxyde de Zinc (ZnO) a été mélangée d'une part avec 1% d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) et d'autre part à 1% d'oxyde de magnésium (MgO). Les pourcentages massiques des mélanges ont été réalisés par des pesées sur une balance analytique de précision (à 10^{-5} g). Les mélanges ont été broyés dans un mortier afin de casser les agglomérats et homogénéiser la poudre.

Dans le but de bien maintenir ces mélanges après compactage la poudre est mélangée à quelques gouttes de colle appelée la « Rodoviole », puis séchée à une température de 150°C pendant $\frac{1}{2}$ heure puis les particules collées sont séparées dans un mortier.

IV.2.2 Compactage

A l'issue du revêtement de colle et séchage, la poudre est compactée dans une pastilleuse en acier inox de diamètre intérieur de 13 mm. Pour cela, des pesées de 1 gramme sont comprimées entre les pistons de la pastilleuse sous une pression de 150 MPa. Après, le comprimé est éjecté de la pastilleuse puis soumis à l'opération de frittage. La figure IV.3 montre le schéma de la pastilleuse utilisée.



- 1 : corps en acier
 2 : pistons
 3 : poudre à comprimer
 4 : compression uniaxial

Figure IV.3 : Schéma de la pastilleuse

IV.2.3 Traitement thermique de frittage

Nous avons fait ensuite subir à nos pastilles une série de traitements thermiques de frittage :

- Les mélanges de ZnO avec 1% de Bi₂O₃ sont traités à de différentes températures (900, 1000, 1050 et 1100°C) pendant un temps de maintien de deux heures.
- Les mélanges de ZnO avec 1% de MgO sont traités aux températures de 1000, 1100 et 1200°C pendant deux heures.

Tous les mélanges sont frittés sous air car leurs constituants ne présentent aucun risque d'oxydation (eux-mêmes sont des oxydes).

IV.2.3.1 Four de traitement thermique du frittage

Le traitement de frittage a été effectué dans un four à moufle qui est constitué d'une chambre isolé thermiquement (appelée moufle) et protégé extérieurement par une carcasse métallique. La porte du four est basculante au moyen d'un levier. Elle est isolée avec de la laine d'alumine pour la rendre plus légère. Un contact électrique coupe le circuit des résistances dès l'ouverture de la porte pour éviter au manipulateur toute décharge électrique. Des résistances électriques, en forme de ressort, placées sur les parois, produisent la chaleur nécessaire au chauffage du four lui-même ainsi que la charge qu'il contient.

Un tube en céramique traversant le four de part en part, permet de traiter de petits échantillons sous gaz neutre afin d'éviter toute oxydation.

La figure IV.4.a montre le four à moufle utilisé

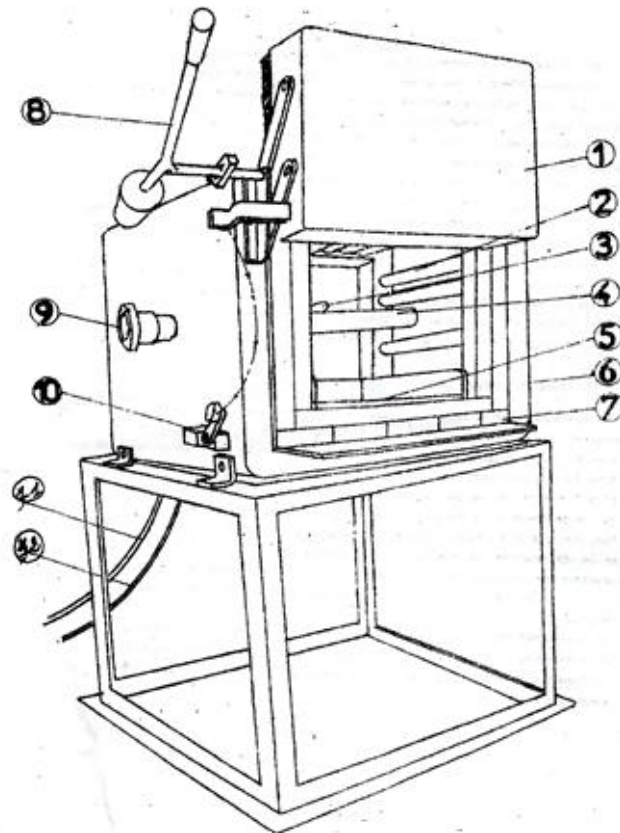


Figure IV.4.a Schéma du four à moufle.

1. Portière garnie de laine d'alumine.
2. Résistance électrique.
3. Thermocouple de commande.
4. Tube en céramique pour traitement sous atmosphère
5. Sole du four.
6. Carcasse en tôle.
7. Brique réfractaire.
8. Levier d'ouverture muni d'un contrepoids.
9. Bride d'étanchéité.
10. Poussoir d'arrêt automatique lors de l'ouverture.
11. Câble d'alimentation reliant les résistances au boîtier de commande.
12. Câble du thermocouple relié au régulateur.

En raison de la température limite du four qui est de 1100°C, le traitement à 1200°C pour l'échantillon ZnO+1% de MgO a été effectué dans un four tubulaire électrique. Ce dernier

permet de réaliser des traitements sous vide ou sous atmosphère contrôlée et d'atteindre des températures de l'ordre de 1400°C avec des vitesses de chauffe contrôlées (jusqu'à 1°C/min). Il est constitué d'un tube en alumine chauffé par un résistor en siliciure de molybdène relié à une unité de puissance électrique commandée par un régulateur électronique permettant des programmations de cycles thermiques. Cet appareil procède à une comparaison de la mesure transmise par un thermocouple, placé sous l'échantillon, et le signal correspondant à la température fixée. Le four est isolé par de la laine d'alumine et renforcé par une carcasse en acier. Le traitement peut se faire sous vide ou sous atmosphère contrôlée dans le tube borgne d'un coté et fermé par une bride étanche de l'autre (figure IV.4b). Dans notre cas le traitement est fait sous air puisque il ne présente aucun risque pour nos poudres qui sont déjà des oxydes. La programmation du cycle thermique est effectuée en introduisant les vitesses de chauffe, de refroidissement, la température à atteindre ainsi que le temps de maintien. A l'issue de l'opération de frittage, les pastilles sont caractérisées du point de vue microstructurale et densification.

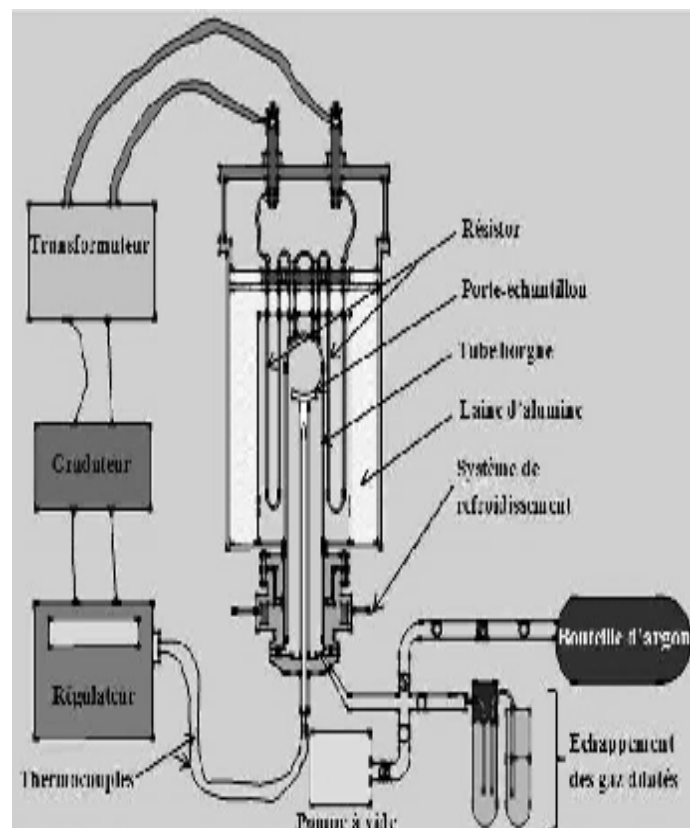


Figure IV.4.b Schéma du four tubulaire.

IV.3. Techniques de caractérisation des frittés

IV. 3.1. Calcul de la densité apparente

Pour calculer la densité des frittés, nous avons pesé les pastilles à l'aide d'une balance du type kern. Le volume apparent de chaque pastille est calculé selon ses dimensions mesurées au moyen d'un pied à coulisse en appliquant la relation suivante :

$$V_0 = \pi r_0^2 h_0$$

Avec :

r_0 : rayon initial de la pastille

h_0 : épaisseur initiale de la pastille

Après traitement thermique du frittage, le volume de l'échantillon est calculé en fonction des dimensions finales. La densité apparente est déterminée comme le rapport de la masse au volume de la pastille.

Le frittage engendre un retrait volumique de l'échantillon qui a été déterminé par différence des deux volumes. Enfin le retrait volumique est calculé comme le rapport de la différence des deux volumes au volume initiale du comprimé ($\Delta V/V_0$).

IV.3.2. Calcul de la densité relative

Le taux de densification appelé aussi densité relative donne des informations sur l'état de densification du matériau après frittage. Il est égal au rapport de la densité apparente sur la densité théorique :

$$\rho_{rel} = (\rho_{app}/\rho_{the}).100$$

a) ZnO+0,01 de Bi₂O₃

$$\rho_{th} = D_1 W_1 + D_2 W_2$$

Avec : D_1 : densité de ZnO qui est égale à 5,60

D_2 : densité de Bi₂O₃ qui est égale à 9,80

W_1 : pourcentage massique de ZnO dans le mélange qui est égale à 0,99

W_2 : pourcentage massique de Bi₂O₃ dans le mélange qui est égale à 0,01

b) ZnO+0,01 de MgO

$$\rho_{the} = D_1 W_1 + D_2 W_2$$

Avec: D_1 : densité de ZnO qui est égale à 5,60 g/cm³

D_2 : densité de MgO qui est égale à 3,58 g/cm³

W_1 : pourcentage massique de ZnO dans le mélange qui est égale à 0,99

W_2 : pourcentage massique de MgO dans le mélange qui est égale à 0,01

Enfin nous avons calculé le pourcentage de porosité en utilisant la relation suivante ;

$$\%P = (1 - \rho_{rel}) \cdot 100.$$

IV.3.3 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

IV.3.3.1 Préparation des surfaces

Les échantillons ont subi un polissage, sous lubrification continue d'eau pour éviter tout échauffement local suite au frottement sur des papiers abrasifs de granulométries 2400 et 4000. Les échantillons sont ensuite observés au microscope électronique à balayage.

IV.3.3.2 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy en anglais (SEM) est une technique d'observation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon ; Elle nous fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon ainsi que sa morphologie. Cette technique est fondée sur la détection des rayonnements émergents de l'échantillon bombardé par un faisceau d'électrons balayant sa surface. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé :

- d'un canon d'électrons.
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire.
- un ensemble de lentilles électromagnétiques.
- d'un platine porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions.
- de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- d'un système de visualisation d'images.

Le principe du microscope électronique est basé sur les interactions électrons-matière qui produisent des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger et des rayonnements X caractéristiques. Elle nous fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon ainsi que sa morphologie.

Le microscope électronique à balayage utilise un filament en tungstène soumis à une tension et lorsque le vide nécessaire dans la colonne est atteint, un faisceau d'électrons se produit (électrons primaires) et sera accéléré par la haute tension vers l'échantillon. Des lentilles électromagnétiques assurent l'orientation du faisceau d'électrons et le balayage de l'échantillon. Le balayage de l'échantillon par les électrons primaires produit alors une rétrodiffusion des électrons primaires (électrons rétrodiffusés), des électrons secondaires éjectés de l'échantillon par les électrons primaires ainsi que des rayonnements X caractéristiques produits lors des transitions électroniques.

Avec le MEB classique équipé des détecteurs adaptés, trois informations peuvent être exploitées l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la

microanalyse X. Un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie, couplé au MEB, permet de faire des analyses ponctuelles et des répartitions des éléments (cartographie X).

Le microscope utilisé est de type environnemental Philips XL30 utilisant le logiciel Inca oxford Instruments pour les analyses EDS-X (Figure IV.5).

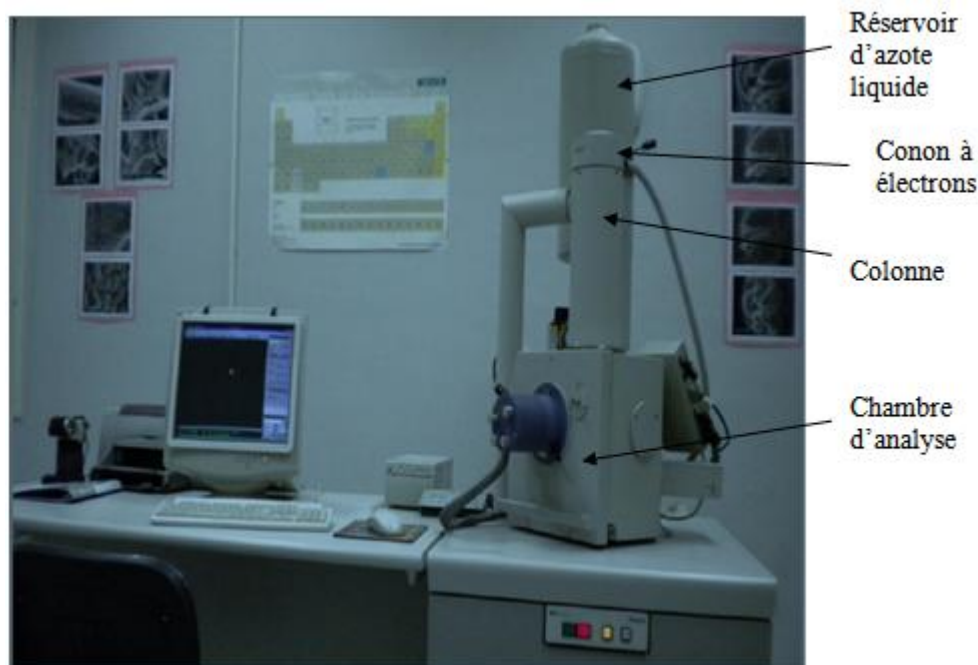


Figure IV.5 Photographie du microscope électronique à balayage

Le grandissement est donné par le rapport (L/l) avec :

L : la longueur de la ligne de balayage horizontal de l'écran d'affichage.

l : la longueur de la ligne correspondante balayée par le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon.

IV.3.3. Diffraction des rayons X (D R X)

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de déterminer la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et permet l'identification des phases présentes dans le fritté. Ceci est effectué au moyen du logiciel EVA par comparaison du diffractogramme expérimental au fichier J.C.P.D.S. Lorsque le matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, celui-ci sera diffracté par les plans réticulaires du matériau. Ainsi chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter réticulaire par la formule de Bragg :

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

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan diffractant, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion.

Un spectre présentant des intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique d'un matériau qui est répertorié dans le fichier J.C.P.D.S.

Le spectre de diffraction enregistré permet donc d'identifier le matériau, sa structure cristalline, et déterminer les paramètres de maille.

L'analyse par diffraction des rayons X de nos échantillons est réalisée sur un diffractomètre de type Panalytical à goniomètre théta-théta. Cette analyse nous a permis d'identifier les phases formées après traitements thermiques.

IV.3.4 Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques

La préparation des pastilles pour les mesures diélectriques (mesure des constantes diélectriques) a été réalisée après polissage et métallisation des deux faces à l'aide de la laque d'argent. Après métallisation, les pastilles ont été séchées dans un four à 600°C pendant 30 minutes afin de favoriser l'adhésion céramique-métal pour la formation des électrodes.

Les céramiques frittées sont assimilées après formation des électrodes à des condensateurs plans. La méthode de mesure utilisée est celle des impédances. Elle consiste à étudier la réponse d'un matériau généralement diélectrique, soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse est appelé permittivité diélectrique.

Expérimentalement, on mesure le facteur de dissipation diélectrique ($\tan \delta$), et la capacité C de laquelle on déduit la valeur de la permittivité diélectrique (ϵ_r).

La capacité C et les pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont mesurées à l'aide d'un impédancemètre HP 4281A .

La permittivité relative ϵ_r est déterminée par la relation suivante :

$$\epsilon_r = (e \times c) / (s \times \epsilon_0)$$

Avec : C : capacité mesurée (en F), e : distance entre les deux électrodes (m), s : surface de l'électrode (m^2) et ϵ_0 : la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m)

L'appareil de mesure des propriétés diélectriques est illustré sur la figure III.6.

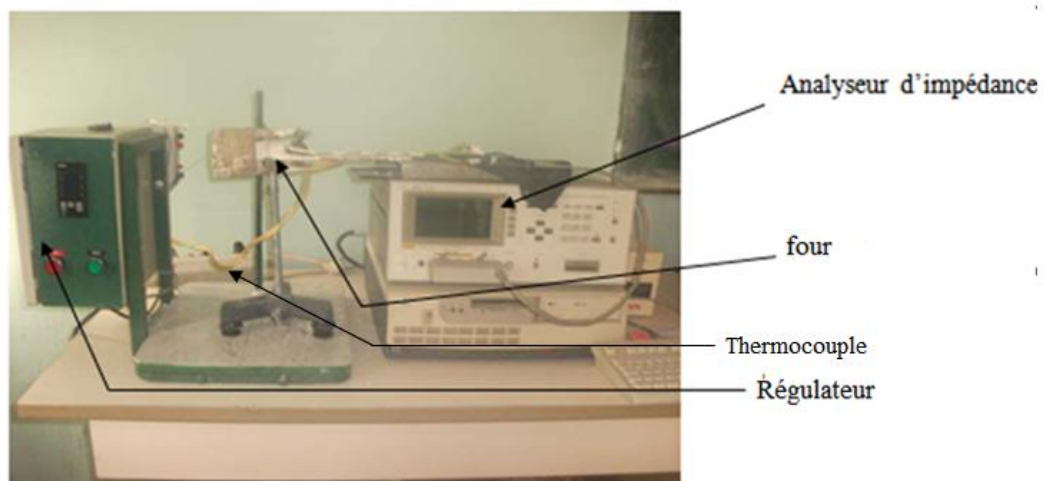


Figure IV.6 Photographie de l'impédancemètre

Troisième partie
Résultats expérimentaux et
Interprétations

V Résultats expérimentaux

Introduction

Dans cette partie nous exposons les résultats obtenus lors des traitements de frittage effectués ainsi que la caractérisation des produits frittés. Cette dernière concerne les analyses EDS-X et par diffraction des rayons X ainsi que les différentes observations par microscopie électronique à balayage. Des résultats de mesures diélectriques seront également présentés.

V.1 Elaboration et caractérisation des échantillons de ZnO en présence de Bi₂O₃

Dans le but d'élaborer les échantillons, nous avons mélangé la poudre de ZnO avec 1% de Bi₂O₃. Pour bien compacter les échantillons les poudres ont été mélangées à une colle de type Rodoviole. Après séchage du mélange, nous avons séparé les particules à l'aide d'un mortier. Les poudres sont analysées par diffraction des rayons X et observées au MEB pour mettre en évidence la morphologie et la taille des particules.

- **Analyse par diffraction des rayons X**

La poudre a été analysée par la méthode de diffraction des rayons X, le diffractogramme est rapporté sur la figure V.1.

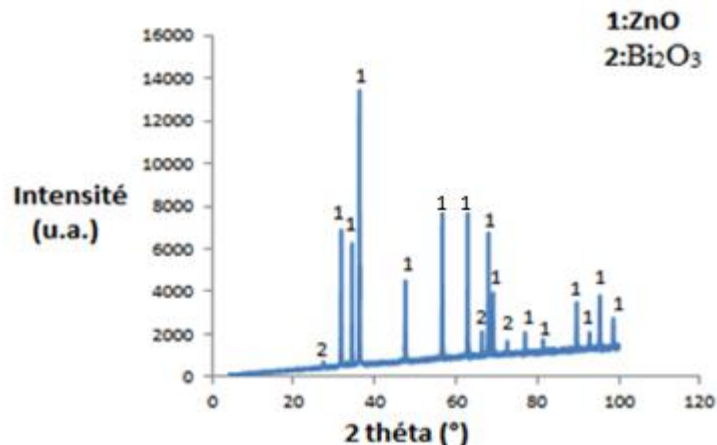


Figure V.1 Diffractogramme de la poudre de ZnO en présence de Bi₂O₃.

Le traitement du diffractogramme à l'aide du logiciel EVA nous a permis d'identifier les deux constituants de la poudre, à savoir le ZnO et le Bi₂O₃ et aucun autre constituant n'a été révélé.

- **Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La figure V.2 montre la micrographie MEB de la poudre de ZnO mélangée avec 1% de Bi₂O₃.

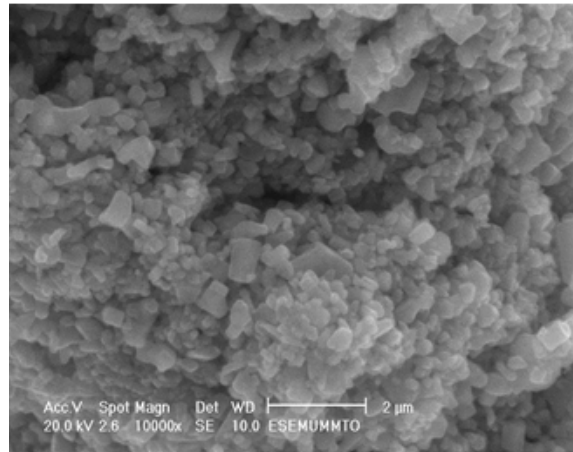


Figure V.2 Micrographie MEB de la poudre de ZnO en présence de Bi₂O₃.

La micrographie montre une granulométrie très fine et homogène avec caractérisation des particules agglomérées.

V.1.1 Détermination de la température de frittage

Le frittage a été effectué dans l'intervalle de température allant de 900 à 1100°C pendant deux heures. Le frittage de ZnO en présence de Bi₂O₃ se fait en phase liquide, étant donné que le point de fusion de Bi₂O₃ est de l'ordre de 825°C. L'oxyde de bismuth forme avec ZnO un eutectique à basse température (740°C) [36].

La présence de la phase liquide pendant le frittage du matériau est importante, parce qu'elle mouille les grains de ZnO et améliore ainsi la densification [37]. La température optimale du frittage sera déterminée expérimentalement sur nos échantillons.

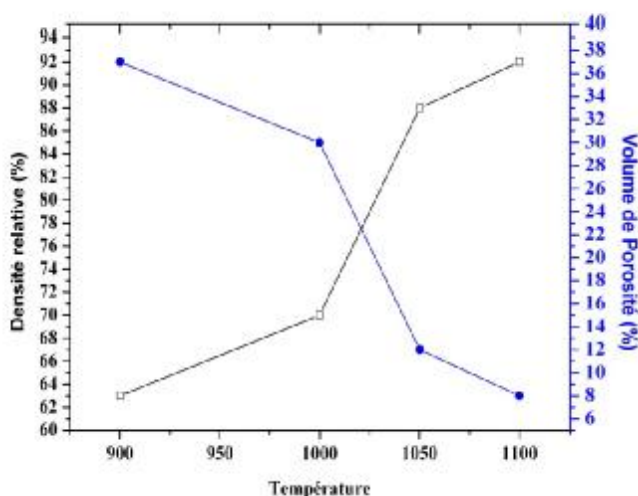
Pour la mesure du taux de densification, ces échantillons ont été frittés à des températures différentes dans un four à moufle sous air. L'étude du taux de densification en fonction de la température de frittage, nous a permis de sélectionner la température de frittage optimale de chaque échantillon.

Le retrait volumique, la densité théorique, la densité apparente, le taux de densification et le pourcentage de porosité des pastilles sont calculées et portées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 Caractéristiques physiques du matériau fritté en fonction de la température

Température de frittage T(°C)	Retrait volumique $\frac{\Delta V}{V}$ (%)	Densité apparente r_{app} (g/mm ³)	Densité théorique r_{th} (g/cm ³)	Pourcentage de porosité P(%)	Densité relative r_{rel} (%)
900	19,16	$3,59 \cdot 10^{-3}$	5,64	37	63
1000	27,33	$3,96 \cdot 10^{-3}$		30	70
1050	32,23	$4,96 \cdot 10^{-3}$		12	88
1100	33,58	$5,22 \cdot 10^{-3}$		8	92

Ces valeurs nous permettent de mettre en évidence les résultats de densification des échantillons en fonction de la température de frittage. La figure V.3 montre la variation de la densité relative et le taux de porosité en fonction de la température.

**Figure V.3** Variation de la densité et du taux de porosité pendant le frittage

Cette figure montre une élévation graduelle de la densité en fonction de la température qui s'accompagne en parallèle d'une élimination de la porosité qui tend vers un taux de 8 % après traitement à 1100°C. Ceci se traduit par un retrait volumique de l'échantillon qui passe de 19,16 à 33,58 % et une augmentation de la densité relative jusqu'à 92 % après frittage à 1100°C. La figure V.4 montre la variation du retrait volumique en fonction de la température. Nous constatons que le résultat du frittage est amélioré à mesure que la température augmente. Ceci s'explique par un meilleur mouillage des particules solides par la phase liquide et une diffusion atomique relativement plus importante aux hautes températures[37].

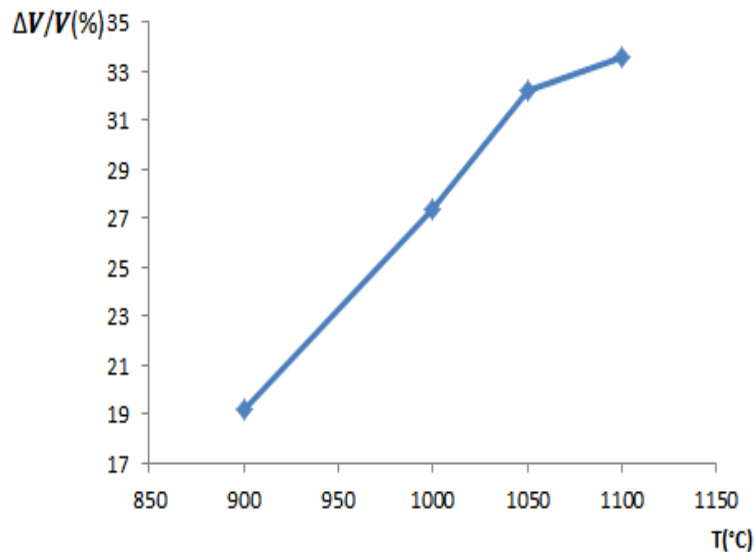


Figure V.4 Variation du retrait volumique en fonction de la température du frittage.

V.1.2 Caractérisation microstructurale du fritté ZnO-Bi₂O₃

V.1.2.1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons frittés ont été examinés au microscope électronique à balayage, et cela après un léger polissage avec un papier abrasif de granulométrie de 4000. Les micrographies de la figure V.5 confirment les résultats portés dans le tableau V.2.

En effet, l'échantillon fritté à 900°C présente des grains relativement fins et une grande porosité (figure V.5.a). En revanche, les échantillons frittés à 1050 et 1100°C sont mieux densifiés et les grains observés sur les figures V.5.b, et V.5.c sont plus gros. Le grossissement de grains témoigne d'une diffusion importante dans ces échantillons en raison des coefficients de diffusion élevés à ces températures. En outre, on observe les grains de ZnO noyés dans la phase liquide riche en bismuth qui apparaît en blanc (figure V.5.c). Sur cette figure nous constatons une sphérisation des particules solides en contact avec la phase liquide. Ceci est la conséquence du phénomène de dissolution précipitation. Néanmoins, le traitement à 1100°C présente un fort grossissement des grains de ZnO et une ségrégation de la phase liquide. Une porosité accrue est observée aux zones de contacts solide/solide tandis que les plages contenant la phase liquide sont fortement densifiées. La microstructure montre des joints de grains solide/solide bien formés et des filets de phase liquide aux interfaces.

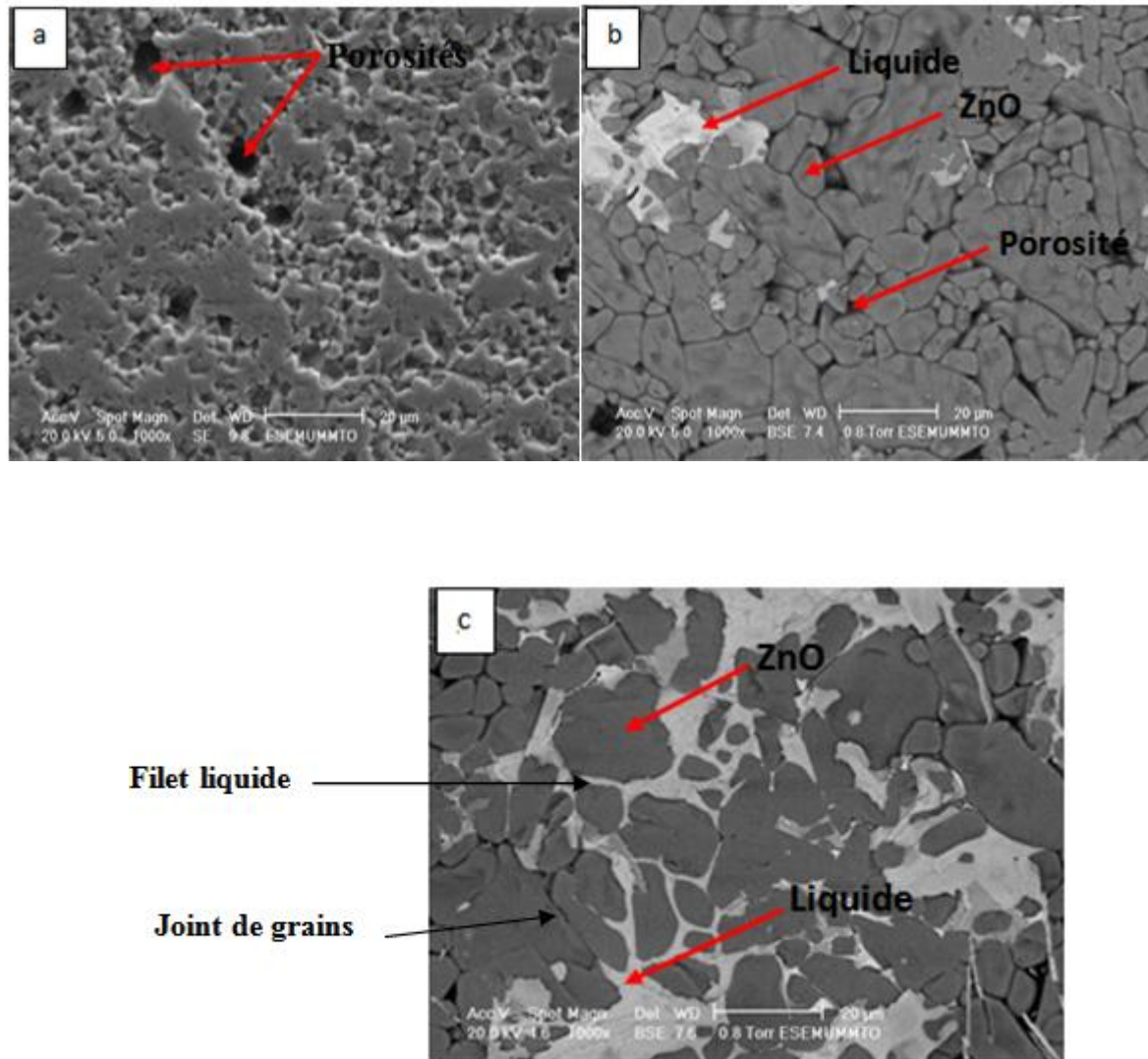


Figure V.5 Micrographies des mélanges ZnO+1% Bi₂O₃ frittés à de différentes températures
 a) 900°C b) 1050°C c) 1100°C.

V .1.2.2 Caractérisation de l'échantillon ZnO-Bi₂O₃ fritté à 1100°C

a. Analyse EDS-X

Nous avons analysé par dispersion d'énergie EDS-X l'échantillon fritté à 1100° afin de rechercher les différents éléments constitutifs du matériau. Les points d'analyses sont marqués par A et B sur la microstructure de la figure V.6. Ces points sont portés sur deux phases différentes qui apparaissent en blanc et en gris.

Les résultats d'analyses sont portés dans le tableau V.2 et les spectres d'analyses sont illustrés par la figure V.6.

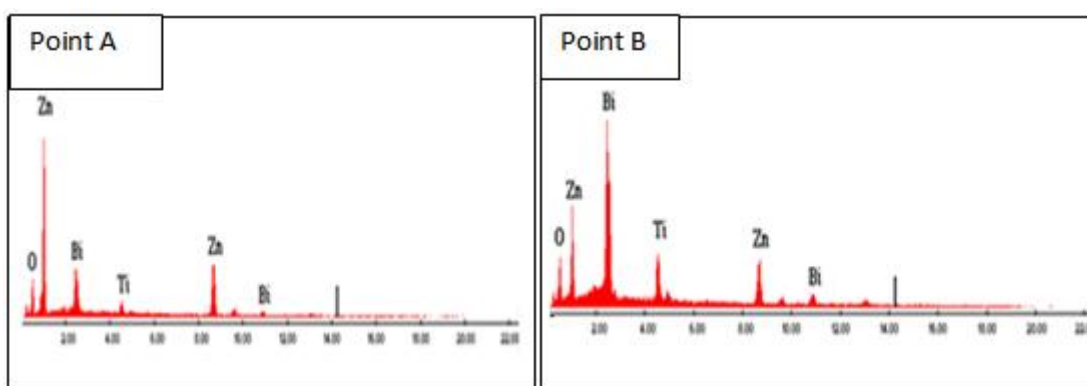
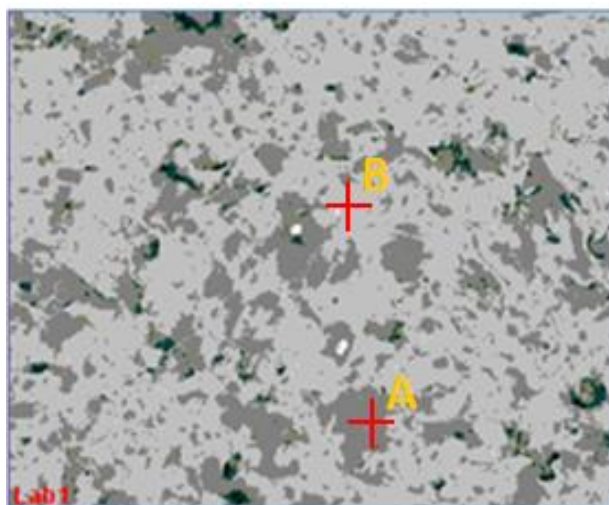


Figure V.6 Spectres d’analyses EDS-X de l’échantillon fritté à 1100°C

Tableau V.2 Résultats d’analyses des points A et B

Zone ciblée	% Zn		% Bi		% O		% Ti	
	Massique	Atomique	Massique	Atomique	Massique	Atomique	Massique	Atomique
A	52,55	41,96	29,58	7,39	14,35	46,82	3,52	3,83
B	24,75	24,20	54,06	16,70	11,96	47,77	8,43	11,25

Les analyses EDS-X de cet échantillon révèlent la présence d’un grand pourcentage de Zn au point A qui est de 52,55% en masse. Cette zone est à l’intérieur d’un grain de ZnO qui apparaît en gris sur la microstructure. Le point B montre en revanche un fort pourcentage de Bi avec une faible teneur en Zn. La présence de ces deux éléments dans les plages blanches est en faveur d’un eutectique ZnO-Bi₂O₃ [41].

L'oxygène est également détecté dans les deux zones. La présence de Ti est attribuée à une contamination au four puisque cet élément n'a pas été révélé dans les poudres de départ.

b. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon fritté à 1100°C

Le diffractogramme (figure V.7) présente des pics de diffraction de ZnO de fortes intensités tandis que les raies d'oxyde de bismuth sont relativement moins intenses en raison du faible pourcentage de cet oxyde et une répartition aux joints de grains. Le titane qui n'apparaît pas aux rayons X est probablement en solution à l'état atomique.

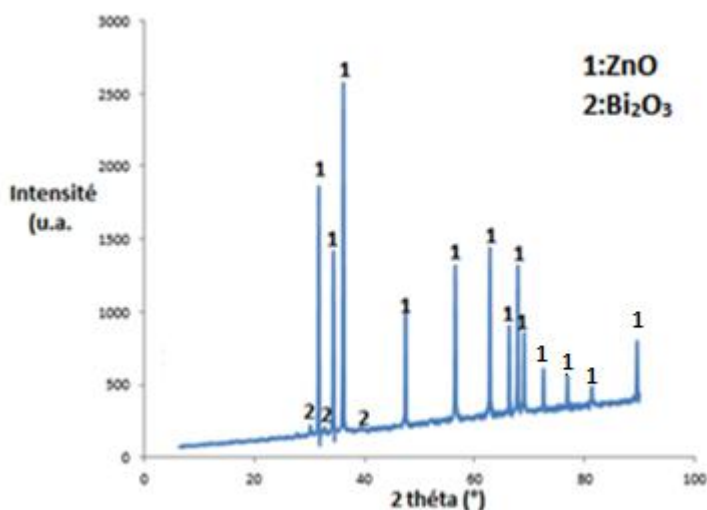


Figure V.7 Diffractogramme de l'échantillon fritté à 1100° C.

V.2 Elaboration et caractérisation des échantillons de ZnO en présence de MgO

La poudre du mélange de ZnO avec 1% de MgO a été caractérisée par les deux méthodes la diffraction des rayons X et l'observation au microscope électronique à balayage.

Ø Analyse par diffraction des rayons X

La poudre a été analysée par la méthode de la diffraction des rayons X, le diffractogramme est porté sur la figure V.8

Le diffractogramme nous montre la présence des pics de ZnO uniquement étant donné le faible pourcentage de MgO dans le mélange et les pics de diffraction de MgO sont des mêmes angles que ZnO.

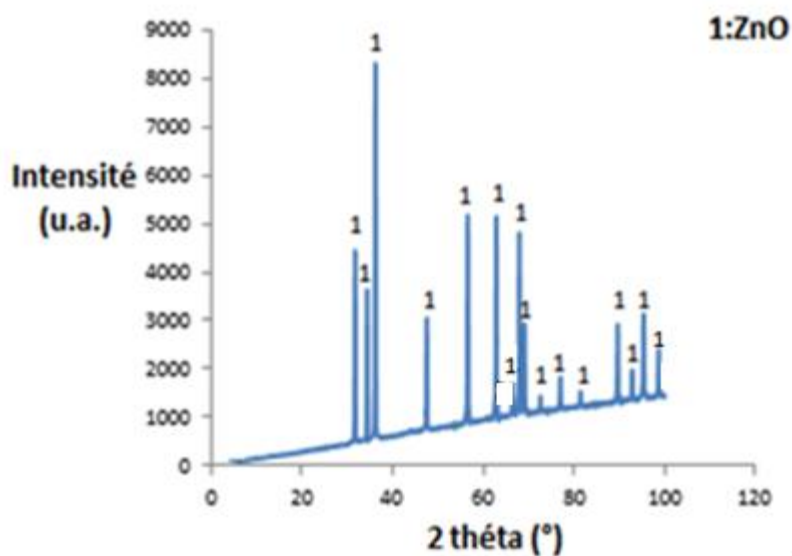


Figure V.8. Diffractogramme de la poudre de ZnO en présence de MgO.

Ø Observation par microscopie électronique à balayage MEB

La figure V.9 montre la micrographie MEB de la poudre de ZnO mélangé avec 1% de MgO qui montre aussi des plages non homogènes.

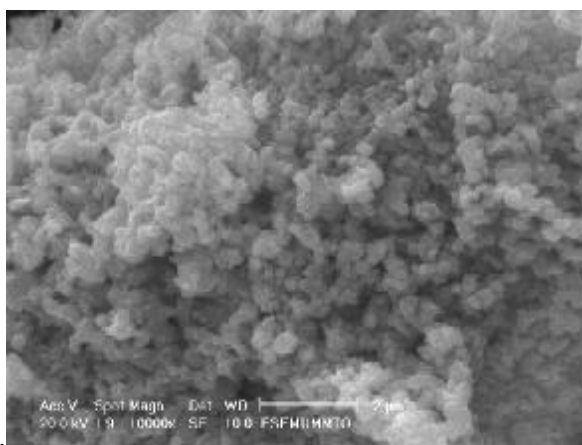


Figure V.9 Micrographie MEB de la poudre de ZnO en présence de MgO.

V.2.1 Détermination de la température de frittage

Le frittage de ZnO en présence de MgO se fait en phase solide. Le point de fusion de MgO est de 2800 °C. Les deux constituants demeurent en phase solide, tout au long du traitement thermique, le transport des constituants au sein du matériau est assuré par la diffusion[40].

La température optimale du frittage est déterminée par des essais sur les échantillons de ZnO en présence de 1% en masse de MgO.

Les échantillons ont été frittés à des températures différentes dans un four sous air, à savoir 1000°C et 1100°C, En raison de la faible densification du matériau à 1100°C ; nous avons effectué un autre traitement à 1200°C.

Ces différentes températures, ainsi que le retrait volumique, la densité théorique, la densité apparente, les taux de densification et le pourcentage de porosité des pastilles de ZnO+1%MgO sont calculées et portés sur le tableau V.3

Tableau V.3 Influence de la température de frittage sur les propriétés physiques des échantillons de ZnO frittés en présence de MgO.

Température de frittage T(°C)	Retrait volumique $\frac{\Delta V}{V}$ (%)	Densité apparente r_{app} (g/mm ³)	Densité théorique r_{the} (g/cm ³)	Pourcentage de porosité P(%)	Densité relative r_{rel} (%)
1000	23,18	4,13. 10 ⁻³	5,58	26%	74
1100	32,23	4,68. 10 ⁻³		16%	84
1200	35,38	5,25. 10 ⁻³		6%	94

La figure V.10 montre la variation de la densité relative et le taux de porosité en fonction de la température.

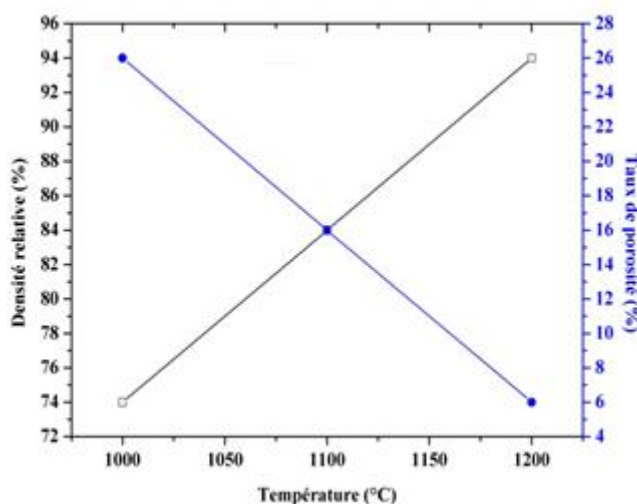


Figure V.10 Variation de la densité et du taux de porosité du fritté ZnO-MgO

La figure V.10 montre l'augmentation de la densité relative et le taux de porosité avec la température du frittage, à partir de cette courbe on remarque que la densité relative maximale qui est de 94 % avec un taux de porosité faible est obtenu pour la température du frittage de 1200°C et d'après ce résultat l'échantillon semble bien densifié. Ceci s'explique par le

rapprochement des particules qui induit l'élimination de la porosité qui explique aussi le retrait volumique de l'échantillon.

La figure V.11 montre la variation du retrait volumique en fonction de la température et d'après la courbe obtenue pour les différentes températures de frittage, nous constatons que le retrait des échantillons augmente avec la température de frittage, il atteint un maximum de 35,38% pour l'échantillon fritté à 1200°C pendant 2 heures. Plus le retrait est important, plus la densité du matériau est proche de sa densité théorique.

La température du frittage choisie est : $T_F = 1200^\circ \text{C}$.

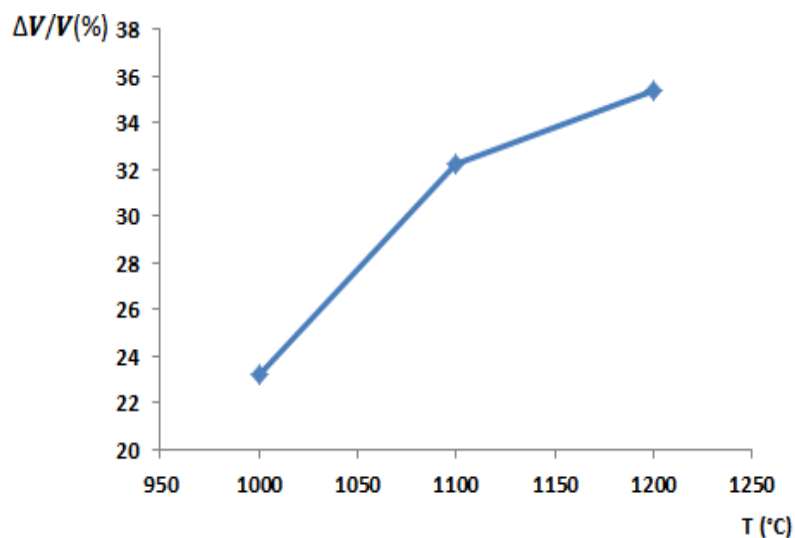


Figure V.11 Variation du retrait volumique en fonction de la température du frittage.

V.2.2 Caractérisation microstructurale du fritté ZnO-MgO

V.2.2.1 Observation au microscope électronique à balayage

Les échantillons ont été ensuite observés au microscope électronique à balayage. Les micrographies de la figure V.12 confirment les résultats du tableau V.2. En effet, l'échantillon fritté à 1000°C est poreux tandis que les échantillons frittés à 1100°C et 1200°C sont densifiés et les grains de ZnO observés sur les micrographies V.12.b, et V.12.c sont gros et plus rapprochés et mettent en évidence les joints de grains. L'augmentation de la température de frittage permet d'expliquer le grossissement des grains. Les résultats sont portés sur la figure V.12 (la taille des grains, la distribution de la taille des grains)

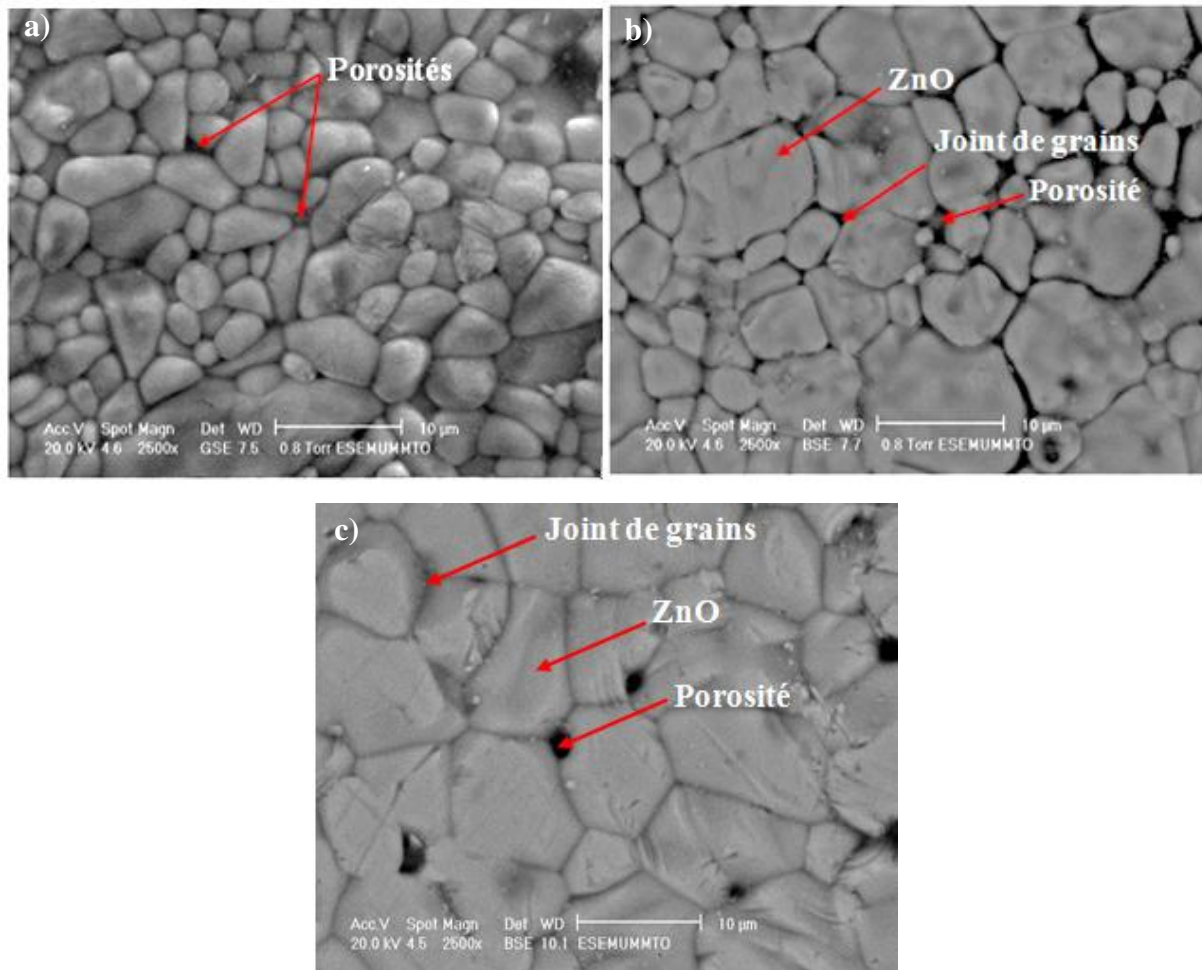


Figure V.12 Micrographie MEB des échantillons ($\text{ZnO}+1\%\text{MgO}$) frittés à différentes températures

a) 1000°C b) 1100°C c) 1200°C

V .2.2.2 Caractérisation de l'échantillon ZnO-MgO fritté à 1200°C

a. Analyses EDS-X

Nous avons analysé par dispersion d'énergie EDS-X l'échantillon fritté à 1200°C afin de révéler la répartition des éléments constitutifs du matériau. La figure V.13 montre les points ciblés par l'analyse. Les teneurs massiques et atomiques de chaque élément, dans ces zones, sont consignées dans le tableau V.4.

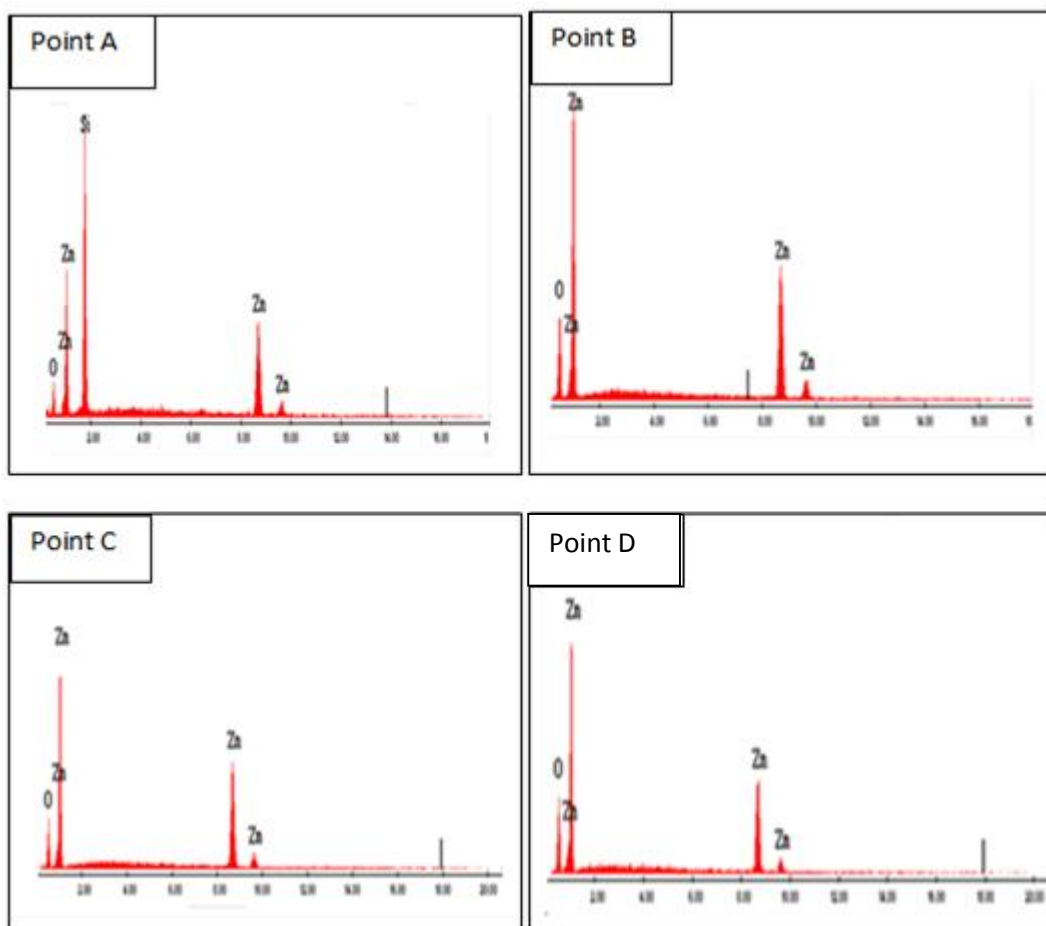
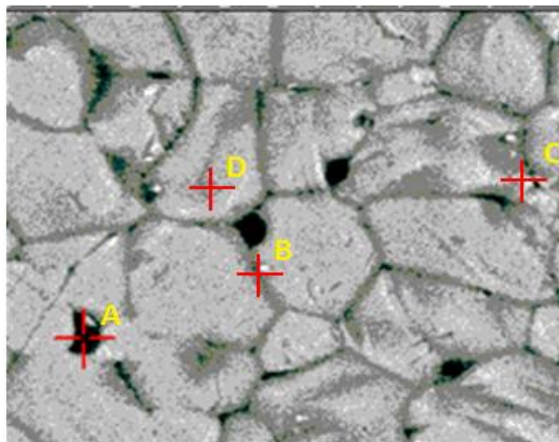


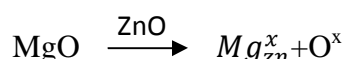
Figure V.13 Résultats EDS-X de l'échantillon fritté à 1200°C pendant 2h.

Tableau V.4 Résultats d'analyses EDS-X de ZnO fritté en présence de MgO

Zone ciblée	% Zn		% O		% Si	
	massique	Atomique	massique	atomique	massique	atomique
A	63,49	39,89	6,09	15,63	30,42	44,49
B	84,88	57,87	15,12	42,13	0,00	0,00
C	88,53	65,39	11,47	34,61	0,00	0,00
D	81,78	52,35	18,22	47,65	0,00	0,00

Les analyses EDS-X de cet échantillon révèlent la présence d'un grand pourcentage de Zn aux points B, C et D tandis que le point A contient un taux relativement plus faible (63,49%). Le point A cible une phase noire qui semble être un pore mais qui contient 30,42 % en masse de silicium qui est probablement une impureté de contamination puisque il n'est pas détecté dans les autres points analysés. Aux points B, C et D seuls les atomes de Zn et d'oxygène sont identifiés. L'atome de Mg n'est pas révélé puisqu'il est en faible quantité il rentre dans la solution solide de ZnO dans MgO. En effet le diagramme d'équilibre MgO-ZnO [48] prévoit une dissolution de ZnO dans le MgO jusqu'à 56% à haute température. Cette solubilité se fait par dissolution des cations de Zn dans les sites cationiques du réseau de MgO ce qui engendre une solution solide de substitution.

La substitution des cations Mg^{2+} dont le rayon cationique est de l'ordre de 0,57 Å dans le réseau par ceux de Zn^{2+} de rayon cationique légèrement plus élevé 0,60 Å [48] qui est expliquée par la relation la relation de Kroger et Vink :



Avec :

Mg_{Zn}^x : Cation Mg^{2+} remplaçant le cation Zn^{2+} dans le réseau de la structure du Wurtzite de l'oxyde du zinc.

O^x : anion d'oxygène en position régulière du réseau cristallin dont la charge est négative.

b. Analyse par diffraction des rayons X

L'échantillon a été analysé par diffraction des rayons X dont les résultats sont illustrés sur la figure V.14. Le diffractogramme ne présente que les pics caractéristiques de la structure Wurtzite de ZnO, le traitement du diffractogramme à l'aide du logiciel EVA permet de constater un léger décalage des pics de ZnO vers la droite ce qui se traduit par une diminution du paramètre de maille. En effet, la relation de Bragg permet d'expliquer la modification de la distance interréticulaire de la famille de plans en position de diffraction lors d'une

substitution atomique. Dans notre cas le décalage des raies se fait vers les grands angles ce qui traduit une augmentation de l'angle de diffraction θ qui correspond à une diminution de la distance interréticulaire et par conséquent à une diminution du paramètre de maille.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$$d = \frac{l}{2\sin\theta}$$

Ce résultat justifie bien la réaction précédente de substitution de quelques ions de Zn^{2+} par ceux de Mg^{2+} .

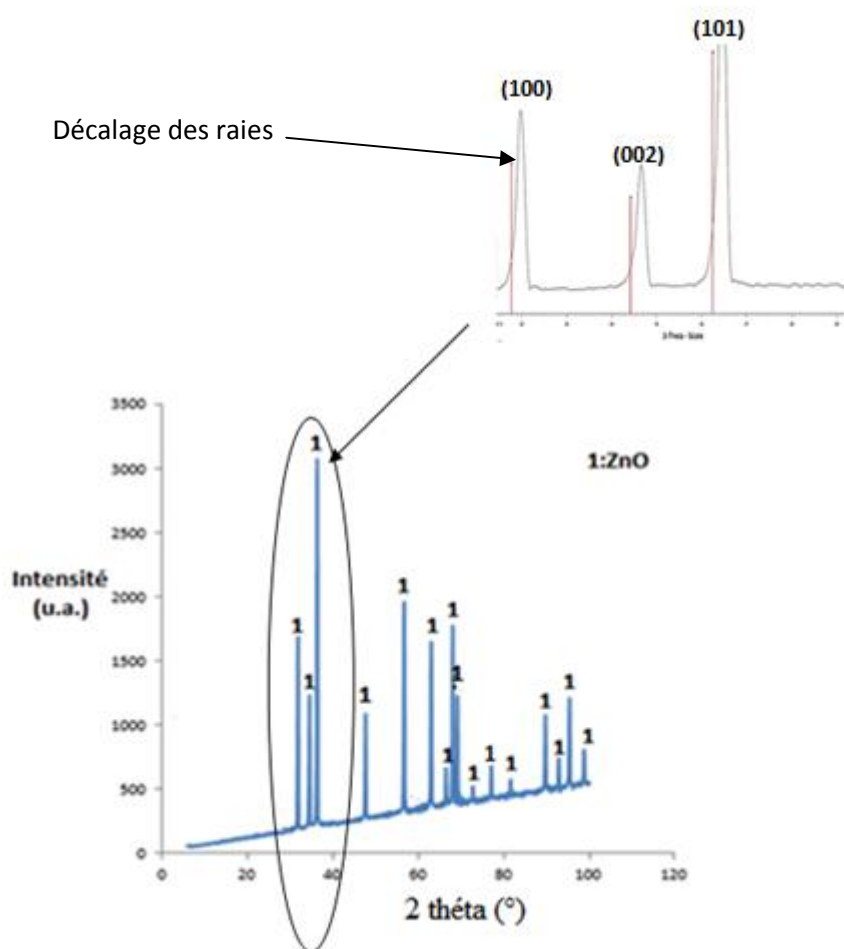


Figure V.14 Diffractogramme de l'échantillon fritté à 1200° C.

Les cations de magnésium se retrouvent ainsi en substitution dans le réseau cristallin ce qui explique l'absence des raies de MgO dans le diffractogramme.

V.3 Comparaison de la densification de ZnO en présence de MgO et Bi₂O₃

La figure V.15 montre la variation de la densité relative en fonction de la température pour les deux échantillons respectivement frittés en présence de Bi₂O₃ et de MgO.

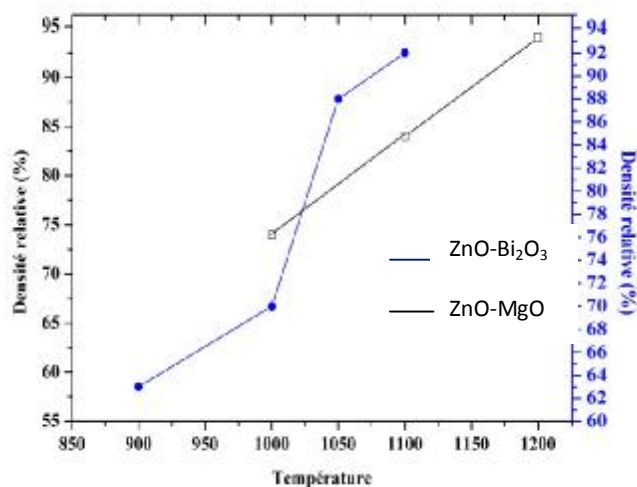


Figure V.15 Comparaison de la densification de ZnO en présence de Bi₂O₃ et MgO.

La courbe de la figure V.15 montre que l'échantillon fritté en présence de Bi₂O₃ présente des taux de densification plus élevés comparés au fritté en présence de MgO avec les mêmes paramètres de frittage. La densité relative atteint son maximum de 92% pour l'échantillon fritté en présence de Bi₂O₃ à la température de frittage de 1100°C tandis qu'elle est de 84% pour le fritté en présence de MgO à la même température de frittage.

Le taux de densification pour l'échantillon fritté en présence de MgO atteint son maximum de 94% à la température de 1200°C expliquant ainsi un bon frittage mais à température relativement élevée.

La température de frittage idéale est de l'ordre de 1100°C pour les céramiques de ZnO en présence de Bi₂O₃ car elle présente un taux de densification de 92% tandis qu'en présence de MgO elle est de l'ordre de 1200°C avec un taux de densification de 94%.

L'ajout de Bi₂O₃ assure la densification rapide de ZnO en raison de la formation d'un eutectique à basse température (740 °C) [36]. La présence de cet eutectique assure un frittage en phase liquide qui densifie le matériau à plus basse température. La phase liquide remplit une grande part de la porosité et se répartit aux sous forme de minces filets aux interfaces par capillarité. Ainsi, l'analyse par microscopie électronique à balayage révèle des zones densifiées contenant l'eutectique ZnO-Bi₂O₃ (figure V.5). En outre, des analyses EDS-X effectuées sur cet eutectique confirment la présence des atomes de Zn, Bi et O.

V.4 Caractérisation diélectrique

V.4.1 Mesures diélectriques de l'échantillon de ZnO en présence de Bi₂O₃

Des mesures des constantes diélectriques et des pertes diélectriques ont été effectuées sur les céramiques denses à base de ZnO en présence de 1% de Bi₂O₃. Pour cela, nous avons utilisé des fréquences de 1, 10, 100 et 1000 KHz et deux différentes températures (l'ambiante et 100°C). à l'aide de l'impédance mètre du type HP 4281A.

Les résultats des mesures des permittivités et des pertes diélectriques sont portés dans le tableau V.5

Tableau V.5 Propriétés diélectriques de l'échantillon de ZnO en présence de Bi₂O₃

Température de mesure (°C)	Fréquences (KHz)	Permittivités diélectriques ϵ_r		Pertes diélectriques $\tan \delta$	
		Fritté à 1000°C	Fritté à 1100°C	Fritté à 1000°C	Fritté à 1100°C
23	1	2932,95	7462,87	0,06091	0,23109
	10	2705,95	5862,89	0,8833	0,1722
	100	2176,54	4384,75	0,2808	0,3167
	1000	1046,01	1959,81	0,6586	0,7879
100	1	3244,98	8756,46	0,0922	0,3812
	10	2931,18	6602,38	0,06416	0,17611
	100	2707,61	5623,20	0,06926	0,11606
	1000	2442,77	5035,43	0,2210	0,2809

V.4.1.1 Permittivité diélectrique

Les résultats révèlent que :

- A une température donnée, les valeurs de ϵ_r diminuent sensiblement quand la fréquence augmente.
- L'échantillon fritté à 1000°C présente des permittivités diélectriques plus faibles par rapport à l'échantillon fritté à 1100°C qui atteint son maximum qui est de 8756,46 pour une fréquence de 1KHz.

Les figures V.16 et V.17 représentent la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

On constate sur les figures V.16 et V.17 que la permittivité diélectrique varie inversement avec la fréquence et que ses valeurs sont plus importantes aux basses fréquences et cela pour les deux échantillons ce qui confirme le phénomène de polarisation à basse fréquence ou les différents types de polarisations répondus aux champs de polarisation (polarisation atomique (ionique), polarisation interfaciale) [9].

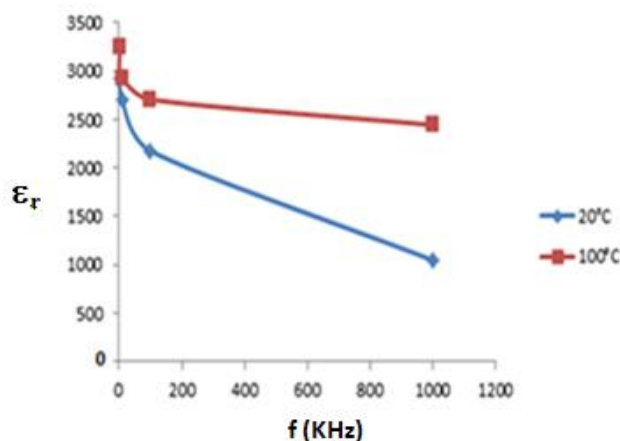


Figure V .16 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C.

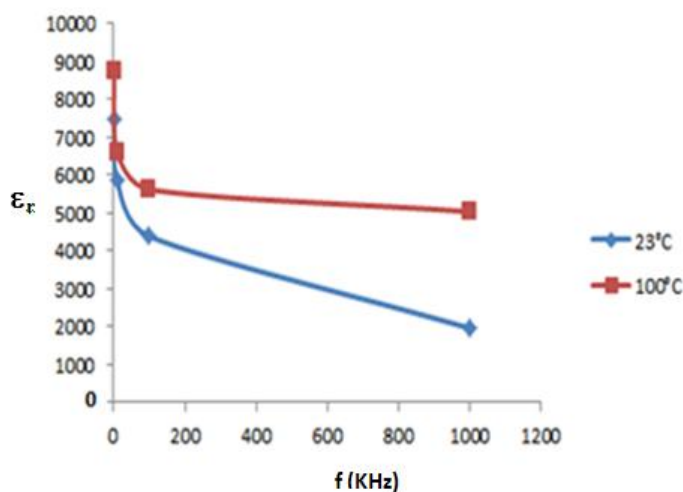


Figure V .17 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1100°C.

La figure V.16. montre que la valeur maximal de la permittivité est de 3244,98 qui est due au faibles densification de la céramique et la présence de porosité, Tandis que pour l'échantillon fritté à 1100°C le volume de la porosité est faible.

Les valeurs de la permittivité sont plus importantes à température ambiante et aux basses fréquences polarisation de type atomique due au mouvement des cations et des anions autour de leur position d'équilibre [8].

V.4.1.2 Pertes diélectriques

D'après les résultats du tableau V.5, nous pouvons conclure que :

- A la température ambiante la valeur des pertes diélectriques est plus basse à la fréquence de 1KHz et cela pour l'échantillon fritté à 1000°C.
- L'angle de perte étant à sa valeur minimale lorsque la permittivité relative étant à la valeur maximale et inversement.

Les figures V.18 et V.19 représentent la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence :

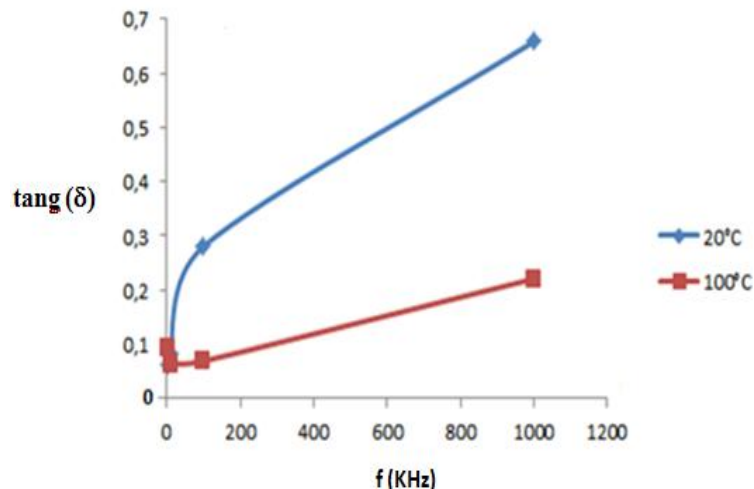


Figure V.18 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C.

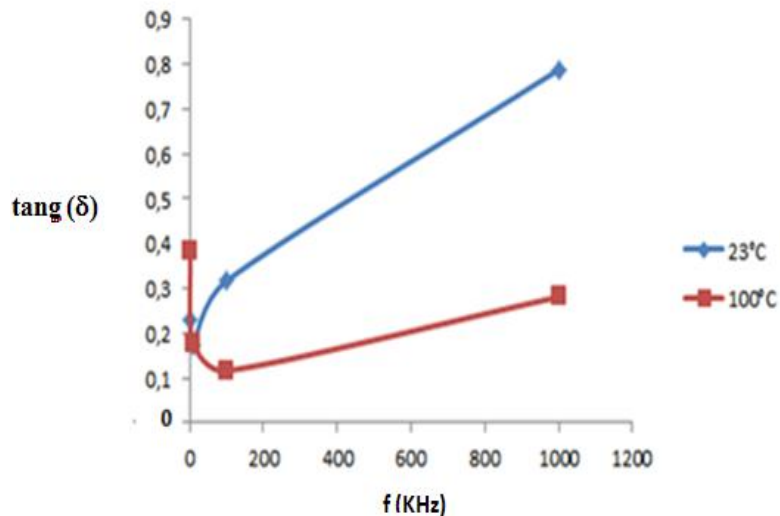


Figure V.19 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1100°C .

On peut observer sur les figures V.17 et V.18 que les pertes diélectriques augmentent avec la fréquence. L'apparition des pertes diélectriques en général peut être expliquée comme suit: aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas.

L'échantillon fritté à 1000°C présente des valeurs de pertes diélectriques plus grandes par rapport à l'échantillon fritté à 1100°C ce qui est dû à sa faible densification. Le matériau fritté à 1100°C est plus isolant en raison de sa faible valeur de $\tan(\delta)$.

V.4.2 Mesures diélectriques de l'échantillon de ZnO en présence de MgO

Les résultats de mesure de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques de l'échantillon fritté en présence de MgO sont donnés dans le tableau V.6

Tableau V.6 Propriétés diélectriques de l'échantillon ZnO-MgO fritté

Température de mesure (°C)	fréquences	Permittivités diélectriques (ϵ_r)		Pertes diélectriques tang (d)	
		Fritté à 1000°C	Fritté à 1200°C	Fritté à 1000°C	Fritté à 1200°C
		ambiante	1	1165,68	2515,98
	10	860,22	943,136	2,447	0,952
	100	513,19	276,63	0,7300	1,152
	1000	109,57	64,46	2,4626	1,301
100	1	1177,53	4345,29	-	-
	10	1005,32	1773,04	2,0008	1,1616
	100	538,99	638,57	8,957	0,9993
	1000	298,84	152,12	-	1,3847

V.4.2.1 Permittivité diélectrique

Les figures V.20 et V.21 représentent la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

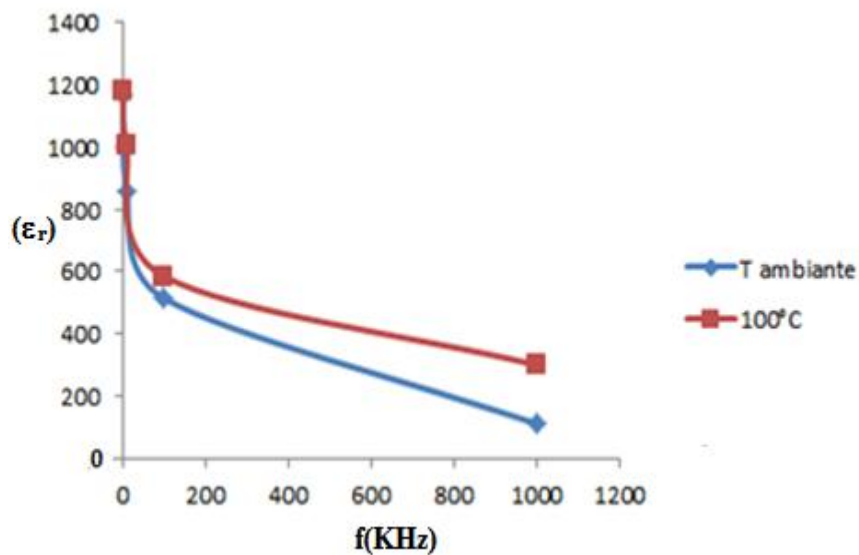


Figure V .20 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C

L'échantillon fritté à 1000°C présente de faibles valeurs de permittivité diélectrique et atteint son maximum à $\epsilon_r = 1177,53$ qui est déjà une valeur très faible ce qui explique la faible densification de l'échantillon.

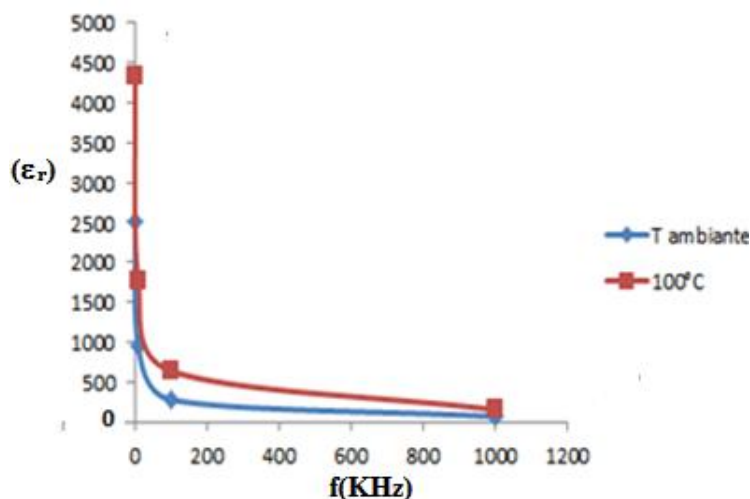


Figure V .21 Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1200°C

Les valeurs de la permittivité sont plus grandes pour l'échantillon fritté à 1200°C elle atteint son maximum à 4345,29 à la température de 100°C et sa valeur est relativement plus basse à la température ambiante et aux grandes fréquences. Ceci est expliqué par le désordre cationique dû à la substitution des cations de Mg^{2+} par ceux de Zn^{2+} de même charge [48].

V.4.2.2 Pertes diélectriques

Les résultats de mesure sont donnés sur les figures V.22 et V.23 qui représentent la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence des échantillons frittés à 1000 et 1200°C.

Les résultats montrent que :

- les valeurs des pertes diélectriques sont plus grandes dans ce cas comparées à celles des échantillons frittés en présence de Bi_2O_3 donc ce matériau est moins isolant.
- Pour l'échantillon fritté à 1000°C, on constate que les pertes diélectriques sont relativement plus élevées à la température de 100°C qu'à la température ambiante.
- une augmentation graduelle de l'angle de perte tang (δ) jusqu'à atteindre un maximum de 8,957 à la fréquence de 1MHz est observée .Pour l'échantillon fritté à 1000°C. Cette valeur est très élevée ce qui montre un comportement conducteur pour ce matériau

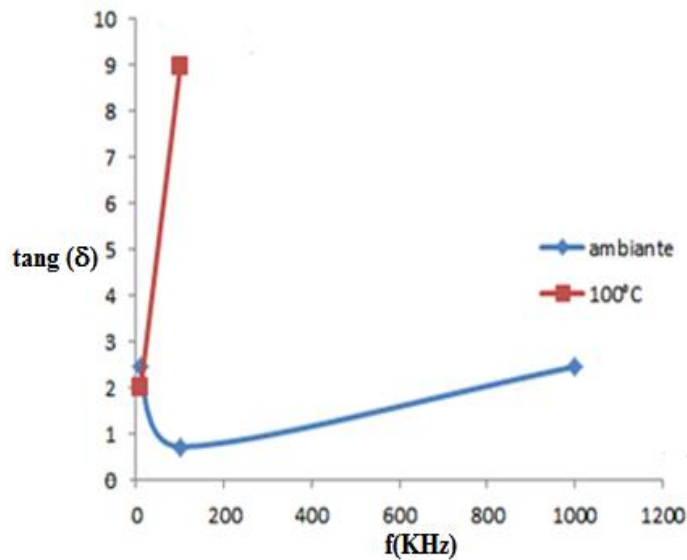


Figure V.22 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1000°C.

Pour les pastilles frittées à 1200°C, les pertes diélectriques sont relativement plus basses à la température de 100°C jusqu'à une certaine fréquence au-delà de laquelle ces pertes deviennent plus élevées qu'à la température ambiante comme le montre la figure V.23

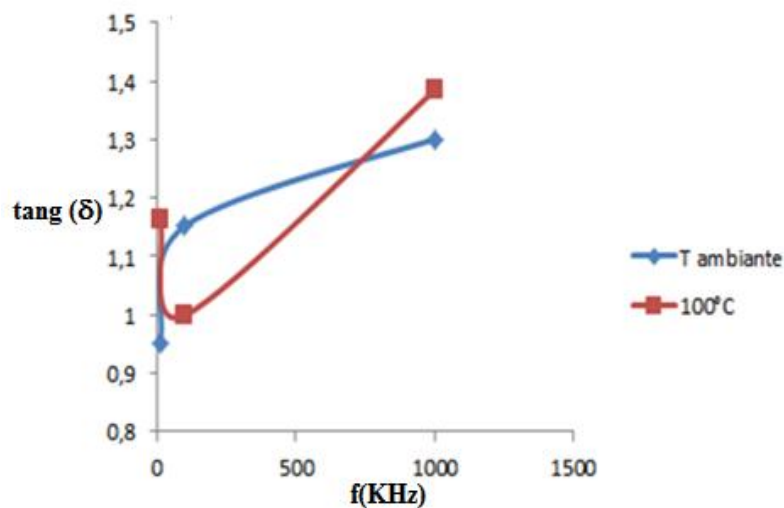


Figure V.23 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de l'échantillon fritté à 1200°C.

V.5 Comparaison des résultats de mesure diélectrique

Les constantes diélectriques mesurées sur les frittés ZnO-MgO et ZnO-Bi₂O₃ ont été comparées pour déterminer le matériau ayant un comportement d'isolant. Ceci nous permet d'émettre les conclusions suivantes :

- Les valeurs de la permittivité diélectrique sont plus faibles dans le matériau fritté en présence de MgO. En effet, en présence de Bi_2O_3 un excès de charges positives est produit au niveau des joints de grains par apport des cations trivalents Bi^{3+} . Ceci se traduit par l'apparition dans tout le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique qui fait augmenter la constante diélectrique. En revanche, en présence de MgO la substitution des cations de Mg^{2+} bivalent par ceux de Zn^{2+} de même charge ne crée aucun déséquilibre de charge ce qui diminue la permittivité.
- La valeur de la permittivité atteint son maximum qui est de 4345,29 à la fréquence de 1 KHz et à la température de 100°C pour l'échantillon ZnO-MgO fritté à 1200°C alors qu'elle est de 8756,46 pour l'échantillon fritté en présence de Bi_2O_3 dans les mêmes conditions mais à une température de frittage plus faible (1100°C). Cela est dû au phénomène de polarisation observé en présence de Bi_2O_3 .

La figure V. 24 montre la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour les deux échantillons respectivement frittés en présence de Bi_2O_3 et de MgO.

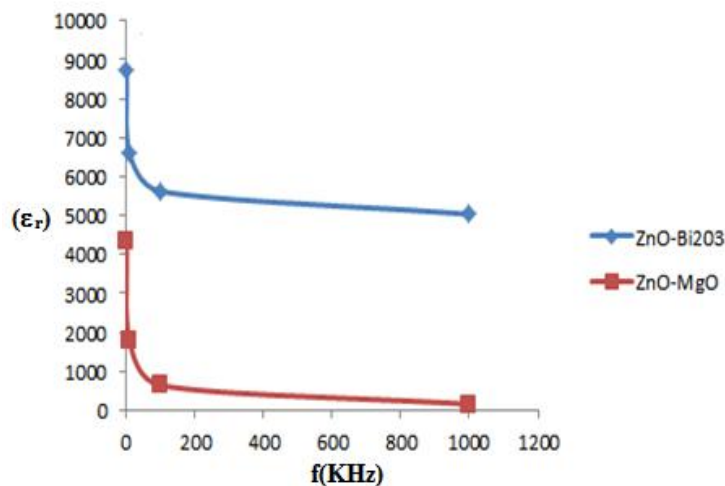


Figure V.24 Comparaison de la permittivité de ZnO en présence de MgO et Bi_2O_3

Ces résultats nous permettent donc de dire que les céramiques frittées en présence de Bi_2O_3 présentent une permittivité élevée et de faibles pertes diélectriques ($\text{tang } \delta < 0,8$) ce qui leur confère un bon comportement d'isolant.

Conclusion générale

Conclusion

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des céramiques à base d'oxyde de zinc par frittage en présence d'ajouts et leur caractérisation afin de rechercher un ajout convenable pour améliorer les propriétés de ces céramiques

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation des céramiques sous forme de pastilles, nous avons étudié le traitement thermique du frittage dans le but de voir l'influence de la température ainsi que des ajouts (oxyde de bismuth et oxyde de magnésium) sur les propriétés physico-chimiques du matériau obtenu. L'évolution structurale et microstructurale sont examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X. Les propriétés diélectriques du matériau ont été mesurées et comparées en fonction de la composition.

La densification des compositions étudiées nous a permis de choisir les températures optimales de frittage. Les frittés à ces températures ont révélé au microscope électronique à balayage une bonne densification avec une distribution homogène des tailles des grains. En présence du bismuth une phase eutectique a été observée aux joints de grains de ZnO. Cette phase qui fond à 740°C a permis un frittage en phase liquide qui densifie le matériau à température relativement basse.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon fritté en présence de MgO présente uniquement les pics caractéristiques de l'oxyde de Zinc ; ces pics sont décalés vers les grands angles de diffraction ce qui est en faveur de la formation d'une solution solide de substitution dont le paramètre de maille diminue. Cette diminution s'explique par la substitution des cations Zn^{2+} dans le réseau par ceux de Mg^{2+} .

L'étude des propriétés diélectriques des céramiques sous différentes fréquences (1, 10, 100 et 1000 KHz) et à deux températures (l'ambiante et 100°C) a conduit à la mise en évidence du comportement diélectrique des deux mélanges.

L'étude des propriétés diélectriques montre que les céramiques frittées en présence de Bi_2O_3 présentent une bonne polarisation et d'intéressantes propriétés diélectriques à la température de 100°C et à basse fréquence. En présence de MgO la substitution cationique de Mg^{2+} dans le réseau de ZnO fait diminuer les propriétés diélectriques du matériau.

L'oxyde de bismuth permet un bon frittage de ZnO à la température de 1100°C. La céramique ainsi élaborée présente des propriétés diélectriques intéressantes lui conférant un comportement d'isolant. Ceci nous permet de classer le Bi_2O_3 comme ajout convenable à l'effet de synthétiser des céramiques diélectriques par frittage de ZnO.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] C.Janot et Ilschner, Traité des Matériaux, n° 19, MatériauxÉmergents, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [2] W. D .Callister : Science et génie des matériaux, Éditions Modulo,(2001)
- [3] J-P. Baillon & J. M. Dorlor : Des Matériaux. Presse internationale, école polytechnique de Montréal, (2000).
- [4] J-M. Haussonne : Céramiques pour composants électroniques. Technique de l'ingénieur. E1820.
- [5] M.Khachane : Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz. Thèse doctorat de l'Université du Sud Toulon Var ,(2007).
- [6] A.Mailinge : étude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application a l'élaboration de fibres. Thèse de l'Université de Bordeaux 1,(2011).
- [7] A. Chaouchi : Synthèse et caractérisation de matériaux $[Ba_{1-x} s_xTiO_3]$ par technique sol-gel, thèse doctorat de l'université Mouloud Mammeri ,(2008).
- [8] J-P Manceau : Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans lescapacités Métal-Isolant-Métal.These de doctorat de l'université Joseph Fourier,(2008).
- [9] C.Kittel: Introduction to solid state physics .john wiley and sons, 3 New York,(1961).
- [10] K. Omar M. D. Johan Ooi & M. M. Hassin: Investigation on Dielectric Constant of Zinc Oxide, modern applied science ,(2009).
- [11] M.Eudier: Fabrication des produits frittés. Technique de l'ingénieur, M 864.
- [12] D. Bernache-Assollant,P.Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques. Partie 1 : frittage en phase solide, Chimie physique du frittage, Edition Hermès Paris, (1996) .
- [13] J.Peyssou : Le frittage, Industrie céramique n°66, (avril 1973).
- [14] D.Bernache-Assolant: Chimie physique du frittage, formation céramiqueédition HERMES,(1993).
- [15] G. Beranger et Cizeron: métallurgie des poudres. Encyclopédia Universalis,(2009).
- [16] J.Barralis, G. Maeder : Métallurgie ; élaboration, structures-propriétés, normalisation. Nathan,(1997).
- [17] L'actualité Chimique : Les Matériaux Carbonés, (mars-avril 2006).
- [18] M. Gilliota, G. Djelloulia, A. Hadjadja : MATERIAUX 2010, Université Reims Champagne-Ardenne, GRESPI Nantes, France,(octobre 2010).

- [19] T.Amor : Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO.Thèse de doctorat à l'université MANTOURI de Constantine ,(2009).
- [20] U.Ozgun, Ya.I.Alivov, C.Liu,Aliovov,C.Liu,A.Teke ;M.A.Reshchicov,S.Dogan,V.Jcho and H .Morkoç :JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98 ,(2005).
- [21] A. Moustaghfir : élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de doctorat à l'université BLAISE Pascal,(Novembre 2004).
- [22] B. J. Lokhand, M. D. Uplane: Applied Surface Science,(2000).
- [23] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar: Materials Science and Engineering ;(2003).
- [24] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon:Material Chemistry and Physics,(1980).
- [25]M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fische: Applied PhysicsLetter, (2002).
- [26]A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle: Phys. Rev.B, (2000).
- [27] R. Riedel, I-Wei Chen: Ceramics Science and Technology Volume 2: Properties,(2010).
- [28] P. Jitti-a-porn, S.Suwanboon, P.Amornpitoksuk, and O.Patarapaiboolchai: Defects and the optical band gap of ZnO nanoparticles prepared by a grinding method. Journal of Ceramic Processing Research, (2011).
- [29] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Chellouche, R. Mouras, A. Boudrioua: Structural and optical characterization of ZnO nanocrystals embedded in bulk KBr singlecrystal , Journal of Materials Science and Engineering C 23/4-6 (2003).
- [30] T. Ait Ahcene : élaboration, étude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO - Bi₂O₃. Thèse de doctorat de l'université MANTOURI de Constantine, (2007).
- [31] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan : Journal of Crystal Growth,(2005).
- [32] A. Janotti C. G Van de Walle: Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys. 72 (2009).
- [33] A .Yaya, D. Dodoo-Arhin: the influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of sintered zinc oxide,ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences,(2012).
- [34] E. Chitanu, G. Ionita: Obtaining thin layers of ZnO with magnetron sputtering method.International journal of computers,(2010).
- [35] M. Manuel Serrano Servin: Etude du Comportement Electrique et Thermique de Parafoudres à ZnO ; thèse de doctorat à l'école centrale de Lyon, (1988).

- [36] T. K. Gupta, R. L. Coble: Sintering of ZnO: I. Densification and Grain Growth, *Phys. Rev.*, (1968).
- [37] T. Senda, R. C. Bradt: Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO–Bi₂O₃, *Ceramics*, (1990).
- [38] T. Senda R. C. Bradt: Grain Growth of Zinc Oxide during the Sintering of Zinc Oxide–Antimony Oxid, *Ceramics*, (1991).
- [39] Š. Kunej, J. P. Guha, D. Suvorov: The Formation and Stability of a Body-Centered-Cubic γ -Bi₂O₃ Solid solution in the Bi₂O₃ -ZnO system, *Acta Chim. Slov.* (2004).
- [40] Naoki Ohashi, Optoelectronics Group: Clarification of Phase Diagram in a (Zn, Mg)O Pseudo Binary System by Using Ultra-Fine MgO Source Powder, NNIN REU Research Accomplishments, (2008).
- [41] E.M. El-Meliegy, Hesham I. Saleh, M. Selim: Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors, *Materials Characterization* 52 (2004).
- [42] Hong-Yu Liu , Hui Kong , Xue-Ming Ma , Wang-Zhou Shi: Microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors prepared by high-energy ball milling, *J Mater Sci* (2007).
- [43] M. G. M. Sabri, B. Z. Azmi, Zahid Rizwan, M. K. Halimah, M. Hashim et M. H. M. Zaid: Effect of temperature treatment on the optical characterization of ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ varistor, *ceramics*, (2011).
- [44] F. Apaydin: The effect of CuO on the grain growth of ZnO, *journal of materials science*, (2005).
- [45] Mehdi Mazaheri, A. M. Zahedi, S. K. Sadrnezhad: Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [1] 56–63 (2008)
- [46] XU Dong, CHENG Xiao-nong, YAN Xue-hua, XU, Hong-Xing, SHI Li-yi : Sintering process as relevant parameter for Bi₂O₃ vaporization from ZnO-Bi₂O₃-based varistor, *ceramics*, (2009).
- [47] W. Onreabroy, N. Sirikulrat, A.P. Brown. Hammond and S.J. Milne: Properties and intergranular phase analysis of ZnO-CoO-Bi₂O₃ varistor; *Solid State Ionics*, 177 (2006).
- [48] C. JIN: Growth and Characterization of ZnO and ZnO-Based Alloys $M_xZn_{1-x}O$ and $M_nxZn_{1-x}O$; These doctorat de l'université de de Californie du nord, (2003).

Annexes

Pattern : 00-041-1449

Radiation = 1.540600

Quality : High

Bi₂O₃

Bismuth Oxide
Bismite, syn

Lattice : Monoclinic

S.G. : P21/c (14)

a = 5.84990

b = 8.16980

c = 7.51230

a/b = 0.71604

c/b = 0.91952

beta = 112.99

Z = 4

Mol. weight = 465.96

Volume [CD] = 330.52

Dx = 9.364

Dm = 8.640

l/|cor = 1.40

Sample source or locality: Sample from Ferak (purissimum).
Color: Light yellow
Temperature of data collection: Pattern taken at 20 C.
Additional pattern: To replace 14-699 and validated by calculated pattern 27-53.
Optical data: B=<2.43
Data collection flag: Ambient.

Wies, S., Eysel, W., Mineral.-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany.,
ICDD Grant-in-Aid (1989)

Radiation : CuKα1

Lambda : 1.54056

SS/FOM : F30= 78(0.0079,49)

Filter : Monochromator crystal

d-sp : Guinier

Internal standard : Si

2th	l	h	k	l	2th	l	h	k	l
16.781	1	0	1	1	69.278	1	-2	4	4
19.713	2	-1	1	1	69.565	2	-4	2	1
21.722	3	0	2	0	69.654	5	-3	4	3
24.558	1	-1	0	2	69.802	1	4	0	0
25.303	1	0	2	1	70.420	1	0	6	1
25.757	4	0	0	2	70.608	1	0	5	3
26.923	40	1	1	1	70.797	1	-4	1	4
27.378	100	1	2	0	70.883	3	4	1	0
28.001	10	0	1	2	71.390	6	-1	6	1
32.485	10	-2	1	1	71.484	1	-2	5	3
33.040	45	-1	2	2	*71.484	1	2	5	1
*33.040	45	1	2	1	72.033	2	0	2	5
33.242	30	2	0	0	72.320	3	2	3	3
33.942	3	0	2	2	72.397	1	1	3	4
35.043	25	-2	1	2	73.429	1	-4	3	2
*35.043	25	2	1	0	74.031	2	-4	2	4
35.407	18	0	3	1	74.384	2	1	6	1
35.907	2	1	0	2	74.921	2	-4	3	1
36.963	10	1	3	0	75.600	1	-3	4	4
37.596	6	1	1	2	76.106	1	2	0	4
40.054	3	-2	2	2					
40.625	1	0	1	3					
41.462	5	1	3	1					
41.885	4	-2	1	3					
42.354	18	1	2	2					
44.294	2	0	4	0					
45.118	14	0	2	3					
45.467	1	-2	3	1					
46.306	45	0	4	1					
46.992	2	-3	0	2					
47.432	1	-2	3	2					
*47.432	1	2	3	0					
47.577	3	1	4	0					
48.398	7	-3	1	2					
*48.398	7	-3	1	1					
48.577	14	-1	0	4					
49.437	7	-1	3	3					
*49.437	7	1	3	2					
49.959	1	1	1	3					
50.393	1	2	0	2					
51.303	5	-1	4	2					
51.636	2	-2	1	4					
51.706	9	2	1	2					
51.920	8	0	3	3					
52.375	45	-3	2	1					
52.999	11	2	3	1					
53.809	1	-1	2	4					
54.170	1	0	1	4					
54.773	12	-2	4	1					
55.437	10	-2	2	4					
55.495	10	2	2	2					
55.907	3	3	2	0					
56.479	1	-2	4	2					
57.756	5	-3	0	4					
57.867	10	0	2	4					
57.943	10	0	5	1					
58.268	9	-1	4	3					
58.564	1	-3	3	1					
58.971	9	-3	1	4					
59.033	9	1	5	0					
*59.033	9	3	1	1					
59.893	1	-1	3	4					
60.507	1	0	4	3					
61.490	30	2	3	2					
*61.490	30	2	4	1					
61.822	10	-3	3	3					
62.292	4	1	5	1					
62.446	3	1	0	4					
62.544	1	3	2	1					
62.846	1	0	5	2					
63.435	1	-2	1	5					
63.561	1	-4	0	2					
63.697	1	0	3	4					
64.709	1	-4	1	2					
65.377	2	-2	5	1					
66.266	3	-4	1	1					
66.597	2	-3	4	2					
*66.597	2	-3	4	1					
66.812	5	-2	2	5					
66.904	7	-2	5	2					
67.467	1	3	0	2					
67.872	1	1	4	3					
68.142	1	3	3	1					
68.573	2	3	1	2					
68.791	1	0	1	5					
68.918	2	0	6	0					

Pattern : 00-045-0946

Radiation = 1.540600

Quality : High

MgO

Magnesium Oxide
Periclase, syn

2th	i	h	k	l
36.937	4	1	1	1
42.917	100	2	0	0
62.304	39	2	2	0
74.691	5	3	1	1
78.630	10	2	2	2
94.052	8	4	0	0
105.734	2	3	3	1
109.765	19	4	2	0
127.285	14	4	2	2
143.754	4	5	1	1

Lattice : Face-centered cubic

Mol. weight = 40.30

S.G. : Fm3m (225)

Volume [CD] = 74.68

a = 4.21120

Dx = 3.585

Dm = 3.560

Z = 4

I/lor = 1.00

Sample preparation: MgO (Heraeus, 99.99 %) annealed in open Au crucible at 800 C for 1 week.

Color: Colorless

Additional pattern: To replace 4-829.

General comments: Validated by calculated pattern 43-1022.

Data collection flag: Ambient.

Kem, A., Doetzer, R., Eysel, W., Mineralogisch-Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg, Germany., ICDD Grant-in-Aid (1993)

Radiation : CuK α 1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54060

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F10=101(0.0099,10)

Internal standard : Si

Pattern : 00-036-1451

Radiation = 1.540600

Quality : High

ZnO

Zinc Oxide
Zincite, syn
Also called: chinese white, zinc white

2th	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
31.770	57	1	0	0
34.422	44	0	0	2
36.253	100	1	0	1
47.539	23	1	0	2
56.603	32	1	1	0
62.864	29	1	0	3
66.380	4	2	0	0
67.963	23	1	1	2
69.100	11	2	0	1
72.562	2	0	0	4
76.955	4	2	0	2
81.370	1	1	0	4
89.607	7	2	0	3
92.784	3	2	1	0
95.304	6	2	1	1
98.613	4	1	1	4
102.946	2	2	1	2
104.134	5	1	0	5
107.430	1	2	0	4
110.392	3	3	0	0
116.279	8	2	1	3
121.572	4	3	0	2
125.188	1	0	0	6
133.932	3	2	0	5
136.520	1	1	0	6
138.513	2	2	1	4
142.918	3	2	2	0

Lattice : Hexagonal

Mol. weight = 81.38

S.G. : P63mc (186)

Volume [CD] = 47.62

a = 3.24982

Dx = 5.675

c = 5.20661

Z = 2

Sample source or locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA.
Color: Colorless
General comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
Polymorphism: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).
Temperature of data collection: The approximate temperature of data collection was 26 C.
Additional pattern: To replace 5-664 (5).
Powder data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5).
Optical data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+
Data collection flag: Ambient.

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 76 (1986)

CAS Number: 1314-13-2

Radiation : CuKα1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54060

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F27=131(0.0071,29)