

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI, TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES
SPECIALITE : CHIMIE (OPTION : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT)

Présentée par :

M^{me} SAIDI Malika Épouse KHECHENI

Sujet :

**EFFETS DES CONDITIONS DE SYNTHESE SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES,
FERROELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES DE LA COMPOSITION**



Soutenue publiquement le : 08 Juin 2017

Mr; KADRI Abdelaziz	Professeur	U.M .M, Tizi-ouzou	Président
Mr; CHAOUCHI Ahcène	Professeur	U.M.M, Tizi-ouzou	Rapporteur
Mr; HADJARSI Toufik	Directeur de recherche	CRTSE, Alger	Examineur
Mr; SAIDI Djafar	Directeur de recherche	CRND, Alger	Examineur
Mr; MEDDAD Mounir	Maitre de conférences A	U. Bordj Bou Arreridj	Examineur
.M^{me} AMAOUZ Nouara	Maitre de conférences A	U.M .M, Tizi-ouzou	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou, sous la direction scientifique du Professeur Hocine Smain à qui je témoigne ma sincère et profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, Professeur à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou, pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard, son écoute, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie très sincèrement Monsieur **KADRI Abdelaziz**, Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou de m'avoir fait l'honneur de présider et d'examiner cette soutenance de thèse.

Je remercie vivement Madame **AMAOUZ Nouara**, Maître de conférences A à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou, pour avoir accepté de juger ce travail. Je la remercie aussi pour ses encouragements et ses conseils.

Que Monsieur **MEDDAD Mounir**, Maître de conférences A à Bordj Bou Arreridj, trouve ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur **HADJARSI Toufik**, Directeur de Recherche au CRTSE à Alger, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Monsieur **SAIDI Djafar** Directeur de Recherche; CRND (Alger), pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Christion COUTOIS**, Directeur du laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à M^r **Mohamed RGUITI**, M^r **Yannick LORGOILLOUX**, M^r **Christion COUTOIS**, et M^{me} **Sophie D'ASTORG**, pour leurs enrichissantes discussions scientifiques et pour leurs aides précieuses.

Je n'oublie pas non plus les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de laboratoire (LCAGC) et LMCPA.

Un grand merci à mes amis et à ma famille qui m'ont soutenue pendant cette période.

Dédicaces

Mes dédicaces vont :

À la mémoire de ma mère et de ma belle mère

À mon époux

À mon père

À mon beau père

À mes frères

À ma sœur

À mes belles sœurs

À tous mes amis (es)

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I :GENERALITES

I.1. Diélectricité	5
I.2. Piézoélectricité	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Symétrie et Piézoélectricité	6
I.3. Pyroélectricité	7
I.4. Ferroélectricité	8
I.4.1. Définition	8
I.4.2. Différents types de polarisation	10
I.4.3. Cycle d'hystérésis ferroélectrique	11
I.4.4. Vieillessement	13
I.4.5. Les ferroélectriques classiques et les relaxeurs	13
I.4.6. Température de Curie et transition de phase	14
I.5. Propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique ..	16
I.5.1. Conversion électromécanique	16
I.5.2. Equations piézoélectriques	16
I.5.2.a. Coefficients piézoélectriques	17
I.5.2. b. Coefficient de couplage électromécanique	18
I.6. Applications des matériaux ferroélectriques	20
I.7. Structure pérovskite	22
I.7.1 Généralités	22
I.7.2. Conditions de Stabilité de la structure pérovskite	24
I.7.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale	24
I.8. Matériaux piézoélectriques de structure pérovskite avec et sans plomb	25
1. 8.1 La famille des titano-zirconates de plomb $Pb_{(Zr_{1-x}Ti_x)}O_3$ (PZT)	25
I.8.2. Les matériaux piézoélectriques sans plomb	26
1.8.2.a. Le $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ et les solutions solides	27

1.8.2.b. Ba(Zr,Ti)O ₃	28
1.8.2.c. Système KNbO ₃ –NaNbO ₃ ou KNN	28
Références bibliographiques	33

Chapitre II :METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 Introduction	36
II.2 Technologies de fabrication d'une céramique massive	36
II.2.1 Méthodes de synthèse des poudres céramiques	37
II.2.1.1 Synthèse par voie solide	37
II.2.1.2. Synthèses par voie liquide (chimique)	39
II.2.2. Mise en forme et frittage	43
II.2.2.1. Mise en forme.....	43
II.2.2.2. Frittage en phase liquide.....	45
II.2.2.3.Frittage en phase solide	46
II.2.2.4. Polissage	47
II.3 Techniques de caractérisations	47
II.3.1. Analyses thermiques	48
II.3.2. Analyse radiocristallographie	48
II.3.3. Caractérisation texturale de la poudre et de la céramique	50
II.3.4. Caractérisation diélectriques et Ferroélectriques	51
II.3.4.a. Préparation des échantillons	51
II.3.4.b. Mesure des grandeurs diélectriques	51
II.3.4.c. Cycle d'hystérésis.....	54
II.3.5. Mesures piézoélectriques	55
II.3.6. Spectroscopie d'impédance	56
Conclusion.....	62
Références bibliographiques	63

CHAPITRE III :ETUDE DES CERAMIQUES SYNTHETISEES PAR VOIE SOLIDE

III.1: Introduction	65
III.2. Synthèse et caractérisation de la poudre	65
III.2.1. Synthèse de la poudre	65
III.2.2. Caractérisation structurale par diffraction X	66
III.2.3. Caractérisation au microscope électronique à balayage	67

III.3. Etude de l'influence des conditions de synthèse sur la microstructure, les propriétés diélectriques ferroélectriques et Piézoélectriques	68
III.3.1. Effets des conditions de frittage	68
III.3.1.a. Effets de la température de frittage	68
III.3.1.b. Effet de la durée du palier de frittage.....	84
III.3.1.c. Effet de l'atmosphère de frittage.....	93
III.3.3. Effets des ajouts de frittage	104
III.3.3.a. Etude des céramiques NKNLST+x%CuO	104
III.3.3.b. Etude des céramiques NKNLST+0.25% CuO+y%Mn ₂ O ₃	118
Conclusion.....	122
References bibliographiques	123
CHAPITRE IV : ETUDE DES CERAMIQUES SYNTHETISEES PAR COMBUSTION	
IV.1. Introduction.....	125
IV. 2 Synthèse et caractérisation des poudres	125
IV.2.1. Protocole d'élaboration	125
IV.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X	126
IV.2.3. Caractérisation morphologique des poudres	127
IV. 3. Elaboration des céramiques	128
IV.4. Effet de la température de frittage.....	12129
IV.4.1. Structure et microstructure	129
IV.4.2. Densification	130
IV.4.3. Propriétés diélectriques	131
IV.4.4. Cycles d'hystérésis	134
IV.4.5. Propriétés piézoélectriques.....	137
IV.4.5.a Evolution de K _p et d ₃₃ en fonction de la température de frittage	137
IV.4.5.b. Évolution de Q _m en fonction de la température de frittage	138
IV.5. Etude des propriétés électriques du matériau fritté à 1110°C pendant deux heures ..	13139
Conclusion.....	145
Références bibliographiques	147
CHAPITRE V: ETUDE DES CERAMIQUES SYNTHETISEES PAR VOIE SOL GEL	
V.1. Introduction	148
V.2. Préparation des poudres par voie sol-gel.....	148
V.2.1. Choix des précurseurs.....	148
V.2.2. Technique d'élaboration des poudres (Na _{0,535} K _{0,48}) _{0,966} Li _{0,058} Nb _{0,9} Ta _{0,1} O ₃	148

V.3. Caractérisations structurales des poudres du gel.....	151
V.3.1. Caractérisation par spectroscopie I-R à transformée de Fourier.....	151
V.3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des poudres du système NKLNT calcinées à différentes températures.....	152
V.4. Cycle de calcination de la poudre.....	153
V.5. Caractérisation morphologique et granulométrique des poudres.....	154
V.6. Elaboration des céramiques.....	157
V.7. Effet du broyage.....	157
V.7.1: Structure et microstructure.....	157
V.7.2. Propriétés diélectriques.....	159
V.7.3. Propriétés ferroélectriques (Cycles d'hystérésis).....	162
V.7.4. Propriétés piézoélectriques.....	163
V.8: Etude des propriétés électriques de NKLNT broyée par spectroscopie d'impédance ...	167
Conclusion.....	167
Références bibliographiques.....	168
Conclusion générale et perspectives.....	168

Liste des figures

Introduction

Figure 1. Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques sans plomb pour la période située entre 1980 et 2013.....1

Chapitre. I

Figure. I.1. Représentation de l'effet direct et inverse.....	6
Figure I.2. Représentation schématique de la Piézoélectricité	6
Figure I.3. Organigramme des classes cristallines.....	7
Figure I.4. Représentation simplifiée d'une maille polaire et d'une maille non polaire	8
Figure I.5. Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique.....	9
Figure I.6. Représentation schématique des orientations possibles des vecteurs de polarisation de la phase.....	9
Figure I.7. Évolution de la polarisation du matériau et cycle d'hystérésis correspondant.....	12
Figure I.8. Cycle d'hystérésis d'un matériau (a) anti-ferroélectrique, et (b) paraélectrique ...	12
Figure I.9. Évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température d'un matériau (a) ferroélectrique classique (b) relaxeur à différentes fréquences ($f_1 < f_2 < f_3 < f_4$).....	14
Figure I.10. Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite $A = Ba$ et $B = Ti$	15
Figure I.11 Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques.....	16
Figure I.12 Définition des directions dans un milieu piézoélectrique.....	18
Figure I.13 Une des représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique.....	23
Figure I.14 Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	25
Figure I.15 Diagramme de phase de la solution solide $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$	26
Figure I.16 Diagramme de phase de la solution solide composée BNT, KBT.....	27
Figure I.17 Diagramme de phase du BZT-BCT.....	28
Figure I.18 La structure cristalline de KNN.....	29
Figure I.19 (a) Diagramme de phase du système $(K,Na)NbO_3$ et (b) évolution du coefficient de couplage planaire et de la constante diélectrique de KNN en fonction de la composition ..	30

Figure I.20 Diagramme de phase de $K_{0,5} Na_{0,5} NbO_3 - LiTaO_3$ déterminé à 25 °C par diffraction des RX sur des céramiques non polarisées..... 32

Chapitre. II

Figure II.1. Principales étapes de fabrication d'une céramique 36

Figure II.2. a) Photographie de l'attritor; (b) Schéma de bol d'attritor..... 39

Figure II.3. Représentation de l'acide citrique et de l'éthylène glycol 40

Figure II.4. Schéma représentatif de la polyestérification issue de la synthèse Péchini..... 41

Figure II.5. Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale 42

Figure II.6 Schéma représentatif de l'évolution de la température en fonction du temps

Pendant le procédé de la synthèse par combustion 43

Figure II.7. Illustration et image de la presse uniaxiale a froid utilisée pour le compactage de la poudre 44

Figure II.8. Illustration et image de la presse isostatique 44

Figure II.9. Représentation schématique d'un ménisque formé entre deux grains 45

Figure II.10. Représentation schématique des chemins de diffusion de la matière au cours du frittage au départ A- de la surface des grains et B- des joints de grains..... 46

Figure II.11. Évolution de la densité relative du matériau au cours du frittage en phase solide 47

Figure II.12. Diffractomètre X'pert Philips..... 49

Figure II.13. Montage du mesure de densité par pesée hydrostatique 50

Figure II.15. Schéma d'une céramique diélectrique..... 52

Figure II.16. Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques..... 53

Figure II.17. Angle de perte diélectrique 53

Figure II.18. Schéma équivalent d'un condensateur..... 54

Figure II.19. Schéma du montage Sawyer – Tower utilisé pour la mesure des cycles P-E.....	54
Figure II.20. Piézomètre (Piezotest PM200).....	56
Figure II.21. Représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle.....	58
Figure II.22. Représentation dans les plans de Nyquist(a) et Bode (b et c) de l'impédance d'un circuit R/C - R//C.....	59
Figure II.23 Représentation dans le plan complexe de la réponse électrique d'un diélectrique réel pour différentes valeurs de α	61

Chapitre. III

Figure III.1. Cycle thermique de calcination	66
Figure III.2. Diffractogramme de rayon X de la poudre NKLNT calcinée à 850°C pendant 3 heures.....	67
Figure III.3. Micrographie MEB de la poudre NKLNT calcinée à 850°C.....	67
Figure III.4. Diffractogrammes RX caractéristiques d'échantillons NKLNT frittées à différentes températures.....	68
Figure III.5. Évolution de la microstructure des céramiques de type NKLNT en fonction de la Température de frittage	69
Figure III.6. Évolution de la densité relative des céramiques en fonction de la température de frittage.....	70
Figure III.7. Évolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux NKLNT frittés à différentes températures	72
Figure III.8. Influence de la température de frittage sur les cycles d'hystérésis de la composition NKLNT.....	73
Figure III.9. Évolution de coefficient piézoélectriques des échantillons en fonction de la température de frittage.....	74
Figure III.10. Courbes de la partie réelle de l'impédance Z' en fonction de la fréquence à différentes températures.....	75
Figure III.11. Courbes de la partie imaginaire de l'impédance Z'' de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures	77
Figure III.12. Variation de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la partie réelle.....	78

Figure III.13. <i>Variation de logarithme de la conductivité de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures</i>	80
<i>Figure III.14. Évolution de R_{min} et W_m en fonction de la température</i>	81
<i>Figure III.15. Variation de la densité d'état de NKLNT avec la température</i>	82
<i>Figure III.15. Variation de l'activité de la conductivité thermique accounts</i>	82
<i>Figure III.18. Diffractogrammes RX caractéristiques d'échantillons NKLNT frittées à différentes durées</i>	85
<i>Figure III.19. Évolution de la densité relative en fonction de la durée de palier</i>	86
<i>Figure III.20. Images MEB obtenues sur des fractures des céramiques de composition NKLNT frittées à 1100°C pendant 2, 4, 6 et 8 heures</i>	86
<i>Figure III.21. Évolution des permittivités et des pertes diélectriques en fonction de la durée de frittage à 1 KHz</i>	87
<i>Figure III.22. Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NKLNT frittée à 1100°C en fonction de la température et la fréquence appliquée</i>	89
<i>Figure III.23. Variation de $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ en fonction $\ln(T-T_m)$ pour NKLNT frittées à 1100°C à différents temps de maintien à 10 kHz</i>	91
<i>Figure III.24. Cycles d'hystérésis de la céramique NKLNT frittée pendant 2.4.6 et 8 heures</i>	91
<i>Figure III.25. Variation des coefficients piézoélectriques en fonction du temps de palier de frittage</i>	92
<i>Figure III.26. Variation du facteur de surtension mécanique Q_m des échantillons NKLNT frittés à 1100°C en fonction du temps de frittage</i>	93
<i>Figure III.27. Diffractogramme DRX des céramiques NKLNT frittées à différentes atmosphères de frittage</i>	93
<i>Figure III.28. Micrographies des céramiques frittées à 1100°C/2h à différentes atmosphères de frittage</i>	94
<i>Figure III.29. Évolution des permittivités et des pertes diélectriques de la composition NKLNT frittée à 1100°C/2h et à différents milieux de frittage</i>	96

<i>Figure III.30. Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NKLNT frittée à 1100°C/2h et à différents milieux de frittage en fonction de la température et la fréquence appliquée</i>	<i>98</i>
<i>Figure III.31. Cycles d'hystérésis des céramiques NKLNT frittées à l'air libre, atmosphère riche en Na₂CO₃, K₂CO₃ et dans un lit de poudre NKLNT</i>	<i>100</i>
<i>Figure III.32. Micrographies MEB des céramiques obtenue par pressage a)-isostatique et b) uniaxial.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure III.33. Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques des céramiques NKLNT obtenues par pressage isostatique et uniaxial.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure III.34. Influence de type de pressage sur les cycles d'hystérésis des céramiques NKLNT obtenues par pressage isostatique et uniaxial.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure III.35. Diffractogrammes des différents échantillons NKNLST+ x%CuO.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure III.36. Micrographies MEB des céramiques NKNLST+ x% CuO</i>	<i>106</i>
<i>Figure III.37. Evolution des permittivités et des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques</i>	<i>108</i>
<i>Figure III.38. Variation de Ln (1/ε_r - 1/ε_m) en fonction de Ln (T-T_m) à 1Khz pour les céramiques NKNLST+x% CuO.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure III.39. Cycles d'hystérésis ferroélectriques des céramiques NKNLST+ x% CuO.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure III.40. Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la température..</i>	<i>112</i>
<i>Figure III.43. Variation de logarithme de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures</i>	<i>115</i>
<i>Figure III.42. Variation de Z'' en fonction de Z' de NKNLST+0.6 et 1% CuO.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure III.44. Variation de la partie imaginaire du module (M'') de NKNLST en fonction de la fréquence.....</i>	<i>117</i>

Figure III.45. Diagramme d'Arrhenius de temps de relaxation en fonction de $1000/T$	118
Figure III.46. Diffraction de rayons X des céramiques $NKNLST-0.2\% CuO+ y\% Mn_2O_3$	119
Figure III.47. Micrographies MEB des céramiques $NKNLST-0.2\% CuO+ y\% Mn_2O_3$	120
Figure III.48. Evolution des propriétés diélectriques de l $NKNLST-0.2\% CuO+ y\% Mn_2O_3$	121
Figure III.49. Cycles d'hystérésis des compositions $NKNLST-0.2\% CuO+ y\% Mn_2O_3$	121

Chapitre. IV

Figure IV.1. Schéma représentatif de l'élaboration de la poudre $NKLNT$ par voie combustion ...	126
Figure IV.2. Évolution des diagrammes de RX de la poudre calcinée en fonction de la température de chamottage	127
Figure IV.3. Micrographie MEB de la poudre $NKLNT$ calcinée à $800^\circ C$	128
Figure IV.4. Cycle thermique de calcination des poudres.....	128
Figure IV.5. Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques frittées à différentes températures	129
Figure IV.6. Évolution de la microstructure des céramiques de $NKLNT$ en fonction de la température.....	130
Figure IV.7. Évolution thermique de : a)- la permittivité relative b)- pertes diélectriques en fonction de la température de frittage	131
Figure IV.8. Évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence pour les échantillons frittés à différentes températures	134
Figure IV.9. Cycles d'hystérésis de la composition $NKLNT$ frittée à 1090, 1100, 1110 et $1120^\circ C$ pendant 2 heures.....	135
Figure IV.10. Évolution du cycle d'hystérésis de la composition $NKLNT$ (frittée à différentes températures) en fonction du champ électrique appliqué.....	136
Figure IV.11. Évolution de K_P et d_{33} en fonction de la température de frittage pour la composition $NKLNT$	138
Figure IV.12. Évolution de Q_m en fonction de la température de frittage.....	138
Figure IV.13 Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z'') de $NKLNT$ en fonction de la	

<i>fréquence et à différentes températures.....</i>	<i>140</i>
<i>Figure IV.14. Courbes de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de la fréquence et à différentes températures.....</i>	<i>141</i>
<i>Figure IV.15. Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z') de NKLNT en fonction sa partie imaginaire.....</i>	<i>142</i>
<i>Figure IV.16. Variation de la partie imaginaire du module (M'') de NKLNT en fonction de et à différentes températures.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure IV.17. Variation de la partie réelle du module (M') de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure IV.18. Variation de M''/M'_{max} en fonction de $\log(f/f_{max})$ en fonction de la température.....</i>	<i>145</i>

Chapitre. V

<i>Figure V.1. Organigramme de préparation des poudres NKLNT par voie sol-gel.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure V.2. Spectre infra rouge de la poudre du gel séchée à 200°C.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure V.3. Spectre infrarouge des poudres du gel traitées à 100, 600, 700 et 800°C.....</i>	<i>152</i>
<i>Figure V.4. Diagramme de RX des poudres calcinées à différentes température.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure V.5. Cycle thermique de calcination.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure V.6. Effets du broyage sur la morphologie des particules après chamottage (grains)..</i>	<i>154</i>
<i>Figure V.7. Morphologie des poudres des compositions du système NKLNT calcinées à 800°C/2H.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure V.8. Courbes granulométriques des poudres NKLNT broyée et non broyée.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure V.9. Diagramme des rayons X de la poudre NKLNT broyée et non broyée calcinée à 800°C.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure V.10. Diffractogramme de rayons X des céramiques frittées.....</i>	<i>157</i>
<i>Figure V.11. Micrographies des échantillons frittés à 1100 et 1150°C/2h.....</i>	<i>158</i>
<i>Figure V.12. Évolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux frittés à 1100°C(NKLNT broyée) et 1150°C (NKLNT non broyée).....</i>	<i>160</i>
<i>Figure V.13 Évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de</i>	

<i>la température.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure V.14. Cycles d'hystérésis de NKLNT fritté à 1150°C et 1100°C/2h.....</i>	<i>162</i>
<i>Figure V.15. Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence et à différentes fréquences</i>	<i>164</i>
<i>Figure V.16. Variation de la partie imaginaire de l'impédance de NKLNT en fonction de la fréquence et la température</i>	<i>165</i>
<i>Figure V.17. Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de la partie réelle (Z'), à différentes températures.....</i>	<i>166</i>

Liste des tableaux

Tableau. I.1. Représentation schématique des différents types de polarisations avec ou sans application d'un champ électrique E	10
Tableau. I.2. Équations de la piézoélectricité.....	17
Tableau. I.3. Présentations de différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique.....	20
Tableau. I.4. Applications des matériaux piézoélectriques.....	21

Chapitre III

Tableau. III.1. Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.....	65
Tableau. III.2. Valeurs de A, n calculés à partir de l'équation II.....	79
Tableau. III.3. Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction du milieu de frittage.....	100
Tableau. III.4. Évolution du d_{33} en fonction de l'atmosphère de frittage.....	101
Tableau. III.5. Polarisation rémanente P_r et champ électrique coercitif E_c de la composition NKLNT frittée à 1100°C pendant deux heures.....	101
Tableau. III.6. Influence du type de pressage sur les propriétés piézoélectriques de NKLNT.....	104
Tableau. III.7. Évolution de la densité en fonction du taux de CuO.....	105
Tableau. III.8. Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction du pourcentage en CuO.....	110
Tableau. III.9. Propriétés piézoélectriques de la céramique NKLNST + x% CuO.....	111
Tableau. III.10.....	114

Chapitre IV

Tableau IV.1. Schéma représentatif de l'élaboration de la poudre.....	125
Tableau IV.2. Évolution du taux de densification en fonction de la température de frittage.....	131
Tableau IV.3. Caractéristiques diélectriques des céramiques de composition.....	132
Tableau IV.4. Polarisation rémanente P_r et champ électrique coercitif E_c de la composition NKLNT frittée à 1090, 1100, 1110 et 1120°C/2h.....	135

Tableau IV.5. Évolution des constantes piézoélectriques d_{33} et K_p en fonction de la température de frittage..... 137

Chapitre V

Tableau V.1. Caractéristiques des matières premières..... 149

Tableau V.2. Taille des cristallites des poudres calcinées à différentes températures..... 153

Tableau V.3. Diamètres des particules de poudres NKLNT broyée 3h et non broyée..... 156

Tableau V.4. Taux de densification des céramiques NKLNT frittées à 1100 et 1150°C/2h.....158

Tableau V.5. Les constantes piézoélectriques des deux matériaux..... 163

Introduction générale

Les matériaux piézoélectriques de structure pérovskite ABO_3 , présentent un grand intérêt en raison de leur structure relativement simple et de la possibilité de modifier leurs propriétés physiques, par substitutions ioniques ou par formation de solutions solides avec d'autres compositions. De plus, ces matériaux présentent des propriétés diélectriques, électro-optiques et électroniques intéressantes [1-2].

Les zirconate-titanates de Plomb (PZT) de formule générale $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ sont les composés piézoélectriques de structure pérovskite les plus performants. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, moteurs piézoélectriques et dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, etc.... L'étendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques très intéressantes. Sauf que la présence du plomb dans ces matériaux est nocive pour la santé humaine et l'environnement.

Pour cette raison, les dernières directives européennes concernant l'environnement et la protection sanitaire ont introduit des restrictions sur l'utilisation des matériaux contenant le plomb et imposent donc la recherche de composés de substitution. Par conséquent, plusieurs études sont orientées vers la recherche et le développement de matériaux piézoélectriques sans plomb capables de remplacer le PZT et ses dérivés. Dès lors, le nombre de publications traitants des « lead-free » a vu son nombre augmenter de façon exponentielle au cours des dernières années (voir Figure1) :

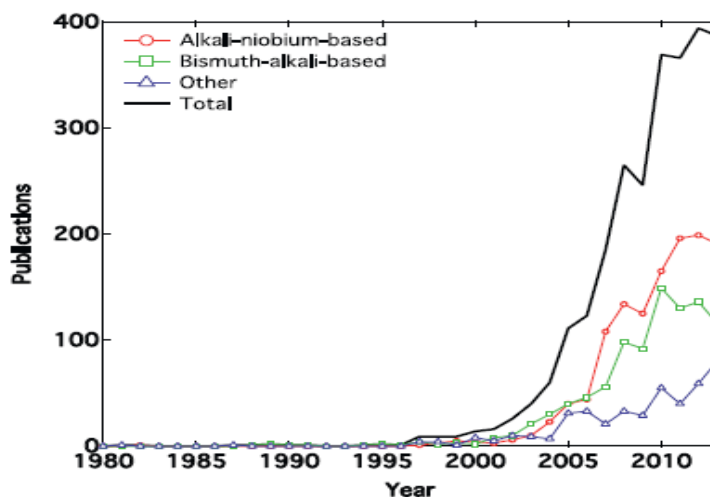


Figure 1 : Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques sans plomb pour la période située entre 1980 et 2013

Parmi les matériaux piézoélectriques sans plomb étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites à base de niobates d'alcalins $(Li/Na/K)NbO_3$ (exemple $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) et les titanates de bismuth et d'alcalin (exemple $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$), lesquelles ont été identifiées comme

des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique [3].

De même, l'intérêt porté aux propriétés des solides a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes de synthèse. La qualité du procédé détermine la qualité de la céramique finale; il est donc important d'optimiser les paramètres de synthèse, tels que: la température et la cinétique de frittage,...etc, pour obtenir des matériaux aux propriétés piézoélectriques optimales.

Le présent travail se focalise sur un matériau dérivé de $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ et exempt de Plomb. Il s'agit du système $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ noté (NKLNT). Dans cette investigation, nous avons étudié l'effet de la méthode et l'effet des conditions de synthèse sur la microstructure et les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de matériau céramique NKLNT. Pour ce qui est de la méthode de synthèse, nous avons utilisé la voie solide, la méthode combustion et la voie sol-gel. En ce qui concerne les conditions de synthèse, nous avons d'une part étudié l'effet du type de pressage, le broyage et d'autre part nous avons optimisé les paramètres de frittage à savoir la température, l'atmosphère et la durée du palier.

Dans le but d'abaisser la température de frittage d'une composition dérivée de KNN à savoir la composition $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44})(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 - 0.04\text{LiTaO}_3$ notée NKNSLT, nous avons étudié l'effet des agents de frittage sous forme d'oxyde de cuivre CuO seul et combiné avec Mn_2O_3 .

Pour faciliter la lecture et la compréhension, le présent mémoire est étalé sur cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous évoquons les données de la littérature concernant la diélectricité, la ferroélectricité et la piézoélectricité suivies d'une revue bibliographique sur les matériaux sans plomb de structure pérovskite notamment les KNN.

Dans le second chapitre, nous exposons les différents procédés de synthèse, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques élaborées.

Le troisième chapitre est dédié à l'élaboration et la caractérisation du matériau céramique NKLNT par voie solide en premier lieu, puis à l'étude de l'influence des conditions de synthèse : température, durée et atmosphère de frittage, ainsi que le type de pressage sur la morphologie, les propriétés structurales et électriques du matériau élaboré. Ce

Introduction générale

chapitre se termine par l'effet de quelques ajouts de frittage tel que CuO et l'ajout combiné de CuO et Mn₂O₃ sur la densification les propriétés du matériau NKNSLT.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons le protocole expérimental de la synthèse par voie combustion des matériaux céramiques NKLNT, ainsi que les résultats de l'étude de l'influence de la température de frittage sur la microstructure et les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des compositions élaborées.

L'étude de l'effet du broyage sur la microstructure et les propriétés du matériau NKLNT élaboré par voie sol-gel sera exposée dans le cinquième chapitre.

Enfin, une conclusion générale dressera le bilan de ce travail et s'ouvrira sur les perspectives suscitées par ces travaux.

Références bibliographiques

- [1] C. M. Verber, N. F. Hortman and A. M. Glass; Appl. Phys. Lett. 3, 272 (1977)
- [2] E. Krätzig and O. F. Schirmer; Photorefractive Materials and their Application (1988)
- [3] J. Ridel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton and T. Granzow, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1153 (2009)

Chapitre I
Généralités

Ce chapitre porte sur les principes fondamentaux de la diélectricité, la piézoélectricité et de la ferroélectricité et des matériaux à structure pérovskite ainsi que leurs principales applications. De même, il traite des divers matériaux piézoélectriques sans plomb, notamment les niobates de potassium et de sodium ($\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$) qui constitue l'objet de ce travail de thèse. La structure ainsi que les différentes propriétés de celui-ci sont plus détaillées.

I.1. Diélectricité

Un diélectrique est défini comme une substance dont la propriété électromécanique fondamentale est d'être polarisable sous l'action d'un champ électrique [1] ; cette polarisation conduit à l'apparition de charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leurs positions d'équilibre [2]. Communément, un diélectrique est assimilé à un isolant électrique, placé entre deux électrodes, se comporte comme un condensateur qui peut emmagasiner de l'énergie électrostatique.

I.2. Piézoélectricité

I.2.1. Définition

Le mot « piézoélectricité » vient de la contraction des mots grecs ; *piezein* (pression) et *elektron*. La piézoélectricité est la capacité de certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) de pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique (et vice-versa).

On distingue deux effets de la piézoélectricité : l'effet direct et l'effet inverse, Figure II.1. L'effet direct est le phénomène d'apparition de charges électriques lorsque l'on soumet un matériau à une contrainte mécanique. Tandis que, l'effet inverse correspond à l'apparition d'une déformation mécanique du matériau lorsque l'on applique un champ électrique.

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880 [3]. Lippmann a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [4].

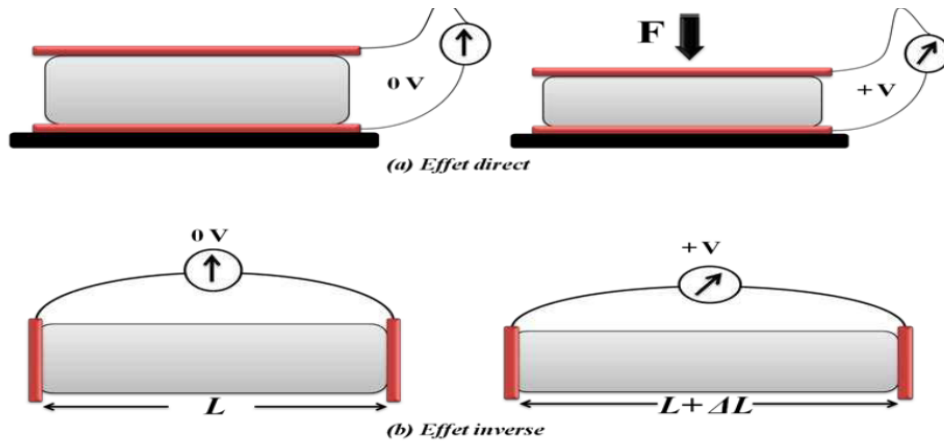


Figure I. 1: Représentation de l'effet direct et inverse.

I.2.2. Symétrie et Piézoélectricité

A l'échelle de la maille cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille, résultante de la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives. L'origine de l'effet piézoélectrique est liée à la structure et à la symétrie cristalline des matériaux. En effet, pour qu'un cristal soit piézoélectrique, il doit être non centro-symétrique c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas dans la maille (figure I.2).

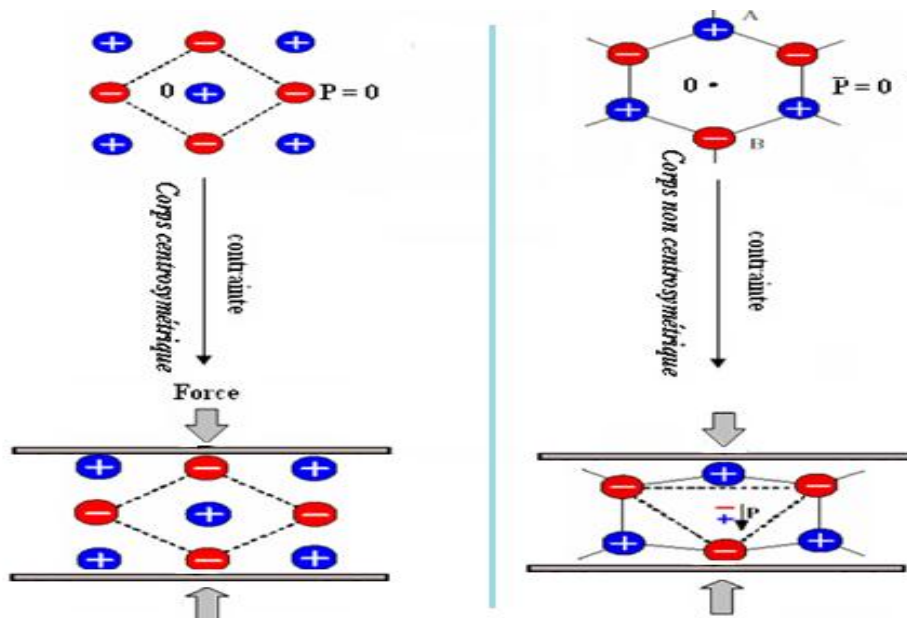


Figure I.2: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

Sur les 32 classes cristallines (figure I.3), 21 sont dépourvues de centre de symétrie, parmi celles-ci 20 sont piézoélectriques. Dans ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur et possèdent une polarisation naturelle selon au moins une direction; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

Enfin, les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Ils ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus(chaque direction étant équiprobable).

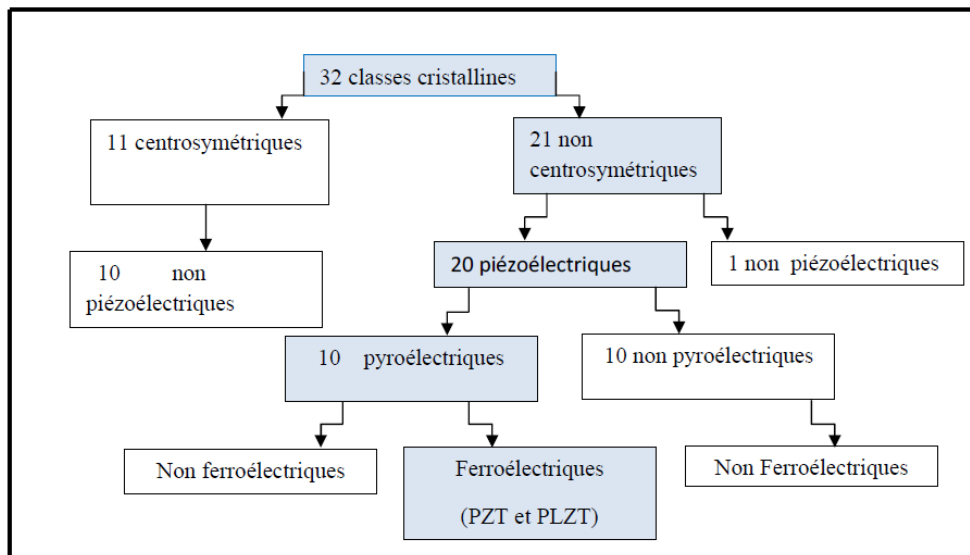


Figure I.3. Organigramme des classes cristallines [5]

I.3 Pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actives qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température. Les matériaux pyroélectriques sont polaires, car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur..

I.4.Ferroélectricité

I.4.1.Définition

Une substance ferroélectrique est définie comme une substance pyroélectrique dans un intervalle de température donnée, c'est-à-dire qu'elle possède une polarisation spontanée et permanente en l'absence de champ électrique extérieur appliqué. De plus la polarisation d'une telle substance peut être inversée sous l'action d'un champ électrique de sens opposé. L'inversion de polarisation sous champ peut être mise en évidence par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué, ce qui engendre un cycle d'hystérésis, caractéristique des ferroélectriques [6].

L'existence de la polarisation dans ces matériaux est liée à leur structure non centrosymétrique, c'est-à-dire à leur anisotropie et au fait que les le barycentre de leurs charges électriques positives et négatives n'est pas confondu. La figure (I.4), schématise une maille « non polaire » et une maille « polaire ».

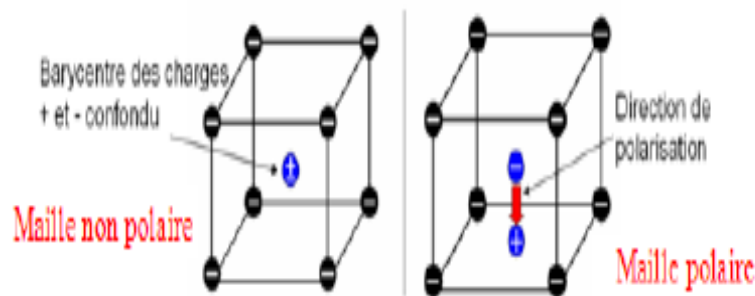


Figure I.4: Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire

À l'échelle macroscopique, un matériau ferroélectrique est divisé en régions appelés «domaines» à l'intérieur desquels les dipôles électriques sont orientés de façon uniforme et homogène dans le même sens. A l'intérieur d'un grain ou d'un cristal, ces domaines sont séparés entre eux par des régions électriquement perturbées appelées «murs» ou «parois» de domaines [7]. Sous l'action d'un champ électrique externe, l'architecture des domaines évolue. La figure (I.5), montre une représentation simplifiée de l'évolution de la forme et de la taille des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe.

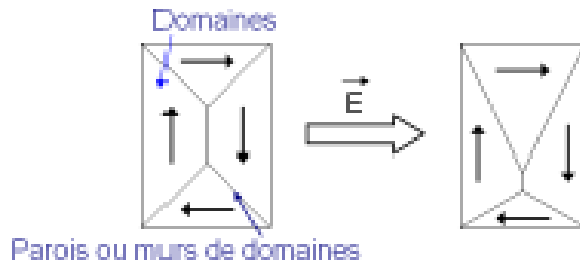


Figure 1.5 Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe

La plupart des monocristaux tels que KNN et PZT ont des configurations de domaine en états polydomaines en l'absence de champ électrique extérieur. La configuration de domaine obtenue après application d'un champ électrique dépend beaucoup plus de l'orientation de celui-ci par rapport aux directions polaires. La figure (1.6), montre les différentes orientations possibles des domaines cristallographiques pour la phase quadratique, rhomboédrique et orthorhombique respectivement. Le nombre de ces orientations de domaine permises augmentent quand la symétrie de la structure baisse. Ainsi, la phase quadratique présente des domaines à 90° et 180° , la phase rhomboédrique à 71° , 109° et 180° et la phase orthorhombique à 60° , 90° , 120° et 180° . Il existe 6, 8 et 12 directions possibles pour l'axe polaire pour ces différentes structures respectivement. Des études ont montré que le basculement des domaines à 180° se fait facilement et sans déformation structurale tandis que celui de 71° , 90° et 109° n'est que partiel et induit des déformations mécaniques au sein de la structure [8].

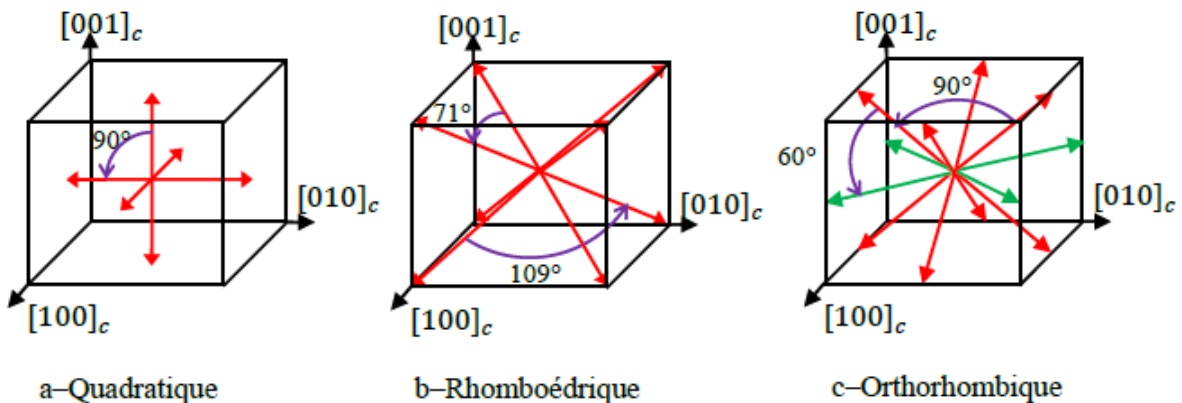


Figure 1.6, Représentation schématique des orientations possibles des vecteurs de polarisation de la phase (a) quadratique, (b) rhomboédrique et (c) orthorhombique.

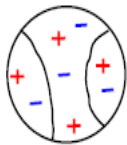
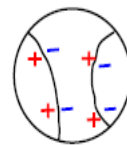
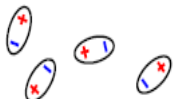
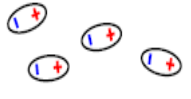
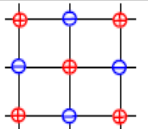
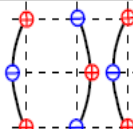

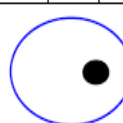
I.4.2. Différents types de polarisation

La notion de polarisation diélectrique a été introduite par Michaël Faraday en 1837 [9]. On distingue plusieurs types de polarisation (Tableau I. 2) : électronique, atomique, dipolaire, et charges d'espace (polarisation interfaciale du type Maxwell - Wagner) ; celles-ci peuvent co-exister ou apparaître séparément, être spontanées ou induites. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation :

$$P = P_e + P_a + P_d + P_c \quad (I.1)$$

Dans le tableau ci-dessous, on donne les différentes contributions provoquant la polarisation dans un diélectrique.

Tableau I. 1 Les différents types de polarisation

Type de polarisation	E=0	⊕ $\xrightarrow{E \neq 0}$
Interfaciale (P_c)	 Charges réparties de façon aléatoire	
Dipolaire (P_0)	 Dipôle	
Ionique (P_i)	 ⊕ Ion + ⊖ Ion -	
Electronique (P_e)	 Noyau Orbitale S	

✚ **La polarisation électronique ou atomique P_e :** rend compte du déplacement des charges présentes dans chaque atome (électrons et noyaux) sous l'action d'un champ électrique. La polarisation électronique traduit en fait l'aptitude à la déformation du nuage électronique. Le centre de gravité des atomes ne coïncide plus avec celui qui existait sans la présence du champ.

- ✚ **La polarisation atomique (ou ionique) P_a** : résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. Les ions étant relativement lourds, par rapport aux électrons, ce type de polarisation s'établit aux environs de 10^{-13} s, donc plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion et de son environnement. La polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, crée des dipôles induits et disparaît avec la suppression du champ appliqué. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge, et est présente dans la plupart des matériaux céramiques.
- ✚ **La polarisation par charges d'espace P_c (ou interfaciale)** provient de la migration, sous l'action d'un champ électrique, des charges résiduelles se trouvant dans les domaines macroscopiques du diélectrique. Ces charges sont dues aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin. Elles ont tendance à se concentrer aux interfaces des grains du matériau et au niveau des défauts.
- ✚ **La polarisation dipolaire P_d** , qui n'existe que dans les milieux polaires, est liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents. Une molécule formée par plusieurs atomes de types différents possède parfois un moment dipolaire permanent spontané (existant même en l'absence de champ) orienté de façon aléatoire. Cependant, en présence d'un champ, tous les moments des molécules du diélectrique tendent à s'aligner dans la direction et le sens du champ, ce qui donne lieu à une polarisation résultante, dite polarisation d'orientation.

I.4.3. Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Le cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique représente la variation de la polarisation en fonction du champ électrique extérieur appliqué (Fig. 1.7). A l'état initial (champ extérieur nul), le matériau ne possède pas de polarisation macroscopique. Quand un champ électrique extérieur lui est appliqué, les dipôles de ses domaines commencent à s'orienter dans la direction de celui-ci. Ainsi, la polarisation de saturation (P_{sat}), les dipôles de tous ses domaines sont orientés dans la même direction. En abaissant le champ extérieur, certains domaines n'étant pas stables vont retrouver leur état initial et la polarisation diminue jusqu'à la polarisation rémanente (P_r) quand le champ appliqué atteint zéro. Par ailleurs, la polarisation devient nulle lorsque E atteint le champ coercitif E_C .

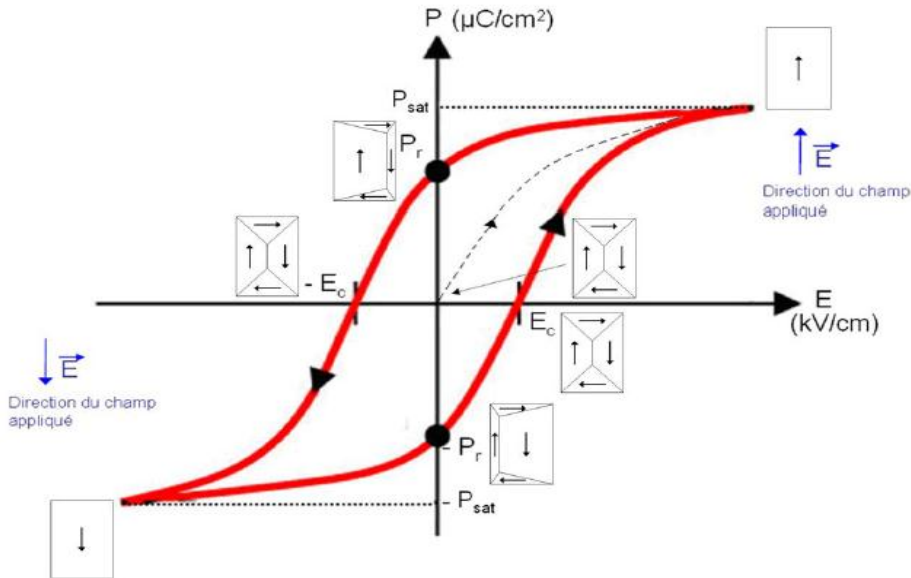


Figure I.7 : Évolution de la polarisation du matériau et cycle d'hystérésis correspondant

Par opposition, il existe également des cristaux anti-ferroélectriques (Figure I. 8.a), c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase antiferroélectrique-ferroélectrique qui correspond à une réorientation des dipôles antiparallèles afin que, tous soient colinéaires au champ appliqué. Le champ électrique critique E_{crit} correspond à la valeur du champ externe pour laquelle cette réversibilité se produit.

Dans la phase paraélectrique, le cycle disparaît et la variation de la polarisation sous champ devient linéaire (Figure I. 8. b).

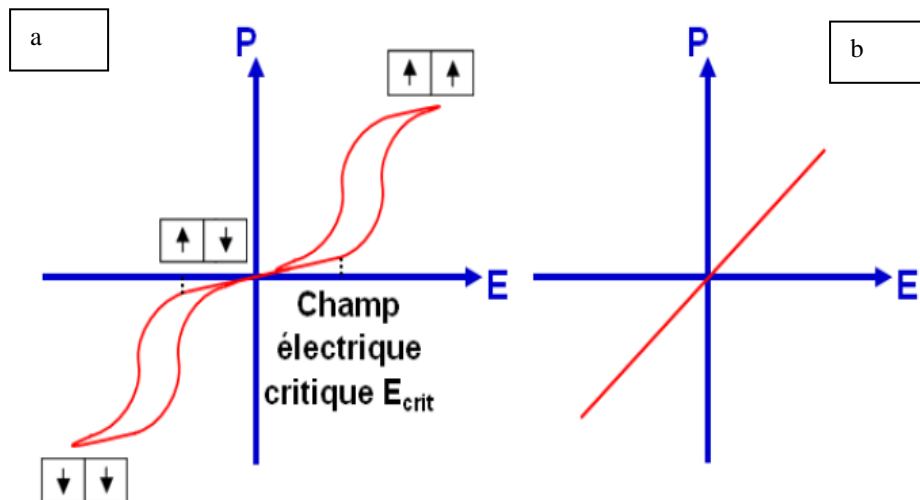


Figure I. 8. Cycle d'hystérésis d'un matériau (a) anti-ferroélectrique, et (b) paraélectrique.

I.4. 4. Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement, est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux, cela fait apparaître un champ interne E_i de direction opposée à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

I.4.5. Les ferroélectriques classiques et les relaxeurs

Une classification des matériaux ferroélectriques de type pérovskite, basée sur les caractéristiques de la transition de phase et sur les diverses propriétés qui lui sont associées permet de distinguer deux types de composés (Figure I.9):

Les pérovskites normales ou classiques

Les pérovskites normales ou classiques sont pour la plupart des pérovskites simples de type ABO_3 et leurs solutions solides. Elles sont caractérisées par une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du 1^{er} ordre ou (et) du 2^{eme} ordre au point de Curie.

La courbe $f(T) = \epsilon_r d'$ d'un ferroélectrique classique présente un maximum étroit à la température de Curie T_C , où se produit la transition ferroélectrique-para-électrique. Au-dessus de T_C , le constant diélectrique suit une loi de Curie-Weiss, équation (I.4). Par ailleurs, dans un ferroélectrique classique, la valeur maximale que peut atteindre ϵ est indépendante de la fréquence de mesure, et un minimum des pertes diélectriques $[\tan(\delta)]$ apparaît à la température de transition.

Les pérovskites relaxeurs

Le comportement relaxeur apparaît dans les composés pérovskites pour lesquels au moins un site cristallographique est occupé par au moins deux cations de valences différentes[10]. La courbe $\epsilon_r = f(T)$ d'un ferroélectrique relaxeur présente un pic de transition diffuse dans une gamme de température relativement large, T_m , où se produit la transition ferroélectrique-para électrique. Au-dessus de T_m , la permittivité diélectrique ne suit pas la loi de Curie-Weiss. Pour un relaxeur, le maximum diffus de ϵ_r obtenu à une certaine fréquence se trouve déplace vers des températures supérieures lorsque la fréquence augmente (figure I.9.a). Par ailleurs, l'évolution des pertes diélectriques fait également apparaître un pic de transition élargi. De

plus la température du maximum de $\tan\delta$ est sensiblement différente de celle de ϵ_r , elle se déplace avec la fréquence de manière comparable au déplacement de ϵ_r .

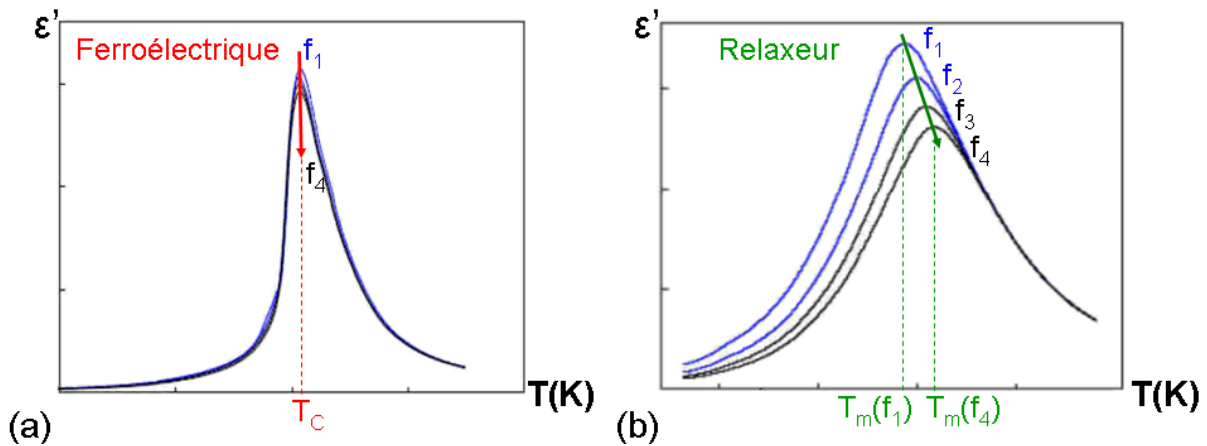


Figure I. 9. Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température d'un matériau (a) ferroélectrique classique et (b) relaxeur à différentes fréquences ($f_1 < f_2 < f_3 < f_4$).

I.4.6. Température de Curie et transition de phase

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

- **Température de Curie**

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

La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative (ϵ_r), qui est donnée par la relation (I.4) :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \dots \dots \dots (I.4)$$

atteint une valeur maximale. Au-dessus de cette température, le matériau ferroélectrique devient para électrique et ϵ_r suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (I.5)$$

C : Constante de Curie

T_0 : Température de Curie-Weiss (K)

T : Température absolue (K).

- **Transition de phase**

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie T_C , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (Figure I.10).

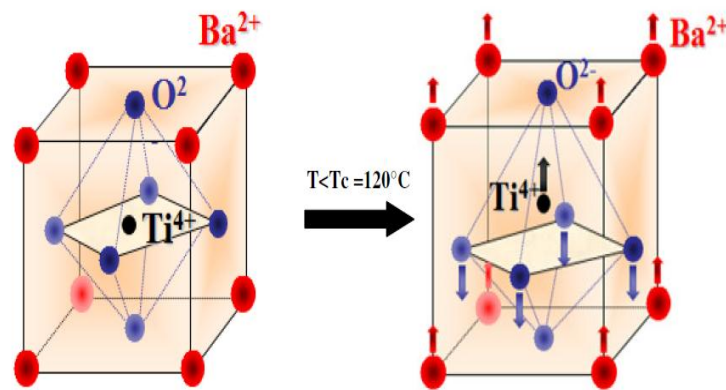


Figure I.10: Transition de phase de type displacif dans BaTiO₃ de structure pérovskite.

Dans le premier cas, les dipôles permanents sont d'amplitude fixe. A $T \geq T_c$, ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure à basse température.

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A $T \leq T_c$, les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase à haute température pour créer une polarisation spontanée, c'est le cas des matériaux de structure pérovskite.

I.5. Propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique

I.5.1. Conversion électromécanique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques.

Les différentes relations thermodynamiques réversibles entre les propriétés qui existent entre les propriétés électriques, mécaniques et thermiques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique [11] de la Figure (I.11).

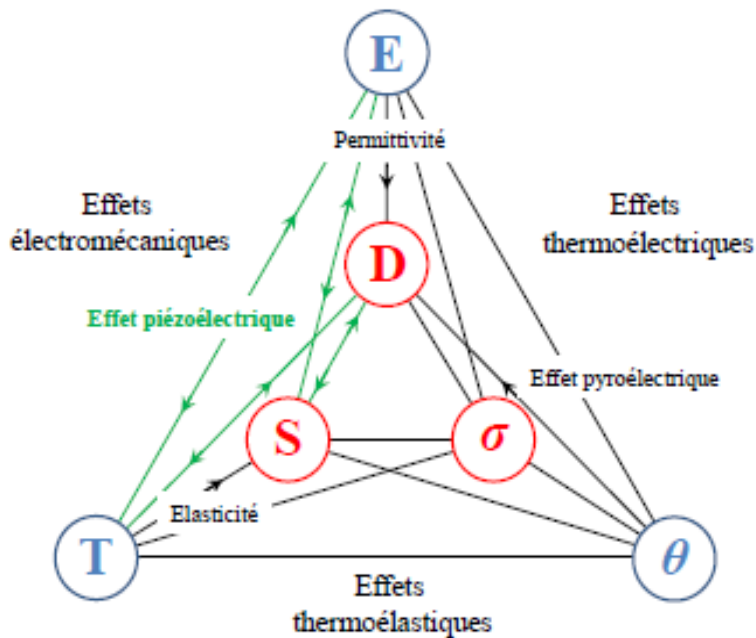


Figure I.11 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques

I.5.2. Equations piézoélectriques

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet pyroélectrique est négligeable, les équations piézoélectriques relient une variable mécanique (déformation S ou contrainte T) et une variable électrique (induction électrique D ou champ électrique E). Ainsi nous obtenons un système linéaire de huit équations tensorielles [12] (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Équations de la piézoélectricité

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = d T + \varepsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - g T$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = e^S E + e S$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = \beta^S D - h S$	$T = c^D S - h^t D$

Avec :

[]^t Est la transposée de la matrice [].

()^X Indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul

D (C/m²) : Déplacement électrique ou induction.

E (V/m) : Champ électrique

T (N/m²) : Contrainte mécanique

S (m/m) : Déformation relative

s (m²/N) : Compliance ou susceptibilité élastique

c (N/m²) : Raideur ou constante élastique

ε (F/m) : Permittivité électrique

β (m/F) : Constante d'imperméabilité diélectrique

d (C/N ou m/V) : Constante piézoélectrique (constante de charge) qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul.

e (C/m² ou N/V.m) : Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul.

g (V.m/N ou m²/C) : Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle.

h (V/m ou N/C) : Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle.

I.5.2.a. Coefficients piézoélectriques

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les

grandeurs mécaniques, des équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques [6].

$$\begin{aligned}
 d_{mi} &= \varepsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E \\
 g_{mi} &= \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mi} s_{ji}^D \\
 h_{mi} &= \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D \\
 h_{mi} &= \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D
 \end{aligned}$$

Avec $m, n = 1 \text{ à } 3$ et $i, j = 1$

Des considérations de symétrie du milieu cristallin permettent de réduire le nombre des coefficients [11, 12, 13,14]. Ainsi pour une céramique polarisée suivant l'axe 3, la matrice des coefficients piézoélectriques d s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme l'indique la figure (I.12), les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5,6 aux directions tangentielles à ces mêmes plans.

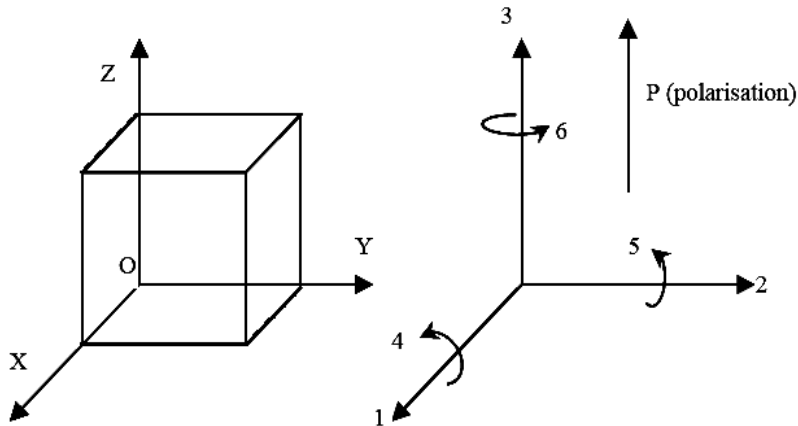


Figure I.12 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique

1.5.2. b. Coefficient de couplage électromécanique

Tout matériau piézoélectrique possède un coefficient de couplage électromécanique qui traduit sa capacité à transformer une grandeur électrique en une grandeur mécanique et vice versa. Ce paramètre tient compte à la fois des propriétés élastiques, diélectriques et

piézoélectriques du matériau. Le coefficient de couplage électromécanique défini selon les normes standards I.R.E[14] s'écrit de la manière suivante:

$$K = \frac{U_m}{\sqrt{U_E \times U_D}} \quad (I.6)$$

Où U_m est l'énergie mutuelle d'interaction élasto-diélectrique, U_E l'énergie élastique et U_D l'énergie diélectrique. Ce coefficient de couplage dit "statique" découle de l'étude thermodynamique du système considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques et magnétiques. Il peut être également formulé comme suit :

$$Q = \frac{\text{énergie électrique transformée en énergie mécanique}}{\text{énergie électrique fournie}} \quad (I-7)$$

Ou :

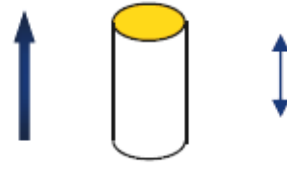
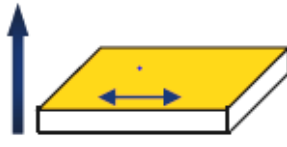
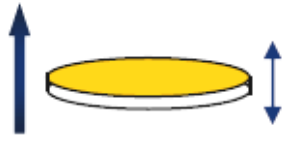

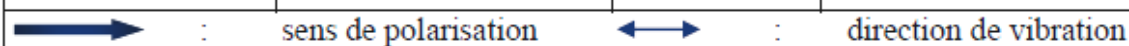
$$Q = \frac{\text{énergie mécanique transformée en énergie électrique}}{\text{énergie mécanique fournie}} \quad (I-8)$$

Le coefficient de couplage électromécanique dépend de la direction du champ électrique appliqué et de la forme de l'échantillon car les modes de vibration changent d'une configuration ou géométrie à une autre. Le tableau (1.3) présenté ci-dessous regroupe différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique. Il existe ainsi plusieurs coefficients de couplage électromécanique:

- k_{33} pour le mode longitudinal i.e. pour la vibration des pièces épaisses suivant la direction de polarisation d'un cylindre ou d'un barreau.
- k_{31} pour le mode transversal, le matériau vibre transversalement i.e. perpendiculairement à la direction de la polarisation.
- k_t pour la vibration des pièces minces suivant l'épaisseur selon la direction de polarisation.
- k_p pour le mode radial ou vibration de disque mince suivant le rayon.

Ces coefficients dépendent de la direction du champ électrique appliqué E et de la polarisation P.

Tableau 1.3, Présentations de différents modes de vibrations possibles pour un matériau piézoélectrique [15,16]. ϕ est le diamètre, t : l'épaisseur, L : la longueur, l : la largeur et h : la hauteur. Les modes de couplage sont définis par deux indices : le premier correspond à la direction du champ électrique et le second à celle de la déformation

Mode de vibration	Forme de l'échantillon	Conditions	Coefficient du couplage
Longitudinal		$\phi < h/2,5$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^E}}$
Transversal		$t, l < L/5$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$
épaisseur		$\frac{\phi}{t} > 10$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^S c_{33}^D}}$
radial		$\frac{\phi}{t} > 10$	$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}}}$
			

I.6. Applications des matériaux ferroélectriques

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste, car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux effets. Comme le montre le Tableau (I.4).

Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le Tableau (I.4) en fonction de l'effet utilisé.

Tableau I.4. Applications des matériaux piézoélectriques

Applications basée sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basée Sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basée sur les deux effets
<u>Générateurs d'impulsion haute tension:</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Allumage des explosifs ➤ Allumage des gaz ➤ Briquets 	<u>Traducteurs ultrasonores de puissant:</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Perçages et soudage ➤ ultrasonore Nettoyage ➤ ultrasonore ➤ Projecteur sonore 	<u>Traducteurs ultrasonores de faible puissance :</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle non destructif ➤ Diagnostic médical ➤ Lignes à retard
<u>Capteurs :</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Microphones, hydrophones ➤ Télécommandes ➤ Accéléromètres ➤ Jauges et dureté de contraintes 	<u>Dispositifs de positionnement :</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique ➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs 	<u>Filtres électromécaniques :</u>
		Capteurs sonar
	Imprimante à jet d'encre	

Depuis de nombreuses années, les applications industrielles de la piézoélectricité sont réalisées au travers de matériaux ferroélectriques. Parmi ces différents types de matériaux, on peut distinguer :

- **les céramiques massives** : qui sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure perovskite. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées industriellement par voie solide et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications ;

Les monocristaux : ferroélectriques sont difficiles à réaliser et les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses. Cependant les monocristaux possèdent des propriétés piézoélectriques très élevées.. Aujourd'hui Ils profitent du regain d'intérêt observé depuis les années 90 notamment avec les PMN-PT et PZN-PT.

Certains cristaux peuvent être utilisés dans des capteurs de pression (Quartz) ou des filtres à onde de surface (LiNbO₃) ;

Les polymères : les polymères comme respectivement le Poly-Vinyl- DiFluoridène ou PVDF et leP(VDF-TrFE) partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception. Le PVDF est le représentant le plus connu, les chaînes de polymère peuvent s'orienter lorsqu'on applique un champ électrique.

Les composites : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

I.7. Structure pérovskite

I.7.1 Généralités

Le mot pérovskite est le nom minéral du titanate de calcium (CaTiO_3) mais de nombreux matériaux de formule générale ABO_3 , avec A et B deux éléments atomiques, cristallisent dans une structure de type pérovskite. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets. La phase prototype idéale correspondant à la structure de plus haute symétrie est centrosymétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel $\text{pm}3\text{m}$. Mais les matériaux pérovskites peuvent présenter une grande variété de symétries, s'éloignant de la structure idéale à cause de distorsion, rotation et déformation des mailles élémentaires ou décalage des ions A et B par rapport à leurs positions idéales.

La formule chimique générale d'une phase pérovskite est ABO_3 , où la valence des cations A est comprise entre 1 et 2 (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, Li...), et / ou la valence des cations B est comprise entre 3 et 5 (Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, Nb...). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $\text{Pm}3\text{m}$. Les atomes A occupent les sommets du cube, l'atome B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces. Lorsque l'on considère l'origine en site B, les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.9.a et b).

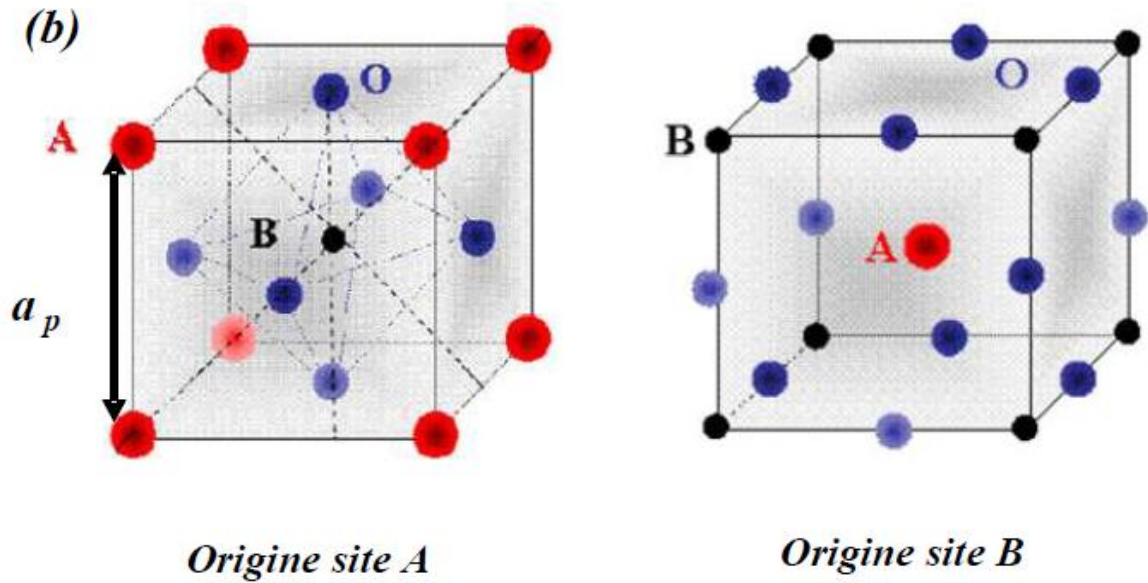


Figure I.13: Une des représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique

Dans la symétrie $Pm3m$ correspondant à la structure pérovskite idéale, les pérovskites sont non polaires. Les structures non idéales existent et sont alors polaires, elles correspondent à des symétries plus basses. Leurs mailles présentent de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire, ex. : CaSnO_3). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec un décentrage de l'ion B [17,18].

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. On peut distinguer deux types de pérovskites:

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome :

BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3

- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,...etc.

La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique.

I.7.2. Conditions de Stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs :facteur de tolérance et l'ionicté de la liaison anion-cation.

- **Facteur de Tolérance t_a -Facteur de Goldschmidt**

La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable, ainsi que l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci- dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la Figure (I.13), le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinnence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du coté est R_B+R_O et celle de l'hypoténuse R_A+R_O (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_A)} \text{out} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \quad (I - 11)$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

D'après Poix [19], la structure n'est stable que pour $0.8 \leq t \leq 1.08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

_ Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

_ Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

_ Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

b-Électronégativité

Le second critère de stabilité de structure est l'ionicté des liaisons. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$D_E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2 \dots \dots \dots (I-12)$$

Ou χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite idéale à un caractère ionique prononcé.

I.7.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique et orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion

B, qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (Figure. I.13) :

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

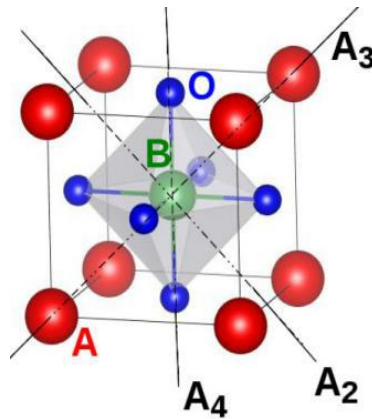


Figure I.14 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

I.8. Matériaux piézoélectriques de structure pérovskite avec et sans plomb

1. 8.1 La famille des titano-zirconates de plomb $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT)

Les solutions solides PZT constituent les matériaux de référence concernant les propriétés piézoélectriques. Ils sont utilisés en tant que capteurs, actionneurs, sonars, MEMS, ... etc. Leurs propriétés piézoélectriques exceptionnelles ($d_{33} \approx 400 - 450$ pC/N et $k_{33} \approx 0,70$) ont été largement mises à profit depuis les années 50.

Cette solution solide homogène, est obtenue à partir du titanate de plomb $PbTiO_3$ (ferroélectrique, tétragonal, $P4mm$: $a = 3,899$ Å et $c = 4,153$ Å, $T_c = 490^\circ C$) et du zirconate de plomb $PbZrO_3$ (antiferroélectrique, rhomboédrique, $R3m$, $a = 5,886$ Å, $b = 11,749$ Å, $c = 8,248$ Å, $T_c = 230^\circ C$). Dans ce cas, le site A est occupé par Pb et le site B par Zr et Ti. Initialement établi par Jaffe [20], le diagramme de phase de ce système a été ensuite reconsidéré dans les années 2000 [21, 22].

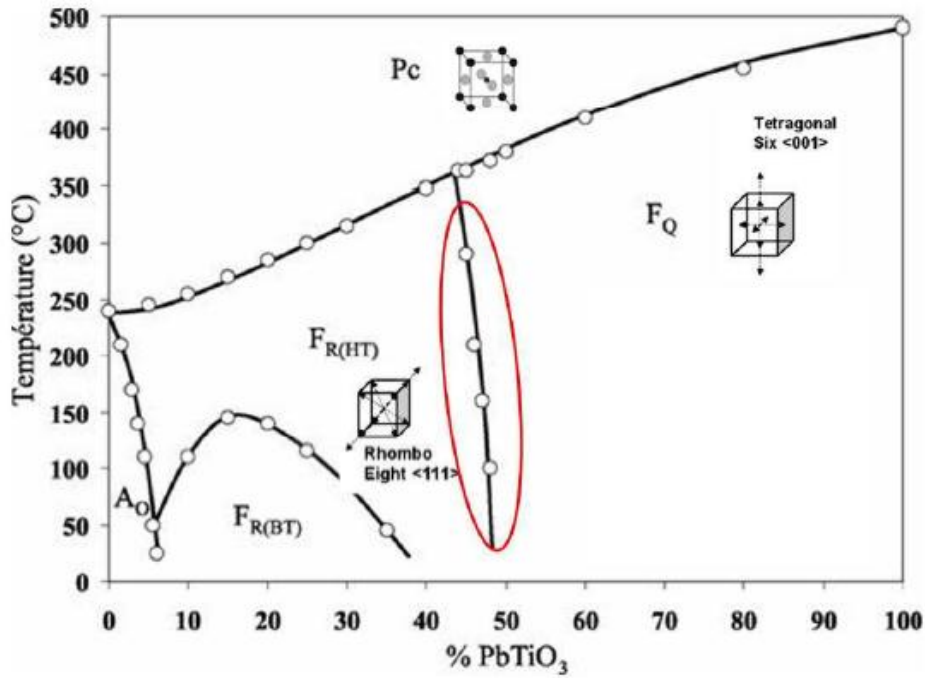


Figure I. 15 : Diagramme de phase de la solution solide $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$.

Avec Pc : domaine de stabilité de la phase paraélectrique cubique, Ao : domaine de stabilité de la phase antiferroélectrique orthorhombique, FR(BT) : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique rhomboédrique $R3c$, FQ : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique tétragonale $P4mm$.

La caractéristique essentielle de ce diagramme réside dans l'existence d'une **zone de transformation morphotrope** (MPB – *Morphotropic Phase Boundary*), qui au départ fut définie comme une zone biphasée de faible largeur, séparant la région ferroélectrique en 2 zones : une région riche en Ti de symétrie tétragonale ($P4mm$) et une riche en Zr de symétrie rhomboédrique contenant les phases FR(HT) et FR(LT) ($R3m$ et $R3c$) [20] (Figure I.15). La MPB existe pour un taux de substitution $x \sim 0,48$ (soit un rapport volumique 50/50 entre les deux phases). C'est dans cette zone que les propriétés électromécaniques, ferroélectriques et piézoélectriques sont les meilleures.

I.8.2. Les matériaux piézoélectriques sans plomb

De nos jours, les méfaits liés à la toxicité du plomb, présent dans les composants piézoélectriques, ont poussé certains états à adopter d'autres stratégies à savoir, la recherche de matériaux piézoélectriques sans plomb et sans impact pour la santé humaine et l'environnement. C'est pourquoi, les scientifiques de tous les horizons s'intéressent de nouveau aux matériaux piézoélectriques sans plomb dont fait partie les KNN pour ses propriétés intéressantes.

1.8.2.a. $Le(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ et les solutions solides

C'est en 1960 que Smolenski découvrit le $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ (BNT) [24]. Ce composé cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 . Les propriétés données classiquement pour le BNT sous forme de céramique, sont une température de Curie de $320^\circ C$, une polarisation rémanente de $30 \mu C/cm^2$, des champs coercitifs assez élevés ($E_c=70-80$ kV/cm) et un coefficient piézoélectrique d_{33} se situant entre 60 et 90 pC/N [25]. Plus récemment, l'étude des solutions solides formées à partir du BNT ont connu un fort engouement. En effet, le BNT connaît une augmentation de ses performances quand il est mélangé avec un autre composé et plus particulièrement autour de la zone morphotropique de la solution solide ainsi formée. On peut notamment citer la solution solide $(1-x) (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3 - x (BaTiO_3)$ (BNT-BT ou BNBT) [26]. La zone morphotropique de cette solution solide se situe dans le diagramme de phase à $x=0,07$ et différentes études ont montré que les propriétés électriques étaient exaltées pour cette composition. Le BNT peut également être associé au $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$ (BKT) [27] et certains chercheurs se sont penchés sur l'étude de la solution solide composée du BNT, du BKT et du BT [28]. Ils ont montré la présence d'une zone morphotropique (figure I.16) et une exaltation des propriétés dans cette zone.

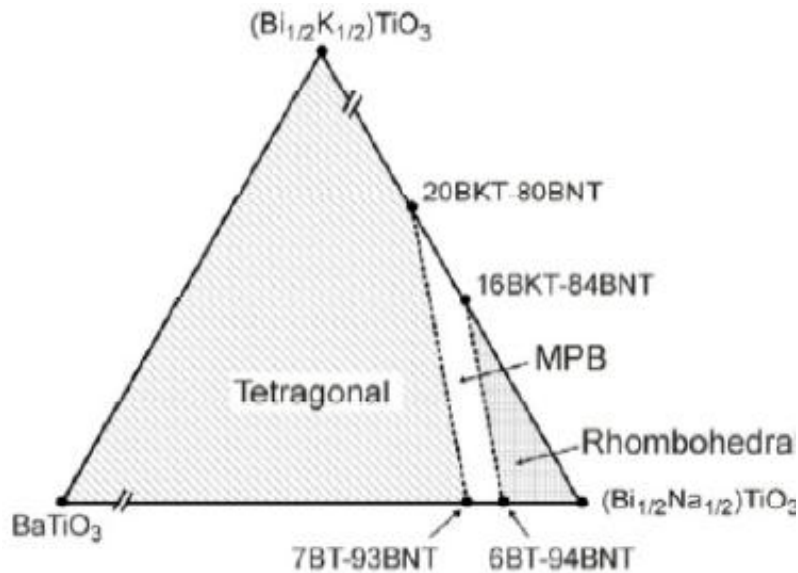


Figure I.16 : Diagramme de phase de la solution solide composée du BNT, du BKT et du BT

[29]

1.8.2.b. $Ba(Zr,Ti)O_3$

D'autres matériaux pérovskites sans plomb sont également étudiés. Parmi eux, le $Ba(Zr,Ti)O_3$ ou BZT présente un comportement relaxeur. En 2006, Michau et al. [Michau2006] ont réussi à élaborer du BZT en couche mince et à mettre en évidence le comportement relaxeur du matériau pour des températures inférieures à $200^\circ K$. Il s'agit du premier matériau relaxeur sans plomb élaboré en couches minces. Le BZT peut également être associé à du $(Ba,Ca)TiO_3$, ou BCT, qui est un autre matériau pérovskite sans plomb. La solution solide obtenue, appelée BZT-BCT, a été étudiée par Liu et al. [30] qui mettent en évidence un point tricritique sur le diagramme de phase, cf. figure 1.17.

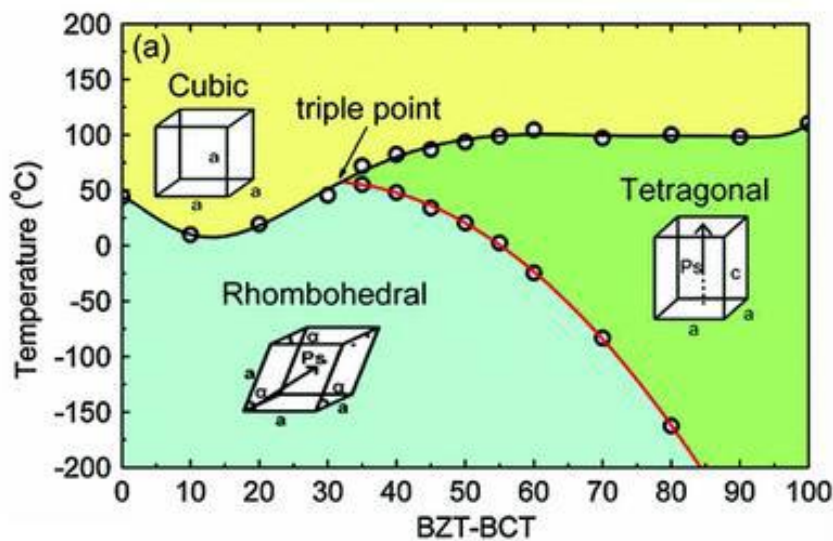


Figure 1.17 : Diagramme de phase du BZT-BCT [30]

Pour une concentration particulière en BZT, il existe une température proche de la température ambiante à laquelle coexistent une phase cubique, rhomboédrique et tétraogonale. La coexistence de ces trois phases facilite la rotation du vecteur polarisation et confère au matériau des propriétés piézoélectriques exacerbées. Liu et al. rapportent un coefficient d_{33} de 620 pC/N. Cependant ce matériau présente une faible température de curie et nécessite une température de frittage élevée, ce qui limite son application dans plusieurs domaines.

1.8.2.c. Système $KNbO_3-NaNbO_3$ ou KNN

La solution solide $K_{1-x}Na_xNbO_3$ est formée à partir de deux composés de symétrie orthorhombique à température ambiante : le niobate de potassium $KNbO_3$ (ferroélectrique) et le niobate de sodium $NaNbO_3$ (antiferroélectrique).

Ce système binaire est apparu au début des années 1950. Il est décrit comme une structure pérovskite dans laquelle, le site A est occupé par le Sodium et le Potassium, tandis que le Niobium est en site B (figure I.18).

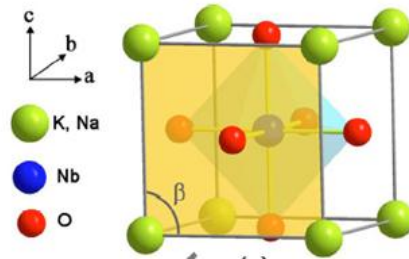


Figure I.18 : La structure cristalline de KNN

Le diagramme de phase de ce système binaire (figure I.19) est beaucoup plus complexe que celui de PZT montrant plusieurs transitions de phase induites par la température ou la composition [31, 32].

Les transitions structurales en fonction de la composition sont au nombre de 3: $x = 82,5$; $67,5$ et $52,5\%$ moles de NaNbO_3 . Cependant celle autour de $52,5\%$ moles de NaNbO_3 est la plus importante puisque c'est là que les propriétés sont plus importantes [33]. Ces transitions structurales abruptes en fonction de la composition sont appelées '*limite ou frontière de phase morphotropique*' (MPB). Elle est verticale et s'étend sur une zone étroite comportant une ou plusieurs phases. Dans le cas de KNN, il existe un mélange de phases orthorhombiques 1 et 2 (FO1 et FO2) peu différentes au niveau des paramètres de mailles à $x = 52,5\%$ [34]. Pendant la polarisation, certains de leurs domaines ferroélectriques s'orientent dans la direction du champ électrique extérieur. La polarisation rémanente est plus importante à cet endroit (MPB) qu'ailleurs où il n'existe qu'une seule phase. Cette polarisation rémanente dans la zone de MPB dépend également des taux de présence des phases FO1 et FO2. Les propriétés piézoélectriques sont fortement dépendantes de la polarisation rémanente ou résiduelle après application d'un champ électrique extérieur. Donc cette augmentation de la polarisation à travers la zone morphotropique, entraîne une hausse des propriétés piézoélectriques comme on peut le voir sur la figure 1.19.b [35]. Cependant, il faut noter qu'il n'y a pas une augmentation de la constante diélectrique. Contrairement au PZT, la MPB de KNN est indépendante de la température.

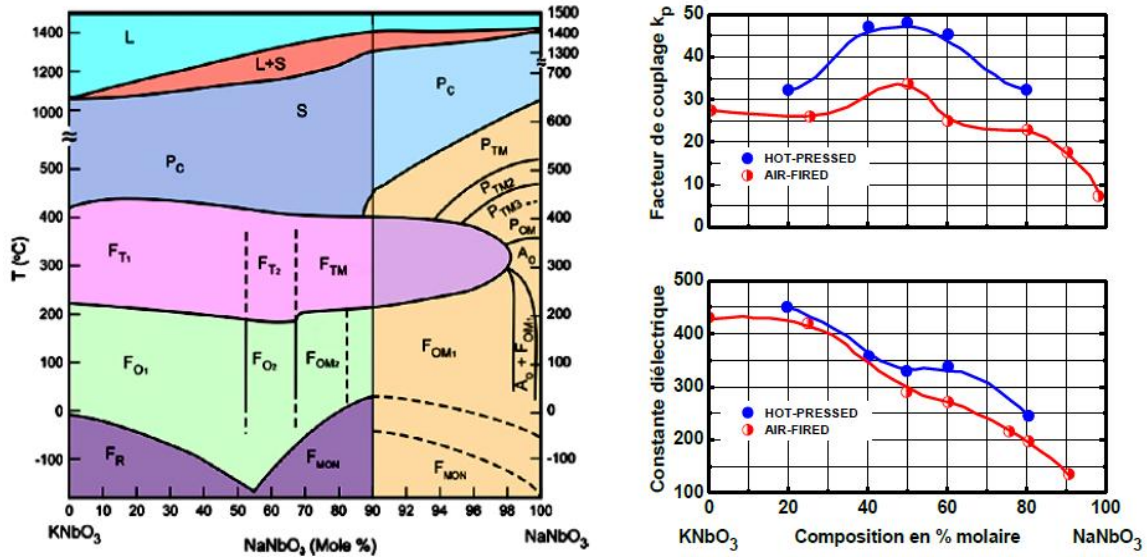


Figure I.19, (a) Diagramme de phase du système (K,Na)NbO₃ et (b) évolution du coefficient de couplage planaire et de la constante diélectrique de KNN en fonction de la composition [35,36]. Les autres lignes de transitions structurales horizontales qui dépendent de la température et non de la composition sont appelées ‘*transitions de phase polymorphique*’ ou (PPT en anglais). Celle qui est la plus importante dans KNN est autour de 200°C et sépare les deux phases quadratique et orthorhombique. Cette transition de phase polymorphique quadratique – orthorhombique joue un rôle similaire au MPB si elle est ramenée à la température ambiante par le moyen de modification chimique de cette composition. On peut prendre par exemple le lithium. C’est ce qui permet d’augmenter la polarisation rémanente et améliorer les propriétés piézoélectriques basiques de KNN. Quand on se place alors dans la zone de frontière morphotropique et en abaissant la transition de phase polymorphique de KNN, les propriétés piézoélectriques augmentent considérablement

Les propriétés électriques typiques du KNN en céramique sont une permittivité comprise entre 230 et 475 [37, 38], une polarisation rémanente de 33 μC/cm², un k_p compris entre 23 et 40% [38, 39,40, 41] et un d₃₃ de 80 à 160 pC/N [40, 38,42].

Les céramiques de KNN sont difficiles à densifier en raison de la volatilisation des alcalins K et Na [41].

Pour résoudre ce problème, plusieurs possibilités sont envisageables à savoir l’utilisation d’agents de frittage qui aident à baisser la température de frittage de KNN pur. Ces agents de frittage (1 à 2% molaire) ne rentrent pas dans la structure mais ils forment souvent une phase liquide, accélératrice de diffusion entre les grains de KNN solides, et se situent aux joints de grains. Cette phase liquide permet de consolider les grains de KNN et aide à mieux densifier

les céramiques. Ces agents de frittage sont entre autres : ZnO, SnO₂, Y₂O₃, CuO, K₄CuNb₈O₃₂ [42, 43]. L'autre possibilité consiste à jouer sur le rapport alcalins/niobium (A/B) pour améliorer la densification [44].

Contrairement aux agents de frittage, les dopants vont rentrer dans la structure sur des sites localisés et peuvent aider à mieux densifier. Ils créent des distorsions au sein de la maille à partir d'un certain taux de présence dans la structure. Avec KNN par exemple, les dopants tels que LiNbO₃, LiTaO₃, SrTiO₃, LiSbO₃, CaTiO₃, CaZrO₃, BiFeO₃, ASbO₃, MnO₂ sont utilisés pour modifier ses propriétés piézoélectriques [45,46].

Afin d'améliorer les performances du niobate de potassium et de sodium, Guo et al. ont étudié l'évolution de la structure dans la solution solide (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ -x LiNbO₃. Ainsi, ils ont mis en évidence l'existence d'une zone morphotropique (x \leq 0.06) liant une phase orthorhombique à une autre quadratique. Celle-ci est à l'origine des propriétés intéressantes observées avec un d₃₃ = 235 pC/N et un K_p = 0.38 à température ambiante [47].

En 2004, Saito et al ont également découvert des propriétés piézoélectriques importantes dans le système K_{0.5} Na_{0.5} NbO₃ -LiTaO₃ au voisinage d'une région morphotropique séparant deux phases de symétrie orthorhombique et quadratique [48]. Le plus grand coefficient d₃₃ (égal à 230 pC/N) a été obtenu à température ambiante pour la composition (K_{0.5} Na_{0.5})_{1-x} Li_x Nb_{1-y}Ta_yO₃ (x = 0.03, y = 0.2) notée LF3 sur le diagramme de phase (Figure.I.20).

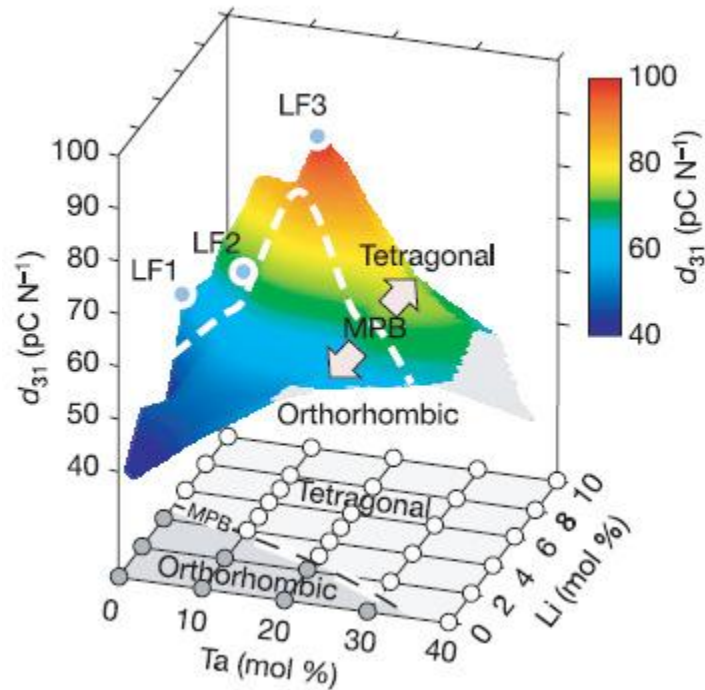


Figure I .20 : Diagramme de phase de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ déterminé à 25 °C par diffraction des RX sur des céramiques non polarisées [47].

Saito et al. [47, 48] ont obtenu des propriétés piézoélectriques très intéressantes égalant celles des PZT dopés au lanthane et au baryum (PZT4) (voir Fig. 1.20). La céramique de composition $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}](\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$ donne un coefficient de charge piézoélectrique de l'ordre de 373 pC/N . Récemment des études ont montrés que le matériau $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.942}\text{Li}_{0.058}]\text{NbO}_3$ présente de bonnes propriétés piézoélectriques avec $d_{33}=314\text{pC}$ et $K_p=61\%$ [49] qui est attribué à la présence de la phase morphotrope avec optimisation du rapport molaire de Na: K qui est de 0.535/0.480.

Références bibliographiques

- [1] R. Fournié, R. Coelho, Diélectriques, Techniques de l'ingénieur, 2008, article D2300
- [2] L. Eyraud, Diélectriques solides anisotropes et ferroélectriques, Paris : Gauthier- Villars, (1967) VIII-183.
- [3] P. Curie, J. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, Tome 91 (1880) 294 - 295.
- [4] G. Lippman, Principe de la conservation de l'électricité, Annales de chimie et de physique, 24 (1881)145-178.
- [5] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, New York: Oxford Classic Texts in the physical Sciences, XV. (1977) 663.
- [6] F. Micheron, Ferroélectricité, Techniques de l'ingénieur 1985, article E1870
- [7] L. Eyraud, P. Gonnard, B. Claudel Causes of instability and aging of piezoelectric power ceramics , Journal of the American Ceramic Society, 73 (7) (1990) 1854-1856.
- [8] D .Berlincourt, &H. H. KRUEGER, A. Domain processes in lead titanate zirconateand barium titanate ceramics. J. Appl. Phys, Vol. 30, (1959)1804-1810.
- [9] J.-P. Pérez, R. Caples, R. Fleckinger, Electromagnétisme, Edition Dunod (2002).
- [10] L. E. Cross, Ferroelectrics, vol 76, (1987) 241-276.
- [14] R. Bechmann, &, I. E Fair. IRE Standards on Piezoelectric crystals: determination on the elastic, piezoelectric. 58 IRE 14. S1. Proceeding of the IRE, 1958, Vol. 46 (4), (1958) 764-778.
- [15] XU, Y. Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: North-Holland, (1991) 391
- [16] T. Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity. New York: Oxford University Press, (1996) 261.
- [17] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Mineralogical Journal, Vol 10, 3 (1980) 143.
- [18] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Single-crystal Neutron Analysis of Tetragonal BaTiO₃, Phys. Rev, Vol 100, (1955) 745-746.
- [19] P. Poix, L. Padel, J.C.Bernier, A.Michel. Materials Research Bulletin, Vol 7, Issue 5, May, (1972) 443-448.
- [20]B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, London and New York: Academic Press,(1971).

- [21] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, and S-E. Park, A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution, *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999) 2059-2061.
- [22] B. Noheda and D.E. Cox, Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions, *Phase Transitions* 79, (2006) 5-20.
- [24] Smolenskii, G.A., et al, New ferroelectrics of complex composition, *Soviet Physics – Solid State*, (1961) 2651-2654.
- [25] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system compositions, *Mat. Letters*, [59] (2005) 2437-2441.
- [26] T. Takenaka, K. Murayama, and K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ System for Lead Free Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 30[9B] (1991) 2236–2239.
- [27] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Systems, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 38[9B] (1999) 5564–5567.
- [28] Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--Based Lead-free Piezoelectric Ceramics}$, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 44[6B] (2005) 4350-4353.
- [29] Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, (2005) 4350.
- [31] M. Ahtee and A. M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. A : Found. Crystallogr.* (1976).
- [32] M. Ahtee and A. W. Hewat, *Acta Crystallogr., Sect. A : Found. Crystallogr.* 34, 309 (1978).
- [33] Y-E. Dai, X-W. Zhang, & K-P. Chen, Morphotropic phase boundary and electrical properties of $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94(2009) 042905-1–042905-3.
- [34] V. J. Tennery, & K. W. Hang, Thermal and X Ray Diffraction Studies of the $\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3$ System. *J. Appl. Phys.*, Vol. 39, (1968) 4749- 4753.
- [35] R. E. Jaeger, & L. Egerton, Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 45,(1962) 209-213.
- [36] B. Jaffe, W.R. Cook & H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, London : Academic press, (1971) 317.

- [37] K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, Dielectric Properties of Potassium Sodium Niobate Mixed System, *Mater. Res. Bull.*, 36[13–14] (2001) 2365-2374.
- [38] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, Preparation and Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26[6] (2006) 861-866.
- [39] M. Kosec and D. Kolar, Activated Sintering and Electrical Properties of NaKNbO_3 , *Mater. Res. Bull.*, 10[5] (1975) 335-339.
- [40] L. Egerton and D. M. Dillon, Piezoelectric and dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate, *Journal of American ceramic Society*, 42 (1959) 434-438.
- [41] Y.H. Lee, J.H. Cho, B.I. Kim & D.K. Choi, Piezoelectric properties and densification based on control of volatile mass of potassium and sodium in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2008) 4620-4622.
- [42] H. L. Du, Z. M. Li, F. S. Tang, S. B. Qu, Z. B. Pei, and W. C. Zhou, Preparation and Piezoelectric Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Pressure-Less Sintering, *Mater. Sci. Eng., B*, 131[1–3] (2006) 83-87.
- [43] R. Zuo & J. Rödel, Sintering and electrical properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, (2006) 2010-2015.
- [44] Y. Zhao, R. Huang, R. Liu, & H. Zhou, Effect of sintering temperature on microstructure and electrical properties of $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{Li}(\text{Nb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ with copper oxide sintering aid. *J. Am. Ceram. Soc.*, (2011) 656-659.
- [45] Y. Guo, K-I. Kakimoto, & H. Ohsato, $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, (2005). 241-244.
- [46] Y. Guo, K-I Kakimoto, & H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, (2004) 4121- 4123.
- [47] Y. P. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004) 4121-4123.
- [48] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* 432, (2004) 84-87.
- [49] K. Wang and J. F. Li, Domain Engineering of Lead-free **Li**-modified **(K, Na)** NbO_3 Polycrystals with Highly Enhanced Piezoelectricity, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1924-1929.

Chapitre II

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.1 Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme utilisées lors de l'élaboration des céramiques de structure pérovskite de type $[(\text{Na}_{0.535} \text{Li}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ abrégé NKLNT. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

II.2 Technologies de fabrication d'une céramique massive

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement poly-cristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Ce terme est souvent synonyme pour le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle,... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés diverses, mécaniques, diélectriques, physico-chimiques, magnétiques,... utiles pour différentes applications. Elles sont aussi très diverses depuis les applications industrielles dans les matériaux comme la sidérurgie, la métallurgie réfractaire ou encore l'aérospatiale jusqu'à des applications dans les domaines scientifiques comme le nucléaire, l'électronique ou l'optique.

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en cinq parties (Figure II.1).

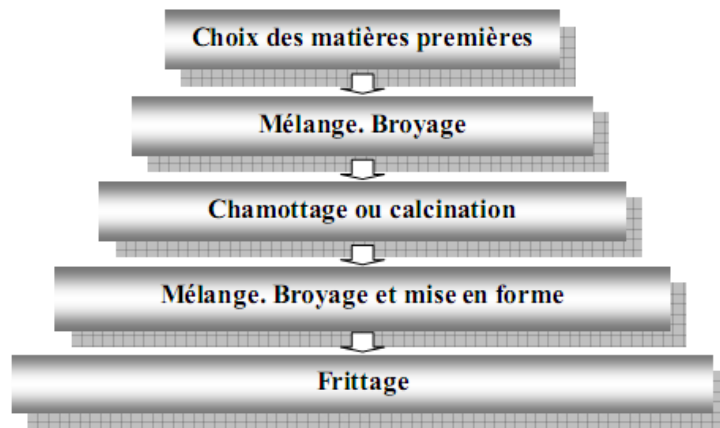


Figure II.1: Principales étapes de fabrication d'une céramique.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre, et, d'autre part, de la température et du temps de frittage.

II.2.1 Méthodes de synthèse des poudres céramiques

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques telles que les solutions solides de type NKLNT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). A l'échelle industrielle, les méthodes les moins coûteuses (moins d'énergie,..) sont les plus favorisées.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse telles que :

II.2.1.1 Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Cette technique est la plus utilisée dans l'industrie car c'est la méthode la plus directe pour la préparation des poudres céramiques.

a. Matières premières

Elles sont constituées des poudres d'oxydes et de carbonates. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite.

b. Mélangeage - broyage

L'opération de mélange permet l'homogénéisation de préparation. Elle combine une désagglomération puis un mélange intime des constituants. Le broyage permet d'affiner la gaussienne de répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne plus petite de l'ordre de micron. Une taille réduite de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit. [1].

En effet, lorsque l'action mécanique divise une particule en deux par exemple, il y a création de nouvelles surfaces, ce qui augmente la surface de contact et donc de réaction au

cours du frittage. En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible.

Comme dans la plupart des broyages effectués aux laboratoires, l'attrition est la technique la plus utilisée. L'appareil utilisé est un attritor (Figure II.2). Il se compose d'un moteur électrique, entraînant la rotation d'une tige verticale comportant plusieurs axes perpendiculaires. Cette tige, recouverte de téflon pour éviter toute pollution métallique, tourne à l'intérieur d'un récipient en téflon également.

Le broyage est assuré grâce à l'addition de billes de zircones ($ZrSiO_4$), de diamètre environ 1.5mm dans le récipient, en quantité telle que les billes surnagent à la surface du bécher pendant le broyage : lorsque la tige est mise en rotation, les billes sont animées d'un mouvement de rotation sur elles-mêmes, d'un mouvement de rotation de l'ensemble dans le même sens que celui de l'axe, et d'un mouvement de convection lent du haut vers le bas et du bord vers le centre. Tous ces mouvements soumettent les particules solides à des contraintes de cisaillement, de frottement et de compression qui vont réduire leurs tailles jusqu'à l'obtention d'une granulométrie faible et homogène. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies [2,3]. Ce qui la rend plus efficace vis-à-vis des méthodes plus classiques utilisant de grosses billes et des jarres ou des pulvérisettes traditionnelles. En plus, elle peut aussi dans certains cas permettre de travailler avec des quantités plus conséquentes. Même s'il est bien connu que l'efficacité du broyage dépend de plusieurs paramètres dont le temps de broyage, la vitesse, etc. il faut aussi garder à l'esprit, que l'usure des billes de broyage peut soulever d'autres problèmes notamment celui de la pollution du mélange.

A la fin du mélange –broyage, la barbotine est récupérée après séparation des billes à l'aide d'un tamis dans un grand plat en porcelaine afin d'éviter la ségrégation par sédimentation lors du séchage dans l'étuve. Une fois séchée, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier.

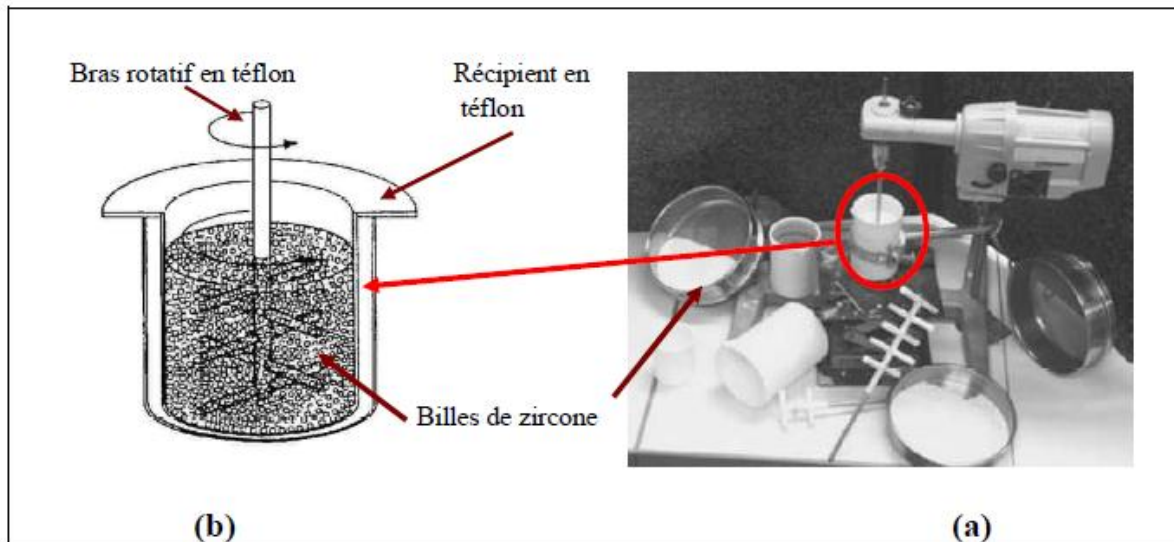


Figure II.2:(a) Photographie de l'attritor; (b) Schéma de bol d'attritor

c. Chamottage ou calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

d. Broyage de la chamotte

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en agate. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de micromètres

II.2.1.2. Synthèses par voie liquide (chimique)

La synthèse par voie liquide permet l'obtention des poudres à répartition chimique homogène. Elle est définie par la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les techniques principales sont: le procédé de sol gel, le procédé hydrothermal et la synthèse par la voie de co-précipitation et la méthode combustion.

a. Synthèse par voie Péchini

Cette voie de synthèse repose sur la capacité des α -hydroxy-acides, comme l'acide citrique, à former des chélates (acide citrique - métal) avec différents cations. Les précurseurs sous forme de nitrates sont dissous dans l'eau distillée puis mélangés à un alcool polyhydroxylique, comme par exemple le diéthylène glycol (figure II.3).

Par chauffage de ce mélange, l'eau s'évapore, ce qui conduit à une polyesterification et donc à la formation d'un réseau métal - polymère organique (figure II.4) [5]. L'idée générale de cette voie de synthèse est de distribuer les cations de manière aléatoire au sein de la résine, l'importante viscosité du milieu favorisant une faible mobilité des espèces. Pour assurer une parfaite homogénéité de l'ensemble des cations, la quantité d'acide citrique et de diéthylène glycol doit être au moins 4 fois supérieure à la quantité totale de cations présents. L'avantage de cette technique réside dans le fait que la viscosité et la masse moléculaire du polymère peuvent être contrôlées en faisant varier le rapport acide citrique/ diéthylène glycol [6], c'est pourquoi différentes synthèses avec des ratios différents (acide citrique / diéthylène glycol : 1 : 1, 1 : 2, 1 : 2,5, 1 : 5, 2 : 2) ont été comparés.

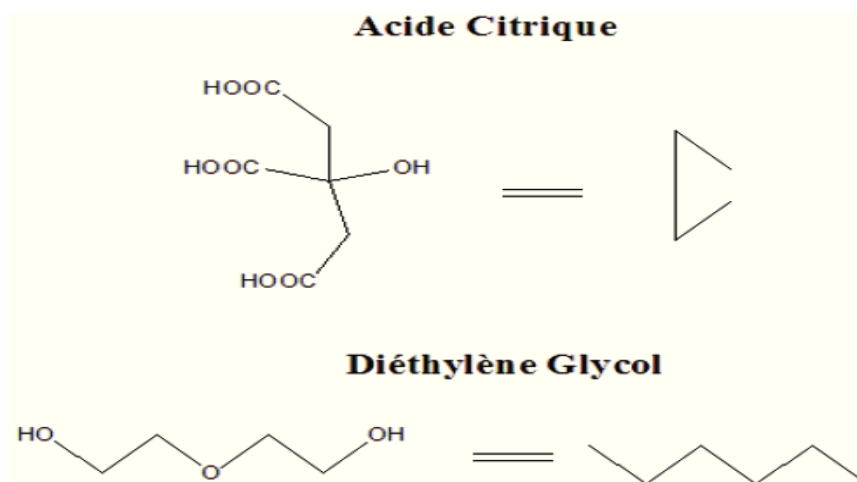


Figure II.3 : Représentation de l'acide citrique et de l'éthylène glycol.

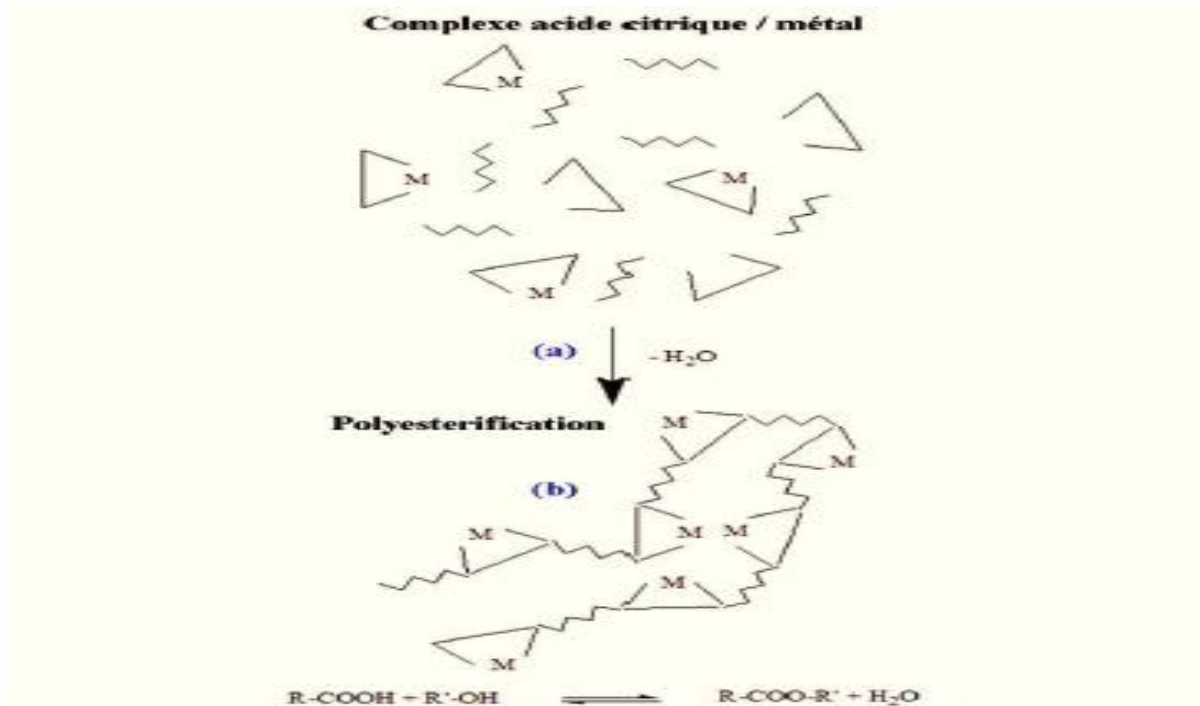


Figure II.4: Schéma représentatif de la polyesterification issue de la synthèse Péchini.

b. Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes. La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés. D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs.

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu,... du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits poly phasiques.



Figure II.5: Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale

c. Synthèse par combustion.

La synthèse par combustion présente une alternative intéressante en comparaison avec les méthodes de synthèse classiques pour l'obtention d'une large gamme de matériaux (alliages, matériaux composites, céramiques, matériaux métalliques...) dotés de diverses propriétés physiques (réfractaires, optiques, électroniques, magnétiques, catalytique...) [7-8]. Son intérêt se manifeste notamment dans la facilité et la rapidité de mise en œuvre, l'économie d'énergie et l'état de division du matériau obtenu. Elle a été largement utilisée pour l'obtention d'oxydes simples [7] et a été récemment adaptée pour la synthèse des oxydes mixtes dont les manganites de lanthane.[,9,10,11,12].

Ce procédé comporte deux étapes :

- ✚ Préparation d'un gel formé par les précurseurs métalliques sous formes de nitrates et une ou plusieurs molécules organiques gélifiantes (urée, glycine, alanine, acide nitrique, glycérol...). Les molécules organiques sont utilisées au cours de cette étape pour complexer les ions métalliques et éviter ainsi la ségrégation.

- ✚ Combustion du gel : le gel est placé dans un four préchauffé pour initier la réaction de combustion. Une fois le gel est déshydraté et gonflé, la réaction de combustion, initiée à une température fixée(T_{ig}) (Figure II. 6), prend part. Celle-ci est entretenue par une réaction d'oxydo-réduction interne entre molécule organique gélifiante (qui sert de combustible) et les ions nitrates (qui servent d'oxydants). Ainsi le processus de combustion, qui dure quelques minutes au total

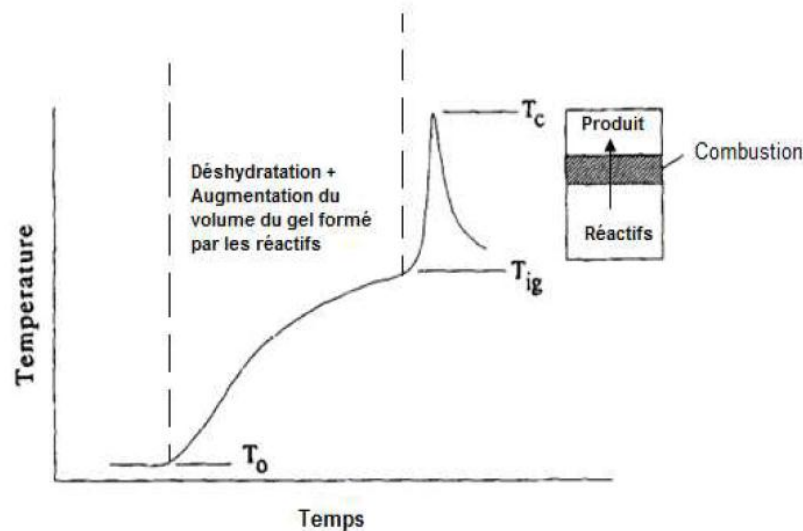


Figure II. 6: Schéma représentatif de l'évolution de la température en fonction du temps pendant le procédé de la synthèse par combustion

Les valeurs de T_{ig} et T_c dépendent fortement des conditions de préparation (rapport combustible/oxydant, nature chimique des précurseurs métalliques et du gélifiant...).

Des études plus détaillées portant sur la compréhension du mécanisme de réaction de combustion, ont montré que ce dernier est une fonction complexe de plusieurs paramètres de préparation tels que : la nature chimique du combustible[13], le rapport combustible/oxydant [14], la température d'ignition[15], la quantité d'eau dans la solution de précurseurs... Le contrôle de ces paramètres influence beaucoup sur les propriétés finales du produit de combustion et surtout celles qui sont liées à la taille des grains, à la porosité et à la cristallinité du solide.

II.2.2. Mise en forme et frittage

Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage

II.2.2.1. Mise en forme

a. Pressage uniaxial

La poudre cristallisée est mélangée à un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV) pour faciliter le compactage de la poudre. Le liant enrobe les grains pour former des ponts plastiques (agglomérats mous) facilement déformable qui facilitent

l'arrangement des particules. Le mélange APV-poudre est ensuite séché à 100°C pendant deux heures et désaggloméré manuellement dans un mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindre, à l'aide d'une presse uniaxiale (Figure II.7) sous une pression de 30KN.

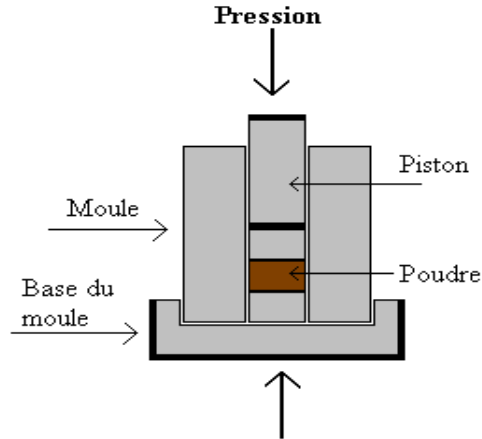


Figure II.7: Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

b. Pressage isostatique:

Ce type de mise en forme permet généralement d'atteindre des densités relatives à cru (avant frittage) de l'ordre de 60 à 70% de la densité théorique du matériau.

La poudre est versée dans des moules en silicone. Le moule fermé puis scellé sous vide dans un sachet en plastique est introduit dans l'enceinte de la presse remplie d'huile (figure II.8). Une pression de 2500 bars est appliquée pendant 5 minutes, les échantillons prennent alors les formes des barreaux cylindriques. Cette méthode permet d'augmenter la densité à cru des échantillons.



Figure II.8: Illustration et image de la presse isostatique

II.2.2.2. Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide permet l'élaboration de matériaux à partir de poudres contenant au moins deux constituants. Lors de l'étape de chauffage, plus particulièrement avant d'atteindre la température de fusion de l'un des constituants, le frittage en phase solide peut être amorcé avant le frittage en phase liquide. Des ajouts de frittage à bas point de fusion ou capable de réagir avec le composé à fritter favorisent le frittage en phase liquide avant le frittage en phase solide. La densification par frittage en phase liquide se décompose en trois étapes :

- Réarrangement ;
- Dissolution ;
- Grossissement des grains.

La fusion de l'un des constituants à la température de frittage crée la phase liquide qui lors de son écoulement, assure la densification du matériau. Une très faible quantité de phase liquide (typiquement inférieure à 1 % en volume) suffit à amorcer la densification à condition qu'elle soit uniformément répartie.

La présence de cette phase liquide permet d'amorcer le réarrangement des grains par capillarité ce qui provoque l'augmentation de la compacité du système. Cette étape de réarrangement des grains est d'autant plus courte que la viscosité et la mouillabilité de la phase liquide sont respectivement faibles et importante.

Une fois l'étape de réarrangement des grains terminée, une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite au niveau de l'interface solide-liquide-vapeur (Figure II. 9).

C'est ce qui caractérise l'étape de dissolution-précipitation. Les grains tendent à se rapprocher les uns des autres en vue d'une densification du matériau.

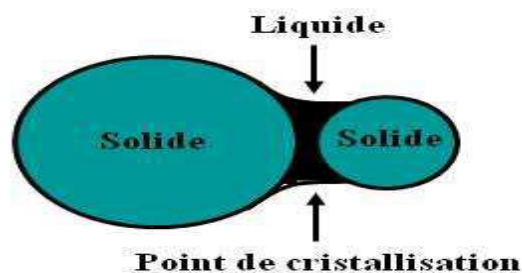


Figure II.9 : Représentation schématique d'un ménisque formé entre deux grains

II.2.2.3. Frittage en phase solide

Contrairement au frittage en phase liquide, chaque constituant de la poudre de départ demeure à l'état solide tout au long du traitement thermique. Des liaisons interparticulaires se développent grâce au déplacement d'atomes par diffusion de matière à l'état solide. L'énergie de surface initiale est réduite sous l'effet de divers mécanismes de diffusion et de la température. Le transport de matière s'effectue vers la surface du pont de jonction entre les grains en tension appelé « cou ». Néanmoins, le transport de matière peut s'effectuer à partir de la surface des joints de grains ou de celle des grains (Figure II. 10).

Au départ de la surface des grains, la matière peut être diffusée par voie gazeuse (1) et se condenser ce qui caractérise le processus d'évaporation-condensation. La diffusion en volume décrit la propagation de la matière par l'intérieur des grains (2). Le troisième chemin de diffusion se situe à la surface des grains, ce qui caractérise la diffusion superficielle ou de surface (3). La diffusion au départ de la surface des grains favorise la consolidation du matériau par le biais de ponts entre les grains. Le matériau ne subit pas de retrait ni de densification puisque la distance entre les grains demeure inchangée. On parle de processus non densifiant.

Au départ de la surface des joints de grains, la matière peut être diffusée par les joints de grains ce qui caractérise la diffusion aux joints de grains (4) ou la diffusion de type Coble. Une diffusion en volume ou de type Nabarro-Herring est également possible par l'intérieur du grain (5). Ce type de transport de matière implique le rapprochement des grains entre eux et par conséquent le retrait du matériau. Il s'ensuit une consolidation et une densification du système.

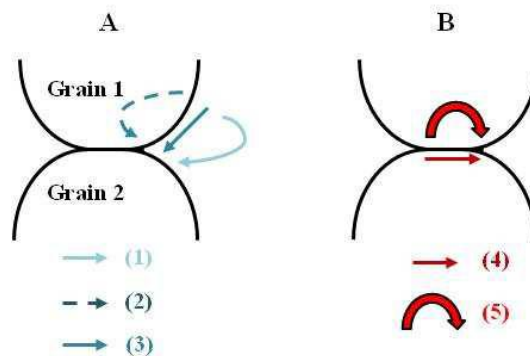


Figure II.10: Représentation schématique des chemins de diffusion de la matière au cours du frittage au départ A- de la surface des grains et B- des joints de grains

Lorsqu'un matériau subit un traitement isotherme à la température permettant d'obtenir système totalement densifié, la densification s'effectue en trois principales étapes (Figure II. 11).

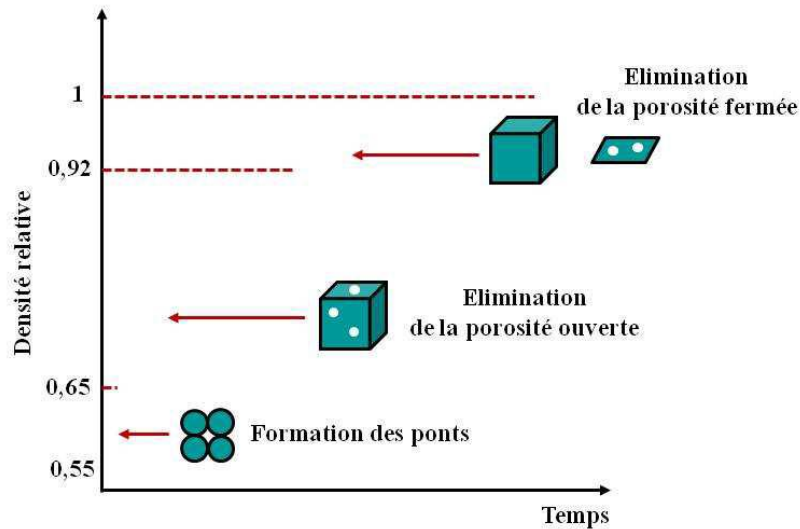


Figure II.11 : Evolution de la densité relative du matériau au cours du frittage en phase solide [17]

La densité relative représente le rapport entre la masse volumique du matériau et celle d'un matériau complètement dense. La densité relative du matériau à analyser est initialement comprise entre 0,5 et 0,6. La formation de ponts entre les grains améliore la résistance mécanique du matériau tout en augmentant légèrement sa densité relative jusqu'à atteindre 0,65. A ce moment-là, les pores contenus dans le matériau sont cylindriques, connectés entre eux et/ou avec la surface externe du matériau (il s'agit de la porosité ouverte). Ces pores évoluent ensuite vers une forme quasi-sphérique, la porosité étant alors qualifiée de fermée (densité relative 0,92). L'interconnexion entre ces pores et la surface externe du matériau étant rompue, des gaz peuvent être définitivement piégés à l'intérieur des pores.

II.2.2.4. Polissage

De nombreuses études sur les matériaux céramiques nécessitent des surfaces propres et parfaitement définies, notamment lors du dépôt des électrodes. Les polir tout en conservant des faces parfaitement parallèles devient indispensable.

II.3 Techniques de caractérisations

Lorsque les céramiques ou les cristaux sont synthétisés, il est nécessaire de les caractériser pour s'assurer de leurs structures (caractérisations structurales) et pour déterminer leurs propriétés physiques (caractérisations physiques). Dans cette partie, nous

présenterons les principales techniques de caractérisations des céramiques que nous avons utilisées.

II.3.1. Analyses thermiques

Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle ATG-ATD :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Certaines réactions peuvent ainsi être détectées comme des pertes de H₂O liée, les décarbonatations, les réductions qui entraînent des pertes de masse ou alors des réactions d'oxydations qui entraînent des gains de masse. En principe, l'échantillon est placé dans un creuset à l'intérieur d'un four et ce creuset est relié à une microbalance.

L'appareil utilisé est le TG-DTA92 de Setaram, couple les analyses ATD et ATG, ce qui permet d'associer les variations de masse et les variations d'enthalpies, et ainsi de pouvoir identifier les réactions. Les analyses sont effectuées en montée et descente en température. L'appareil permet de travailler jusqu'à 1750°C et sous atmosphère contrôlée.

II.3.2. Analyse radiocristallographie

Des analyses par diffraction des rayons X, sur poudre et sur matériau massif, ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ .

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n\lambda / (2 \sin\theta) \quad (\text{II-2})$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n: Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

dhkl: Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l .

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II.12.

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide du logiciel EVA, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

La structure cristallographique de la poudre et les échantillons ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre standard (Diffraction des rayons X, Rigaku + base de données ICDD Panalytical X'pertPro), équipé d'un tube à anticathode de cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$; $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5418\text{\AA}$) et d'un monochromateur en graphite. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la gamme 2θ de 20 à 80° avec une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{mn}$ et un incrément d'angle de 0.02 .



Figure II.12: Diffractomètre X'pert Philips

II.3.3. Caractérisation texturale de la poudre et de la céramique

a. Mesure de Densité

Les étapes de mesure sont les suivantes :

- L'échantillon est pesé à l'air (m_s). Ensuite il est déposé sur un support dans un dessiccateur sous vide contenant de l'eau distillée pour éliminer l'air contenu dans les pores.
- Immersion, pendant le vide, des échantillons dans l'eau distillée.

Maintien du vide pendant quelques minutes

On retire l'échantillon du dessiccateur puis on le pèse dans l'eau distillée (m_i).

L'échantillon ainsi imprégné d'eau distillée est essuyé avec un papier humide de façon à ne pas extraire l'eau ayant pénétré dans l'air (m_h).

La densité d est ensuite calculée à partir des différentes masses mesurées précédemment grâce à l'équation suivante [15,16]:

$$d = \frac{m_s}{m_h - m_i} d_{eau} \quad (II.1)$$

m_s : masse de l'échantillon sec.

m_i : masse de l'échantillon immergé.

m_h : masse de l'échantillon humide.

d_{eau} : densité de l'eau distillée=1g/cm³



Figure II.13: Montage de mesure de densité par pesée hydrostatique

b. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage MEB, s'appuie sur les interactions électrons-matière : un canon à électrons bombarde le matériau à observer et celui-ci réagit en réémettant des signaux récapitulés sur la figure (II.14). Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou l'analyse chimique.

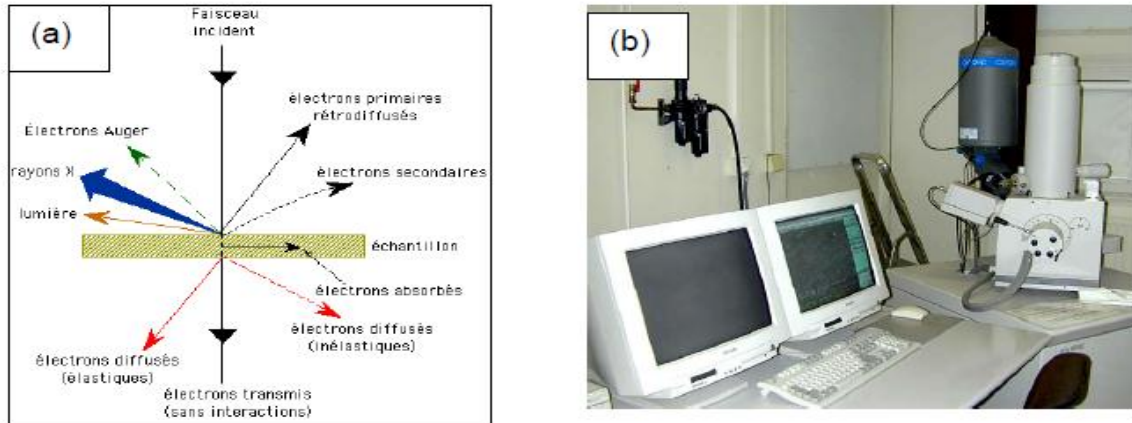


Figure II.14: microscope électronique à balayage

- Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires qui sont utilisés en imagerie,
- L'émission de photons X qui se fait avec des valeurs d'énergies discrètes. Ces photons X, possèdent des énergies propres, sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Le MEB est couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie de rayons X (EDS : Energy Dispersive X ray Spectroscopy) qui permet de faire une analyse qualitative et/ou semi quantitative d'un échantillon en identifiant, grâce à leurs énergies respectives, les éléments présents dans le matériau.

Le microscope utilisé au laboratoire est un *Philips XL30 FEG*. Il est interfacé par un logiciel *Inca Oxford Instruments* pour les analyses EDS.

II.3.4. Caractérisation diélectriques et Ferroélectriques

II.3.4.a. Préparation des échantillons

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (d'appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pate d'argent sur les deux faces. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir un traitement thermique à 600°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte à la surface de la pastille.

II.3.4.b. Mesure des grandeurs diélectriques Les paramètres permettant de caractériser les matériaux diélectriques sont:

- La constante diélectrique ou permittivité relative (ϵ_r),
- Facteur de pertes ($\tan(\delta)$)

. Mesure de la constante diélectrique

Les céramiques frittées sous forme des pastilles sont assimilées après l'électrodage à des condensateurs plans (Figure II.15). La détermination de la capacité C et des pertes diélectriques ($\tan \delta$) se fait à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A sous faible niveau d'excitation (1 Volt) et à plusieurs fréquences.

La mesure de la permittivité et des pertes diélectriques sont effectuées lors du refroidissement des échantillons de 500°C à la température ambiante. La constante diélectrique ϵ exprime la réponse d'un matériau diélectrique soumis à l'action d'un champ alternatif.

La permittivité absolue ϵ ($F.m^{-1}$) est déduite de la relation suivante :

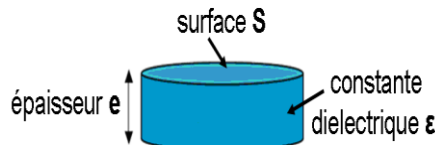


Figure II. 15: Schéma d'une céramique diélectrique.

$$\epsilon = \frac{e \times C}{S} \quad (II - 2)$$

Où:

C : la capacité mesurée (F)

e : la distance entre les deux électrodes ou l'épaisseur de l'échantillon (m)

S : la surface de l'échantillon (m^2)

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (II - 3)$$

Où ϵ_0 : la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m.



Figure II.16: Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.

✓ **Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)**

Les pertes diélectriques sont caractérisées par l'angle de déphasage ($\text{tg}(\delta)$) entre la tension sinusoïdale appliquée au borne de diélectrique et l'intensité du courant qui traverse ce dernier.

Elles sont dépendantes de la température ainsi que de la fréquence d'utilisation.

L'angle de perte définit l'écart du déphasage courant – tension par rapport à l'idéal (Figure II.17). Donc cet angle de perte $\text{tg}(\delta)$ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E .

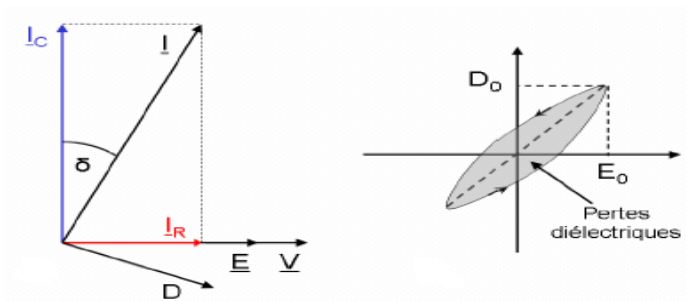


Figure II.17 : Angle de perte diélectrique

Un condensateur réel comporte une résistance série R_s (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_p (isolement du diélectrique et résistivité du matériau) [28]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_p) pure (figure II.18).

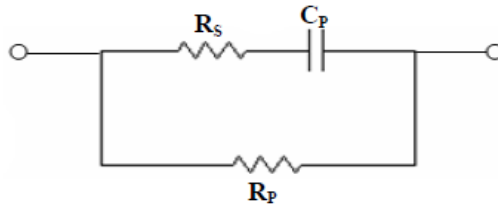


Figure II.18 : Schéma équivalent d'un condensateur

L'angle de perte est calculé par la relation suivante:

$$\text{tg}(\delta) = 1/R_s C_p \omega \quad (\text{II.4})$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ohm).

ω : Pulsation = $2 \pi f$ (f : fréquence de mesure).

II.3.4.c. Cycle d'hystérésis

La méthode consiste à mesurer la polarisation d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique qui lui est appliqué grâce à un générateur haute tension. Les cycles P-E permettent de déterminer les polarisations spontanée et rémanente (P_s et P_r) ainsi que le champ coercitif E_c . Les cycles sont réalisés à l'aide d'un montage de type Sawyer – Tower (Figure II.19).

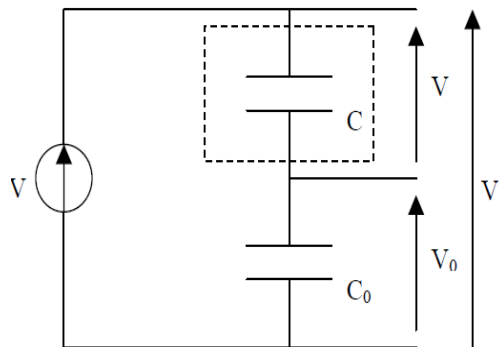


Figure II.19 : Schéma du montage Sawyer – Tower utilisé pour la mesure des cycles P-E

II.3.5. Mesures piézoélectriques

a. Polarisation

Les céramiques obtenues à l'issue du frittage sont isotropes en raison de la répartition aléatoire des grains qui les composent. Elles ne présentent donc pas, dans cet état, de propriétés piézoélectriques. Une étape préalable de polarisation des céramiques est donc nécessaire afin d'obtenir des céramiques non isotropes ferroélectriques permettant ainsi la mesure des coefficients piézoélectriques.

Les pastilles sont immergées dans l'huile de silicone, à la température ambiante, puis soumises à un champ électrique continu de l'ordre de 1 à 4 KV pendant 30 minutes, en tenant compte du fait que le champs doit être suffisant pour aligner les moments dipolaires

L'appareil utilisé est le *Piezotest PM200*, qui permet la mesure des propriétés piézoélectriques.

b. Mesure du coefficient d_{33}

La mesure de ce coefficient s'effectue sur des céramiques en forme de disque mince en utilisant la méthode du piézomètre (Figure II.20). L'appareil utilisé est le *Piezotest PM200*, qui permet la mesure des propriétés piézoélectriques. Une force F de 1N est appliquée périodiquement à la céramique selon une fréquence de 100 Hz et la charge électrique résultante Q est mesurée par l'appareil. La valeur de d_{33} est obtenue avec la relation suivante :

$$d_{33} = \frac{q}{F} \quad (II - 5)$$

q : charge (pC)

F : force (N)



Figure II.20 : Piézomètre (Piezotest PM200)

C- Mesure des coefficients de couplage électromécanique K_p et Q_m

Le coefficient de couplage électromécanique “ k_p ” rend compte de l’énergie restituée par le matériau piézoélectrique par rapport à l’énergie introduite. On peut le définir simplement par l’équation suivante :

$$K_p^2 = 2.51. \frac{fa - f_r}{fa} \frac{fa - fr^2}{fa} \quad (II - 6)$$

Le coefficient Q_m est calculé selon l’équation [21]:

$$Q_m = \frac{fa^2}{2.\pi.f_r.Z_m.C_p.f a^2 - fr^2} \quad (II-7)$$

Où f_r est la fréquence de résonance fa est la fréquence d’antirésonance

Les caractéristiques piézoélectriques (d_{33}) et électromécanique k_p et Q_m sont mesurées 24 heures après polarisation.

II.3.6. Spectroscopie d’impédance

La spectroscopie d’impédance est une technique qui consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l’échantillon étudié dans une gamme de fréquence aussi large que possible. Par l’intermédiaire du courant qui en résulte, l’impédance de l’échantillon est déduite.

Généralement cette technique de caractérisation est utilisée pour caractériser les matériaux diélectriques. Les résultats peuvent être analysés suivant quatre formalismes complexes: l'impédance Z^* , le module électrique M^* , l'admittance A^* et la permittivité ϵ^*

Ces formalismes complexes sont reliés par les expressions suivantes [16] :

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad (II - 8)$$

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} \quad (II-9)$$

$$A^* = (Z^*)^{-1} \quad (II - 9)$$

$$A^* = j\omega C_0 \epsilon^* \quad (II-10)$$

Avec ω la fréquence angulaire en (rad.s^{-1}) ; $C_0 = \epsilon_0.S/l$ est la capacité à vide (c'est-à-dire si le diélectrique était le vide) de l'échantillon.

Afin d'analyser et d'interpréter au mieux les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'avoir un modèle de circuit équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés électriques. Dans la pratique, il est possible de trouver plusieurs circuits équivalents, mais numériquement, pour un ensemble de données, un unique circuit est susceptible de fournir une représentation réaliste de la composition électrique de l'échantillon.

Dans le cas idéal d'un matériau homogène, et en négligeant les effets d'électrodes, les propriétés électriques peuvent être modélisées par un circuit RC parallèle.

a) Représentation graphique de l'impédance complexe :

Cette partie s'intéressera surtout au comportement des circuits électriques de type RC en parallèle. L'expression de l'impédance totale d'un tel circuit est donnée par les expressions complexes des différents dipôles en suivant leurs lois d'association. Donc pour un circuit RC en parallèle, l'impédance totale est :

$$Z^*_{(R//C)}(\omega) = \frac{R}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} - j \frac{R_n^2 C \omega}{(1 + \omega^2 R^2 C_n^2)} \quad (II - 11)$$

De même circuit (R//C) branchés en série auront pour impédance totale:

$$Z^*_{(R//C)}(\omega) = \sum \frac{R_n}{(1 + R_n^2 C_n^2 \omega^2)} - j \sum \frac{R_n^2 C \omega}{(1 + \omega_n^2 R_n^2 C_n^2)} \quad (II - 12)$$

La représentation graphique la plus utilisée, porte la partie imaginaire $Z'' = \text{Im}(Z^*(\omega))$ en fonction de la partie réelle $Z' = \text{Re}(Z^*(\omega))$ de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de Nyquist. Il est à appréhender en trois dimensions:

fréquence, Z' et Z'' . La représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle (donc avec n, le nombre de circuit R//C mis en série égal 1) est présentée sur la figure II.21.

La variation en fréquence de l'impédance complexe se présente sous forme d'un demi-cercle dans le plan de Nyquist, toujours orienté vers le bas du plan complexe (la partie imaginaire est toujours négative, confère équation II.11). Par commodité, on représente toujours l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) (figure II.21.). Les valeurs remarquables sur ce spectre sont :

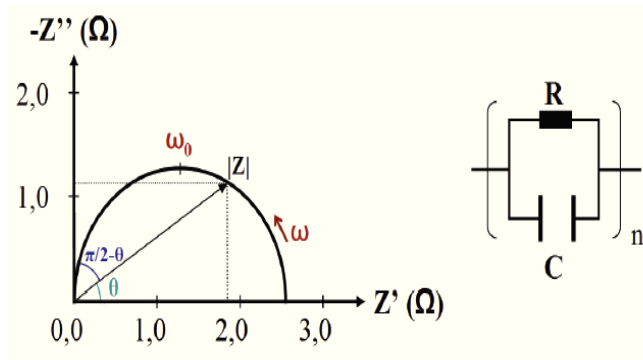


Figure II.21 : Représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle

- L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels, donne la résistance totale du système

$$Z'_{(R//C)}(\omega) = 0 \text{ et } Z'_{(R//C)}(\omega) = R \quad (II - 13)$$

Le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle : est le module $|Z|$ de l'impédance complexe

- La fréquence ou pulsation au maximum de la partie imaginaire de l'impédance complexe, appelée fréquence de relaxation f_0 , (ou pulsation de relaxation ω_0) est une caractéristique importante du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \text{ (en fréquence) et } \omega_0 = \frac{1}{RC} \text{ (en pulsation)} \quad (II - 14)$$

La valeur de la résistance R détermine le diamètre du cercle et la valeur de la capacité détermine la distribution des fréquences le long du cercle. La représentation du diagramme de Nyquist ne fait pas apparaître la capacité du circuit. Ainsi, pour rendre compte des variations de fréquences et visualiser les fréquences ou pulsations caractéristiques, il existe une autre représentation appelée plan de **Bode**. La figure II.21, montre, pour deux éléments RC parallèles montés en série (schéma du circuit (d)) plusieurs représentations du même spectre. Le modèle mathématique utilisé pour simuler ces spectres est donné par l'équation II. Avec $n = 2$. Les différentes représentations sont :

- La figure (a) représente le plan de Nyquist. L'association en série de deux éléments

(R//C) se traduit par l'apparition d'une deuxième contribution à haute fréquence, matérialisée par un second demi-cercle.

Les deux autres représentations sont présentées dans le diagramme de Bode et proposent l'évolution de différentes grandeurs en fonction du logarithme décimal de la fréquence.

- La figure (b) présente deux pics donnant les fréquences au maxima de la partie imaginaire, c'est-à-dire la fréquence de relaxation f_0 , qui est reliée à la pulsation par la relation II.22.

- La figure (c), montre deux paliers correspondant aux résistances de chaque contribution.

De plus, les fréquences de relaxation sont repérées par les points d'inflexions du spectre entre chaque palier.

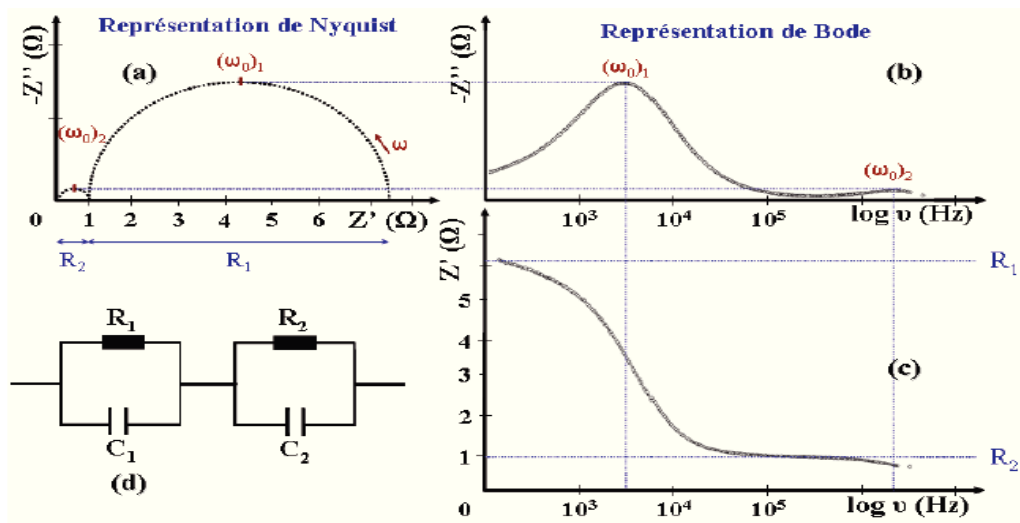


Figure II.22: Représentation dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'impédance d'un circuit R//C - R//C. La figure (a) représente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Les figures (b) et (c) montre l'évolution de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence.

Ces trois représentations permettent de visualiser quelques grandeurs caractéristiques d'un circuit électrique. Mais généralement ces représentations sont accompagnées de deux autres, toutes les deux dans le plan de Bode, qui permettent de mieux appréhender les phénomènes diélectriques. La première revient à tracer la permittivité (ϵ_r), alors que la seconde consiste à représenter, les pertes diélectriques, $\tan \delta$, en fonction du logarithme de la fréquence.

Il est ensuite possible de modéliser ses différentes courbes expérimentales, à l'aide d'un modèle mathématique, afin d'en déduire les n valeurs de R_n et C_n . Il existe de nombreux modèles pour simuler ces courbes ; ils seront présentés dans la suite de ce chapitre.

b) Le modèle idéal : Relaxation de type Debye

Dans le cas idéal, c'est-à-dire, en supposant que tous les dipôles ont le même temps de relaxation τ : ($\tau = RC$) et qu'ils n'interagissent pas entre eux, alors nous pouvons définir la permittivité selon la théorie de Debye [15] :

$$\mathcal{E}(w) = \mathcal{E}_\infty + \frac{\Delta\mathcal{E}}{1 + iw\tau} \quad (II.14)$$

Avec : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_\infty$

\mathcal{E}_0 : est la permittivité à basse fréquence

\mathcal{E}_∞ : est la permittivité à fréquence infinie

Dans ce cas idéal, la représentation dans le plan de Nyquist, d'un modèle R//C, est présentée sur la figure II.22. Cette représentation montre un demi-cercle parfaitement centré sur l'axe des réels (Z'). En pratique il est très rare d'observer une telle relaxation dans les solides, car les interactions entre les dipôles sont non négligeables ce qui implique une dispersion du temps de relaxation τ .

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles dérivant de celui de Debye pour prendre en compte cette distribution.

c) Le modèle de Cole-Cole

De manière à mieux rendre compte des données expérimentales, et notamment du fait que les arcs de cercles du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement centrés sur l'axe des réels, d'autres modèles ont été proposés. Le modèle de Cole-Cole est une relation empirique qui permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Pour cela, cette relation utilise une CPE à la place d'une « simple » capacité [18, 19, 20]. Cet élément CPE, a été créé car son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de bases R, C et L. Le modèle de Cole-Cole est généralement utilisé dans des diélectriques solides.

La CPE (Constant Phase Élément) est un dipôle à deux paramètres :

- Une pseudo capacité C (en $F.s^{1-p}$)
- Un exposant p

Elle produit une impédance ayant un angle de phase α (aussi appelé angle de dépression) constant dans le plan complexe II.23. L'impédance de la CPE est donné par :

$$Z_{CPE}^*(w) = \frac{1}{C(jw)^p} \quad (II.15)$$

Avec l'exposant p qui détermine l'angle de phase α

Avec $0 \leq p \leq 1$

La réponse diélectrique de cet élément produit également un demi-cercle dans le plan de Nyquist, mais cette fois-ci, il est décalé d'un angle $(1 - \alpha)\pi/2$ par rapport à l'axe des réels Z' . Le demi-cercle s'aplatit, lorsque α diminue (figure II.23).

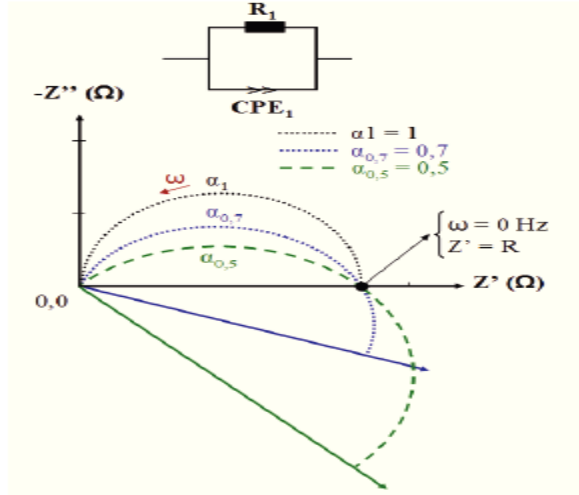


Figure II.23 Représentation dans le plan complexe de la réponse électrique d'un diélectrique réel pour différentes valeurs de α .

Dans le modèle de Cole-Cole, la permittivité peut être définie de la manière suivante :

Avec : $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$

Donc dans le cas d'un circuit R-CPE parallèle l'impédance totale peut se décomposer en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\epsilon^*(w) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta \epsilon}{1 + (iwT)^\alpha} \quad (II - 16)$$

$$Re(Z^*(w)) = Z' = \frac{R(1+RCw^p \cos(\frac{p\pi}{2}))}{R(1+RCw^p \cos(\frac{p\pi}{2}))^2 + (RCw^p \sin(\frac{p\pi}{2}))^2} \quad (II-17)$$

$$Im(Z^*(w)) = Z'' = \frac{R(RCw^p \sin(\frac{p\pi}{2}))}{(1 + RCw^p \cos(\frac{p\pi}{2}))^2 + (RCw^p \sin(\frac{p\pi}{2}))^2} \quad (II - 17)$$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les procédés de fabrication et mise en forme des céramiques. Ensuite nous avons donné les techniques utilisées pour les caractérisations des propriétés physiques de nos matériaux. Cette étude montre combien il est important de comprendre les phénomènes physicochimiques qui interviennent dans l'élaboration de matériaux denses et montre aussi la nécessité d'une bonne maîtrise de l'ensemble du processus de synthèse-caractérisation pour obtenir des matériaux de qualité, aux propriétés attendues et contrôlé.

Références bibliographiques

- [1] Chartier, “Céramiques pour l'électronique dans: Propriétés et applications des céramiques”, Paris, Hermès Science Publications, (2001) 141-243.
- [2] W.D. Kingery, H.K.Bown, D.R.Uhlmann, Introduction to ceramics”, John Sons, New York, (1975).
- [3] M.C.Kerr, J.S.Reed, Comparative grinding kinetics and grinding energie during ball milling and attrition milling, American Ceramic Sociiety, Ceramic Bulletin, 71[12] (1992) 1809-1816.
- [4] H.Mostaghaci, and R.J.Brook.Ceram.Trans.J, Vol 84(1985) 203.
- [5] Pechini, Brevet US n° 3 330 697, 11 Juillet 1967.
- [6] X. Li, V. Agarwal, M. Liu, and W. Rees, Jr. Investigation of the mechanism of sol-gel formation in the $Sr(NO_3)_2$ /citric acid/ethylene glycol system by solution state ^{87}Sr nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of Materials Research, 15 (1999) 2393–2399.
- [7] J.J.Moore, H.J.Feng, Combustion synthesis of advanced materials, Prog.Mater.Sci, 39 (1996) 243-273.
- [8] K.C. Patril, S.T.Aruna et T. Mimani, Combustion synthesis an update ,Curr. Op. Solid State. Mater. Sci, 6 (2002)507-512.
- [9] A.Civera, M. Pavese, G. Saracco et V. Specchia, Combustion synthesis of Perovskite-type catalysts for natural gas combustion, Catal. Today, 83 (2003) 199-211.
- [10] B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, K.P. Ramesh, C.Shivakumara, G.T. Chandrappa, Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq X \leq 0.5$), Mater. Chem, Phys 102 (2007) 47-52.
- [11] R.S. Guo, Q.T.WeiH. L.LiF, H. Wang, Synthesis and properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode by gel combustion, Mater. Lett.60 (2006) 261-265.
- [12] Z.X.wei, L. Wei, L.Gong, Y.Wang, C.W. Hu, J.Hazard, Mater, 177 (2010) 554-559.
- [13] H. Najjar, H. Batis, .La–Mn Perovskite-Type Oxide Prepared by Combustion Method: Catalytic Activity in Ethanol Oxidation Appl. Catal.A : Gen., 383 (2010) 192-201.
- [14] S. Specchia, A. Civera, G. Saracco, In situ combustion synthesis of Perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. Chem. Eng. Sci, 59 (2004) 5091-5098.
- [15] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L.Bates, L.E.Thomas et G.J. Exarhos, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Mater.Lett.10 (1990) 6-12.
- [16] D. C. Sinclair and A. R. West. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting $BaTiO_3$ showing positive temperature coefficient of resistance. Journal of Applied Physics, 66 (8) ,(1989) 3850-3856.

- [17] PJW Debye. Polar molecules .Dover Publication, (1929).
- [18] S.Kenneth ,H. Cole Robert. Cole. Dispersion and absorption in dielectric i. *Journal of Chemical Physics*, 9, (1941) 341-351.
- [19] S.Kenneth, H.Cole Robert . Cole, Dispersion and absorption in dielectric ii. *Journal of Chemical Physics*, 10 (1941) 98-10.
- [20] Sverre Grimnes Orjan G. Martinsen. Cole electrical impedance model - a critique and an alternative. *Transactions on Biomedical Engineering*, 52 (2005)132-135.

Chapitre III

Etude des céramiques synthétisées par voie solide

III.1: Introduction

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres : la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Le gros problème qui se pose lors de frittage de la céramique NKLNT, est la volatilité du potassium et du sodium. Alors, pour limiter cet effet, il faut effectuer le frittage sous une atmosphère relativement riche en K_2O ou en Na_2O , pour minimiser la volatilisation qui rend le matériau stœchiométrique. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de quelques conditions de frittage et du pressage sur la microstructure, les propriétés électriques, ferroélectriques et piézoélectriques du matériau céramique NKLNT élaboré par voie solide.

III.2. Synthèse et caractérisation de la poudre

III.2.1. Synthèse de la poudre

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la voie solide, définie de façon détaillée, dans le chapitre précédent. La formule chimique des échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : $[(Na_{0.535} K_{0.480})_{0.966} Li_{0.058}] (Nb_{0.90} Ta_{0.10}) O_3$ (abrégée dans le texte comme suit NKLNT).

Les matières premières utilisées sont les poudres de carbonates et les oxydes et l'isopropanol comme solvant. Les propriétés de ces précurseurs ainsi que leur provenance sont résumées dans le tableau ci-dessous. Les carbonates et les oxydes sont à l'état solide (des poudres).

Tableau III.1: Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Le nom du composé	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Pentoxyde de tantale	Ta ₂ O ₅	441.89	99.99
Pentoxyde de niobium	Nb ₂ O ₅	265.81	99.5
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	138.20	99
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105.98	99.8
Carbonate de lithium	Li ₂ CO ₃	73.88	98

Ces poudres sont préalablement séchées dans l'étuve à 200°C, puis stockées dans un dessiccateur. Elles sont ensuite pesées dans les proportions stoechiométriques permettant d'obtenir la composition désirée.

Les poudres sont ensuite broyées en présence d'isopropanol et des billes de zircone dans un attritor, pendant environ deux heures. Ceci permet de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. Après l'opération de mélangeage et broyage, la barbotine est séparée des billes via un tamis de mailles convenables. La barbotine récupérée est rincée à l'isopropanol puis séchée pendant 12 heures dans une étuve à 100°C afin d'éliminer le solvant. Après séchage, la poudre est désagglomérée manuellement dans un mortier, puis calcinée à 850°C/2h selon le cycle thermique suivant :

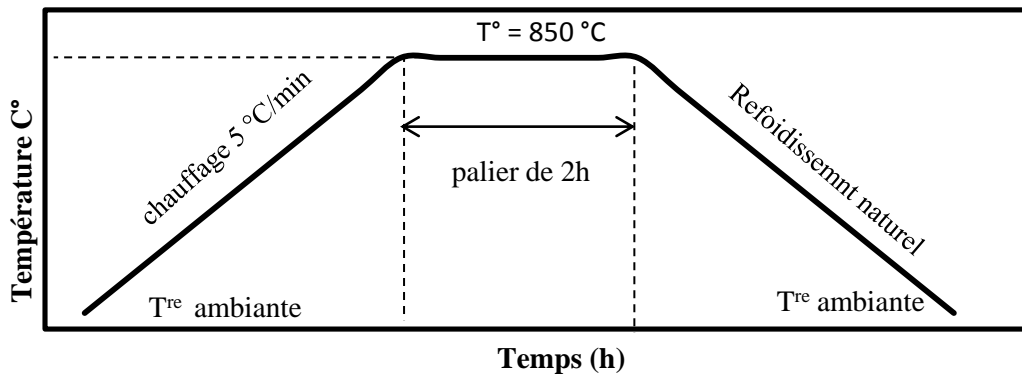


Figure III.1 : Cycle thermique de calcination

Afin de détruire les agrégats formés à l'issue du chamottage et d'obtenir une poudre la plus fine possible, le produit est rebroyé par attrition dans les mêmes conditions que celles exposées précédemment.

III.2.2. Caractérisation structurale par diffraction X

La figure III.2 présente le diffractogramme de la poudre NKLNT calcinée à 850°C pendant 2 heures. Cette figure montre des pics correspondants à la structure pérovskite.

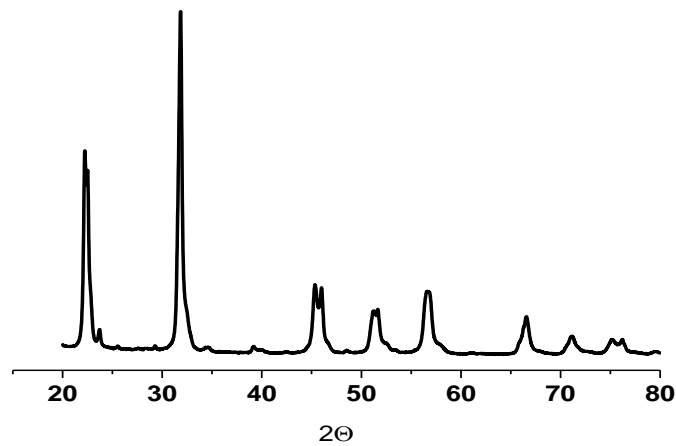


Figure III.2 : Diffractogramme de rayon X de la poudre NKLNT calcinée à 850°C pendant 3 heures

III.2.3. Caractérisation au microscope électronique à balayage

La figure III.3, présente la micrographie MEB de la poudre NKLNT calcinée à 850°C pendant 2 heures.

Le cliché MEB montre que la poudre est composée d'agglomérats de petits grains de forme cubique de l'ordre nanométrique.

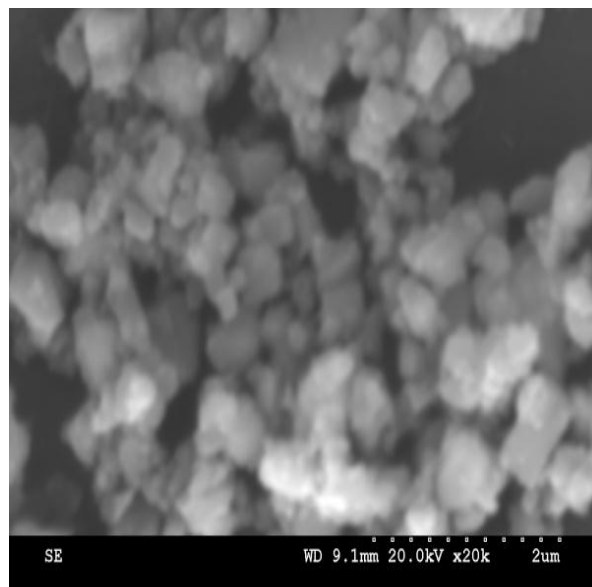


Figure III.3 : Micrographie MEB de la poudre NKLNT calcinée à 850°C

III.3. Etude de l'influence des conditions de synthèse sur la microstructure, les propriétés diélectriques ferroélectriques et Piézoélectriques

III.3.1. Effets des conditions de frittage

III.3.1.a. Effet de la température de frittage

✚ Structure

Les résultats de diffraction des rayons X des échantillons frittés à différentes températures pendant deux heures, sont rassemblés dans la figure III.4.

Ces diffractogrammes mettent en évidence la présence d'une phase pure de structure pérovskite pour tous les échantillons. Le dépouillement permet d'attribuer cette phase à la structure pérovskite orthorhombique (KNbO_3 : $a = 3,976 \text{ \AA}$, $b = 5,695 \text{ \AA}$ et $c = 5,717 \text{ \AA}$ de groupe d'espace $\text{Amm}2$) [1]. Une légère variation de paramètre de maille est observée sur la céramique type NKLNT [$a = 4,0009 \text{ \AA}$, $b = 5,7075 \text{ \AA}$, $c = 5,7075 \text{ \AA}$] qui peut être attribué à la formation de la solution solide, dans laquelle Na^+ , K^+ et Li^+ occupent le site A et Ta^{5+} avec Nb^{5+} occupent le site B de la structure pérovskite, à cause de leurs valences et de leurs rayons ioniques proches.

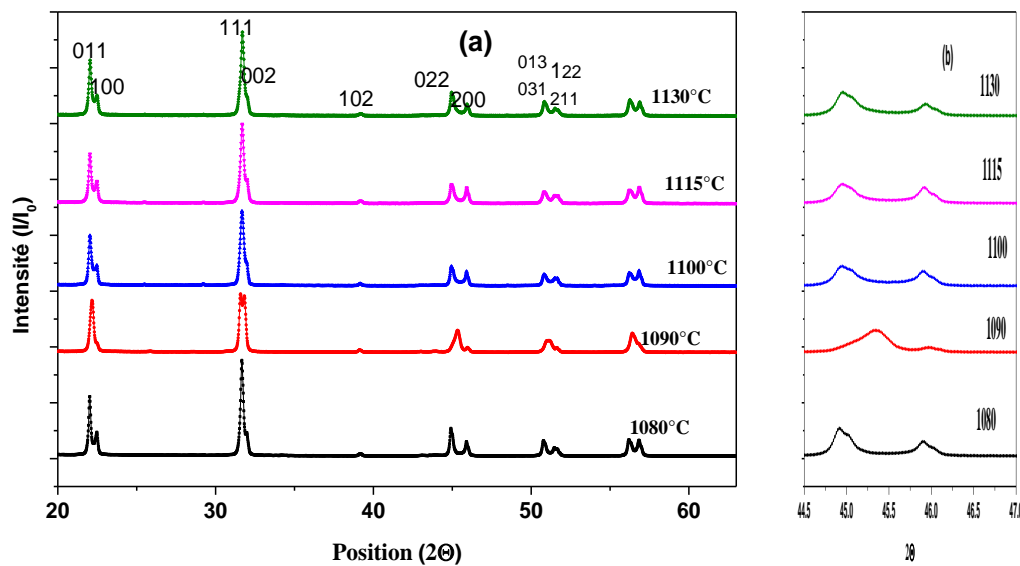


Figure III.4: Diffractogrammes RX caractéristiques d'échantillons NKLNT frittés à différentes températures

✚ Microstructure

La figure III.5 présente les microstructures de céramiques NKLNT frittées à différentes températures. Les observations ont été réalisées après une révélation thermique (choc thermique). Les micrographies révèlent des microstructures denses pour les échantillons

frittés à 1090, 1110, 1115 et 1130°C pendant 2 heures, tandis que l'échantillon fritté à 1080°C est moins densifié.

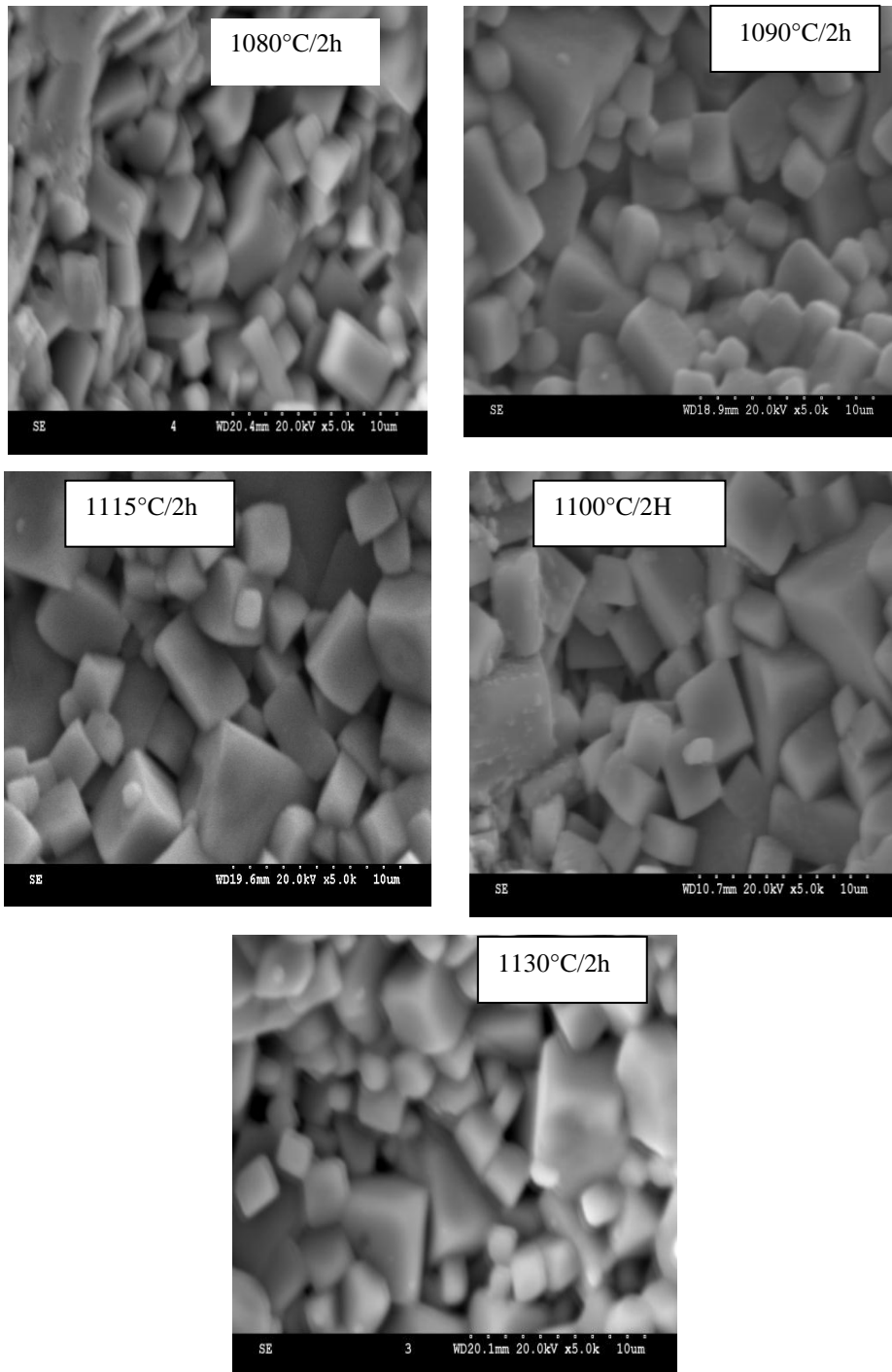


Figure III.5: Évolution de la microstructure des céramiques de type NKLNT en fonction de la température de frittage

La figure III.6, montre l'influence de la température de frittage sur la densité relative des céramiques. D'après ces clichés, on observe que la densité augmente avec l'augmentation de la température de frittage jusqu' à atteindre une valeur maximale de 96% pour $T_f=1100^\circ\text{C}$,

au de-là de cette température elle diminue, ce qui peut être due à l'évaporation du sodium et du potassium. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de l'échantillon diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. On peut supposer que la température optimale de frittage est 1100 °C.

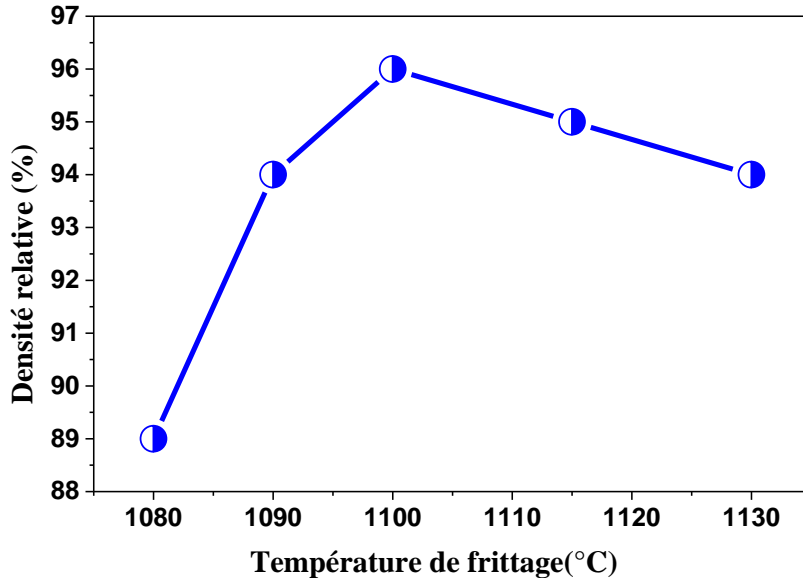


Figure III.6: Evolution de la densité relative des céramiques en fonction de la température de frittage

Propriétés diélectriques

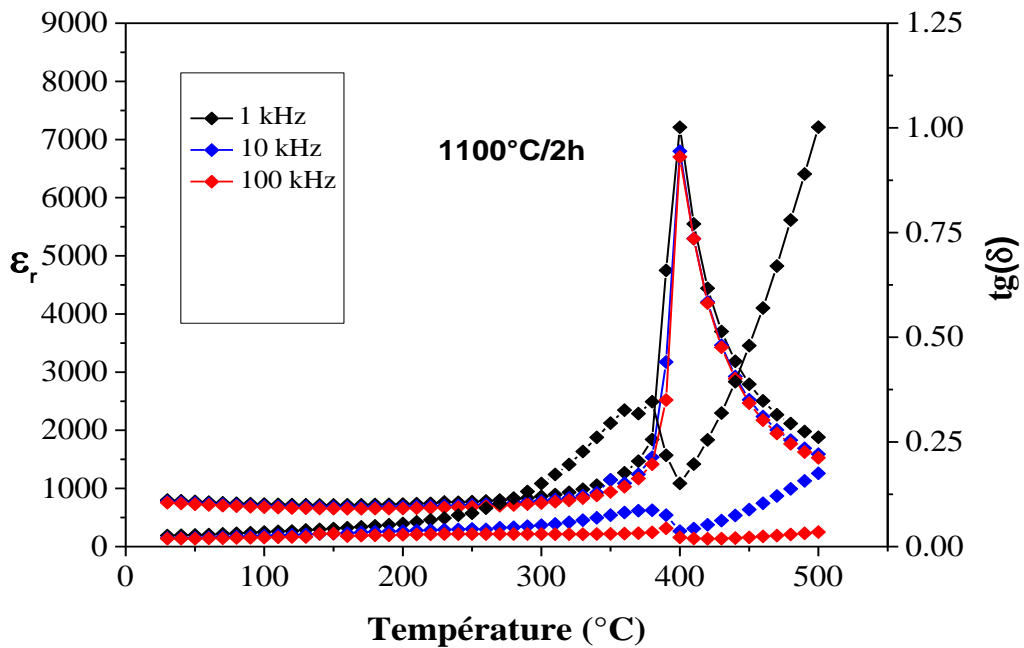
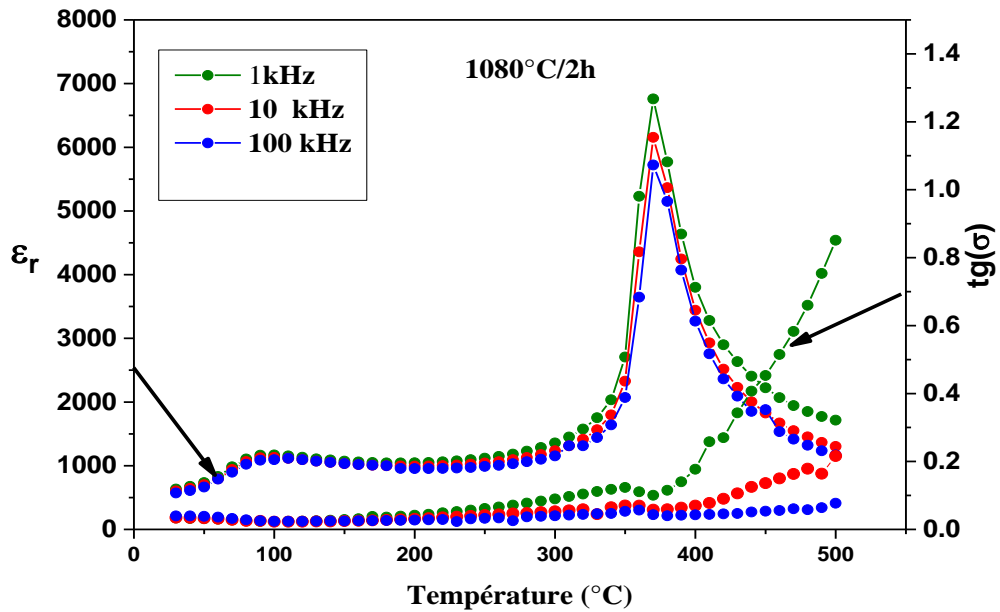
Les mesures des propriétés diélectriques ont été réalisées lors du refroidissement des échantillons de 500°C à la température ambiante à différentes fréquences (1KHz, 10KHz, 100KHz et 1MHz). Les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1080°C, 1090°C, 1100 °C, 1115 et 1130°C dans la figure (III.7).

Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure, quelle que soit la température de frittage.

On observe deux anomalies diélectriques : une à basse température, elle correspond à la transition de phase ferroélectrique - anti ferroélectrique (correspond à la température de dépoliarisation T_d). La seconde transition de phase est antiferroélectrique-paraélectrique où la permittivité (ϵ_r) atteint le maximum.

On constate que le maximum de la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales (7500) à 1100 °C puis elle diminue. On observe aussi que la température de Curie croit avec l'augmentation de la température de frittage, elle passe de 370°C pour les céramiques frittées à 1080°C et 400°C pour les céramiques frittées à 1130°C. Cette élévation de T_c peut être attribuée à l'évaporation des alcalins (Na^+ et K^+) [2].

Les pertes diélectriques sont faibles entre la température ambiante et 300 °C. A haute température, on remarque une augmentation rapide des pertes diélectriques, ce qui peut être due à l'augmentation de la conductivité électrique. La permittivité et les pertes diélectriques présentent une dispersion en fonction de la fréquence. La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température (T_m) est déplacée vers les hautes températures. Ce comportement est du même type que celui observé dans les matériaux relaxeurs.



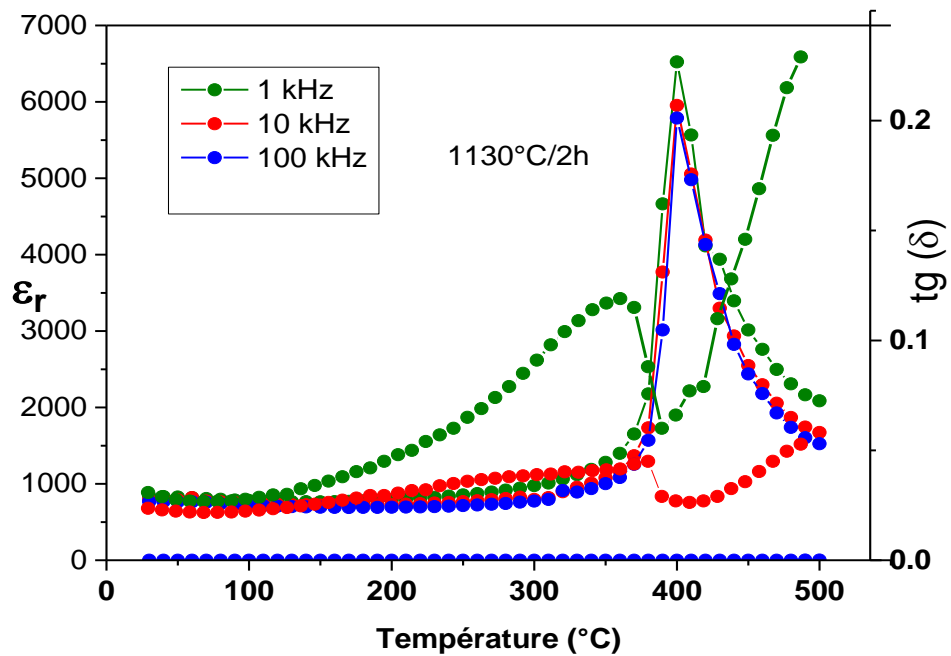
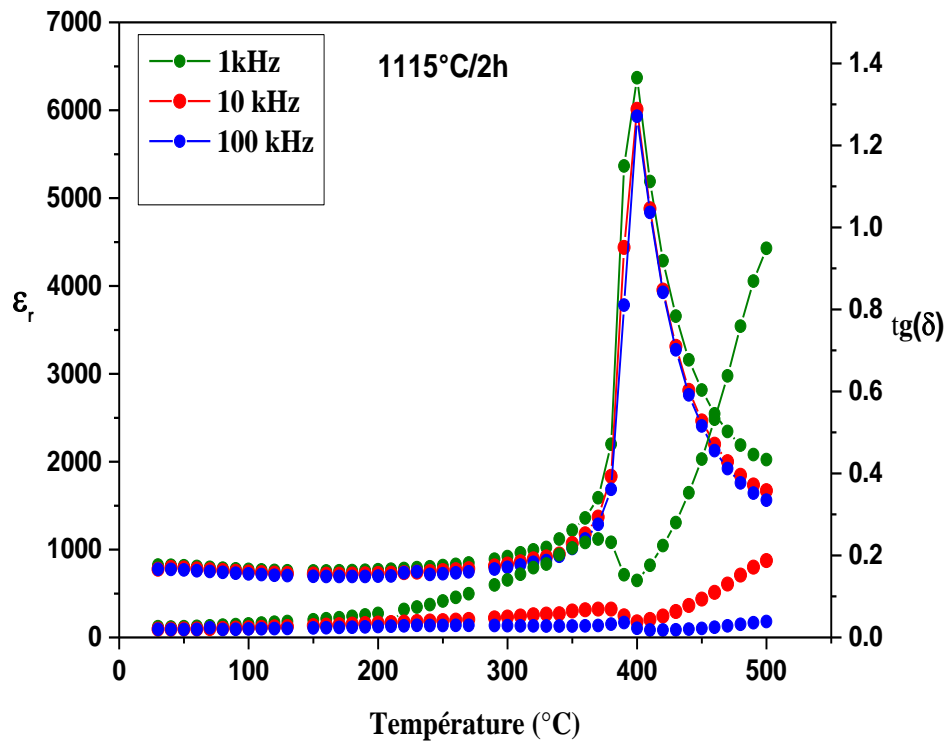


Figure III.7 Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux NKLNNT frittés à différentes températures

Propriétés ferroélectriques

La figure III.8 présente les cycles d'hystérésis des céramiques NKLNT frittées à différentes températures.

Des cycles saturés et symétriques sont observés pour toutes les températures de frittage. La céramique frittée à 1100°C/2h présente la polarisation rémanente la plus élevée.

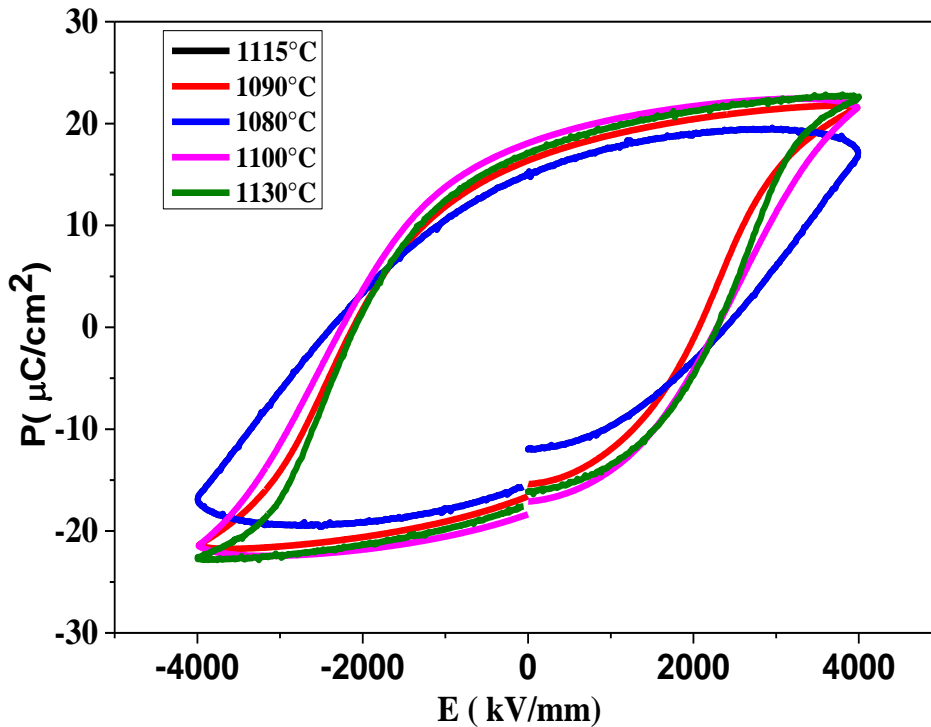


Figure III.8 Influence de la température de frittage sur les cycles d'hystérésis de la composition NKLNT

Propriétés piézoélectriques

Après 24 heures de l'opération de polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance pour une fréquence de mesure 1kHz.

1/ Evolution de d_{33} et K_p en fonction de la température de frittage

La figure III.9, montre l'évolution du facteur de couplage K_p et du d_{33} des échantillons en fonction de la température de frittage. On constate que, ces paramètres croient avec l'augmentation de la température de frittage, jusqu'à un maximum de ($d_{33}=130 \text{ pC}/\text{N}$

et $K_p=32.6\%$) respectivement à la température de frittage de 1100°C , ces résultats obtenus sont dues à la bonne densification de ces échantillons, ceci justifie aussi que cette température est optimale pour le frittage.

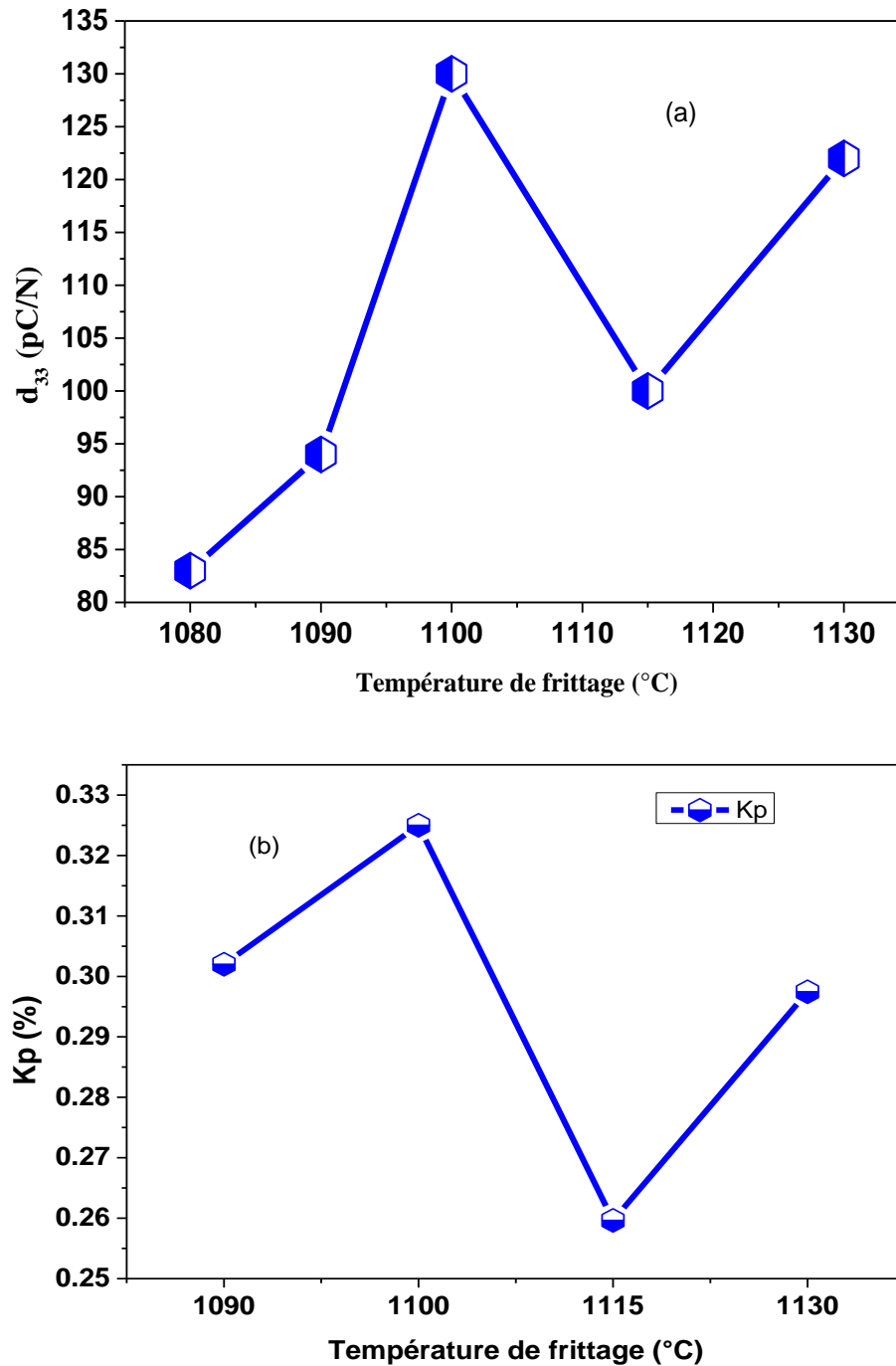


Figure III.9 Evolution de coefficients piézoélectriques des échantillons NKLN en fonction de la température de frittage

a- Évolution du d_{33} en fonction de la température de frittage

c. Évolution du K_p

D'après les résultats obtenus, la température 1100°C est la température optimale de frittage, pour cela nous avons choisi cette température pour étudier les autres conditions de synthèse et nous avons exploité aussi ses propriétés électriques.

Etude des propriétés électriques (mesures d'impédance) de l'échantillon NKLNT fritté à 1100°C/2heures

La figure III.10, montre la variation de la partie réelle (Z') de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Aux basses fréquences, les valeurs de la partie réelle de l'impédance (Z') sont élevées, elles diminuent avec l'augmentation de la température et de la fréquence, puis elles convergent vers des valeurs constantes pour des fréquences ($>10\text{KHz}$), ce qui explique l'augmentation de la conductivité, qui peut être due aussi à la libération des charges d'espace dans le matériau qui résulte de l'abaissement des barrières de potentiel [3].

Aux basses fréquences, on remarque aussi que (Z') diminue en fonction de la fréquence ce qui indique que le coefficient de résistance de température est négatif (NTCR) de ce matériau, comportement similaire à celui des semi-conducteurs.

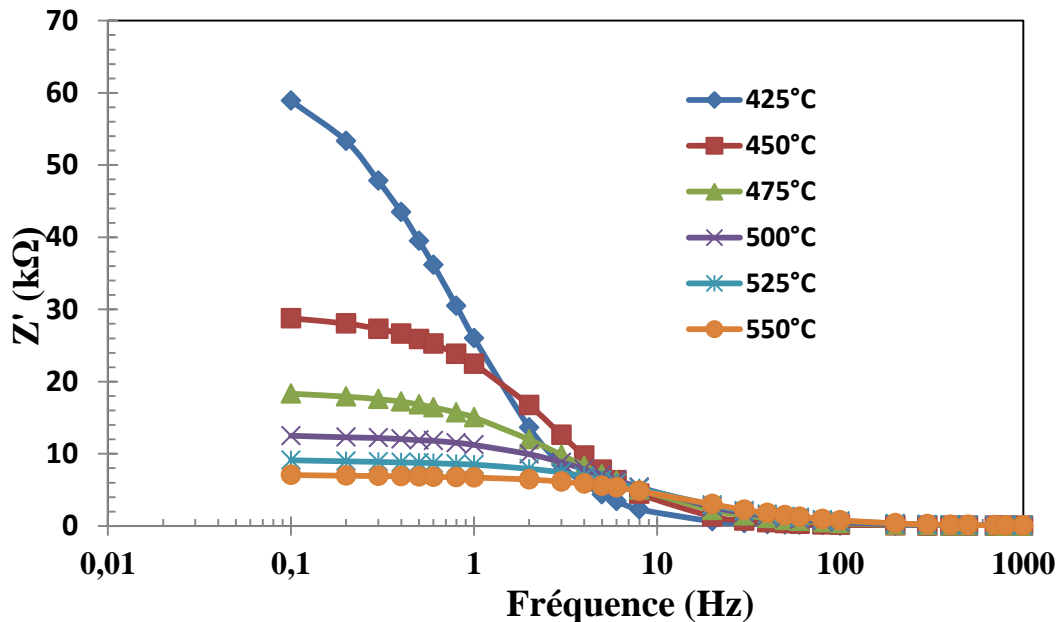
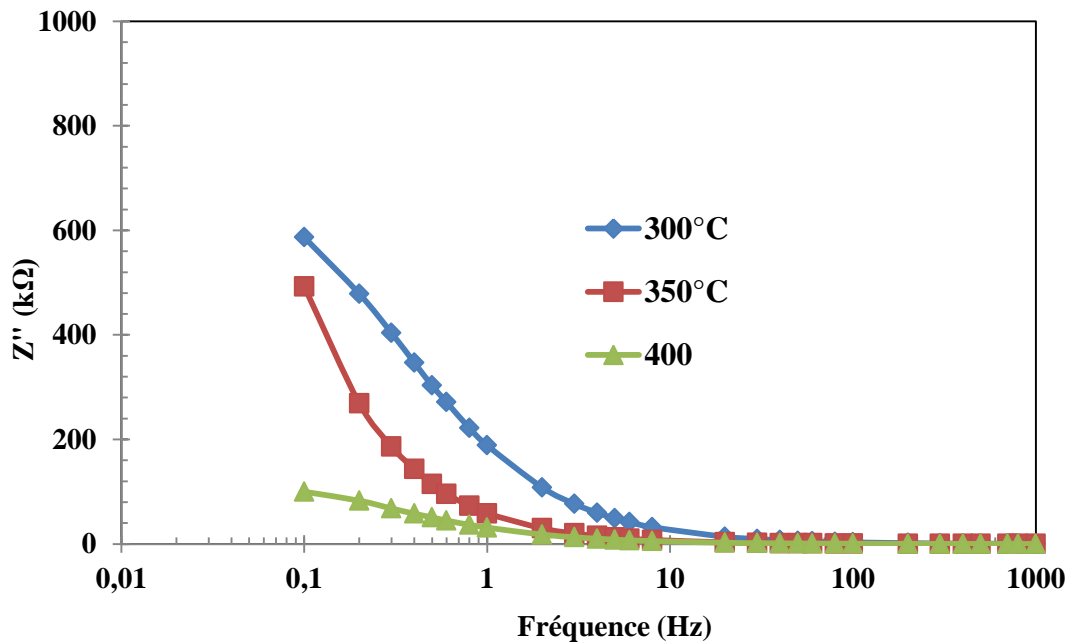


Figure III.10. Courbes de la partie réelle de l'impédance Z' en fonction de la fréquence à différentes températures

La variation de la partie imaginaire (Z'') de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes températures est illustrée sur la figure III.11 (a et b) :

Pour des températures supérieures à 400°C , on observe l'apparition d'un pic. On remarque sur la figure III.11, que l'amplitude des pics diminue quand la température augmente. On observe aussi un décalage de ces pics vers de hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Ces derniers présentent une variation asymétrique avec l'augmentation de l'élargissement lorsque la température augmente.

L'élargissement des pics est dû à l'existence d'un phénomène de relaxation diélectrique thermiquement activée et à la diminution de la résistance des grains à hautes températures.



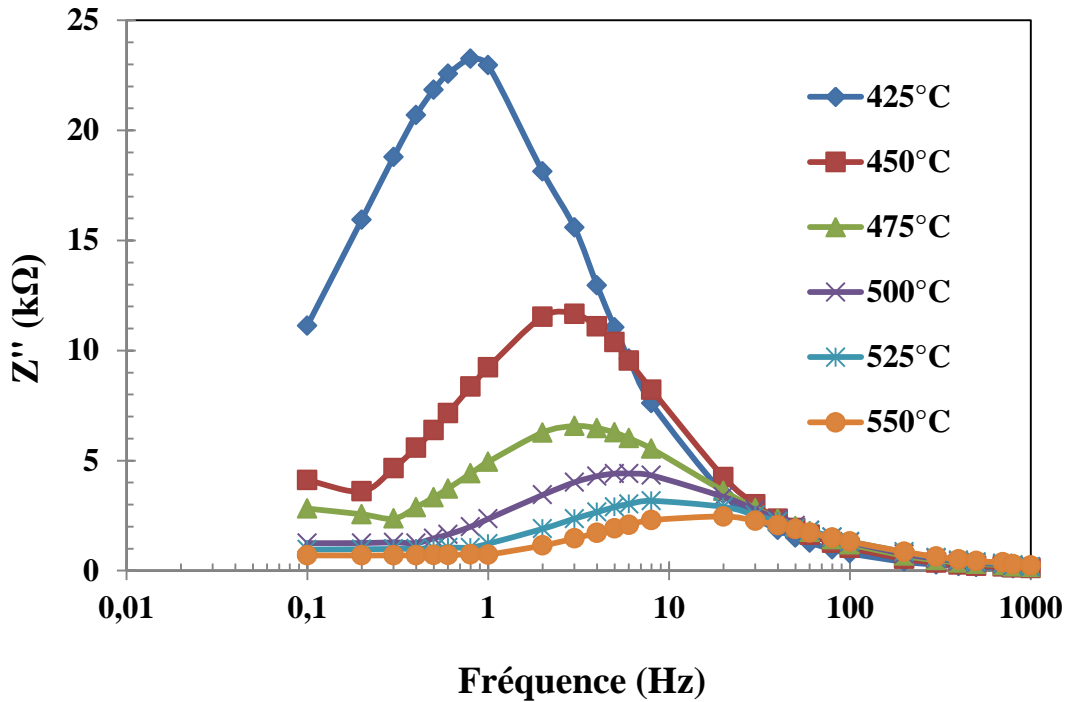


Figure III.11(a et b): Courbes de la partie imaginaire de l'impédance Z'' de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures

Dans le but d'étudier la spectroscopie d'impédance correspondante aux différents effets comme l'effet de grains, de joint de grain et de la contribution en électrode, le diagramme Col Col [4] a été réalisé. La figure III.12, présente la variation de la partie imaginaire (Z'') de l'impédance en fonction de la partie réelle (Z') à différentes températures.

Les courbes présentées sur la figure (III.12. (b)), montrent un seul demi-cercle, ce qui explique la contribution des grains dans les phénomènes électriques de ce matériau. Ces demi-cercles diminuent de plus en plus avec l'augmentation de la température. Cette variation s'explique par une diminution de la résistance du matériau.

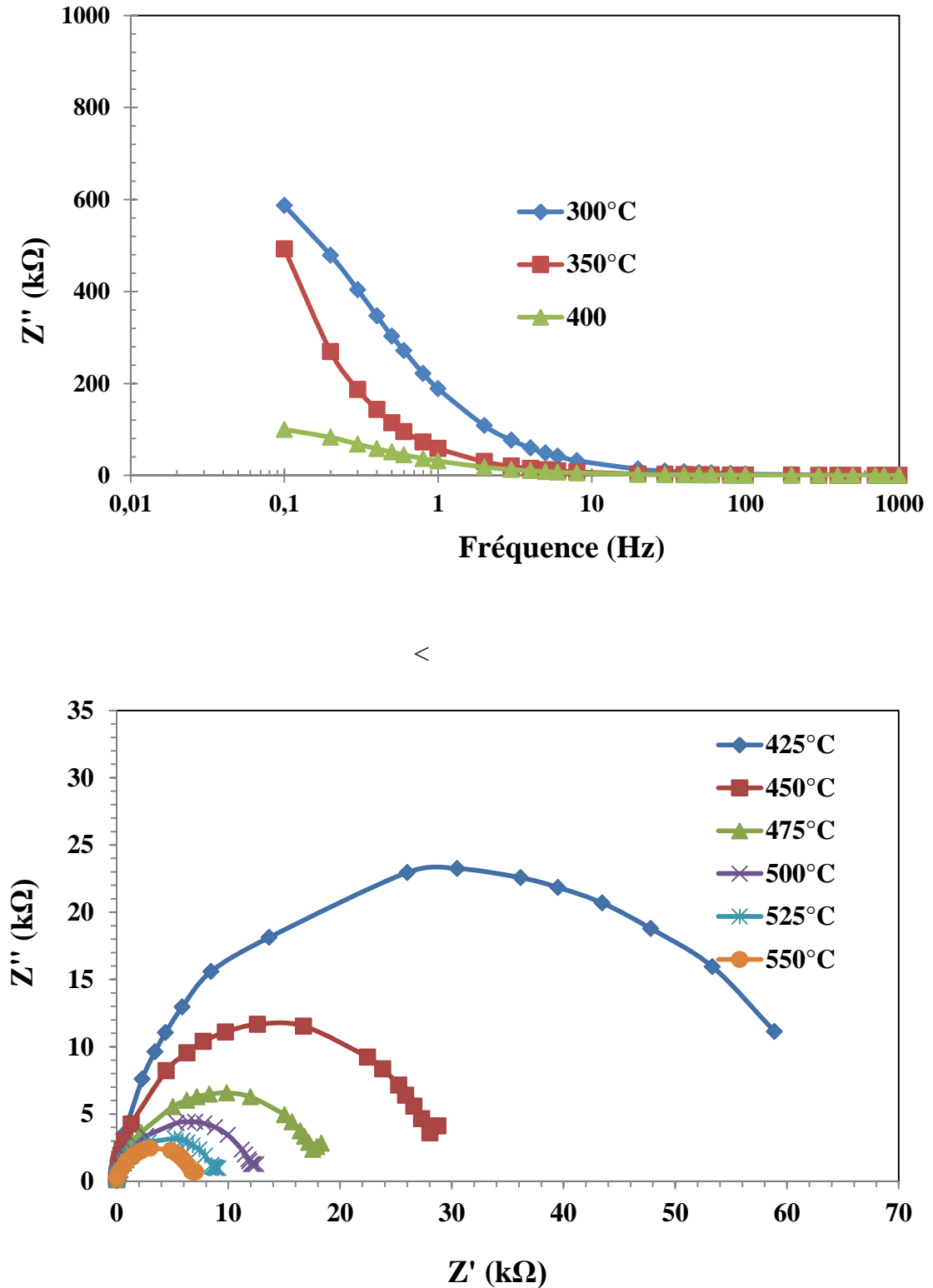


Figure III.12 : Variation de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la partie réelle (Z') de

- Conductivité

A partir des résultats de Z' et Z'' , la conductivité σ_{ac} a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$\sigma_{ac} = \frac{Z'^2 t}{(Z'^2 + Z''^2)A} \quad (III.1)$$

Où t : épaisseur de l'électrode

A : surface de l'électrode

La figure III.13, montre la variation de la conductivité AC en fonction de la fréquence à différentes températures.

La courbe montre que la conductivité présente deux comportements différents ; Dispersion à basses fréquences et dispersion à hautes fréquences A basses fréquences, la conductivité reste pratiquement constante c'est-à-dire elle est due au transport de charge entre états localisés. Ce comportement obéit à la loi universelle de Jonsher [5] :

$$\sigma(w) = \sigma_{dc} + Aw^n \quad (III.2)$$

Où : A et n sont des constantes à une température donnée. n est une mesure du comportement relaxionnel électrique, usuellement avec une valeur de $0 < n < 1$. Nous avons utilisé l'équation précédente pour déterminer les valeurs de A et n.

L'origine de la dépendance de la conductivité avec la fréquence est liée au phénomène de relaxation qui résulte des porteurs de charges mobiles dans le matériau.

Quand les porteurs de charge mobiles se déplacent de leur position origine vers un autre site, ils restent dans un état de déplacement entre deux énergies potentielles, ce qui inclut les contributions d'autres défauts mobiles. Après un temps suffisamment long, le défaut pourrait se détendre jusqu'à ce que les deux minimums d'énergie potentielle de réseau coïncident avec ceux de la maille.

Le tableau III.2, regroupe l'ensemble des résultats de A, n et σ_{dc} en fonction de la température.

Tableau III.2: Valeurs de A,n calculés à partir de l'équation.

Température (°C)	σ_{dc} (S/m)	A	n	R ²
400	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.7551 \cdot 10^{-7}$	0.83785	0.9994
425	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.5326 \cdot 10^{-7}$	0.74597	0.99964
450	$6 \cdot 10^{-6}$	$4.8861 \cdot 10^{-7}$	0.71222	0.99993
475	$7.7 \cdot 10^{-6}$	$5.1239 \cdot 10^{-6}$	0.56429	0.99984
500	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$7.5199 \cdot 10^{-6}$	0.53894	0.99986

D'après le tableau III.2, n est toujours inférieure à 1 et diminue avec la température, tandis que A varie dans le sens contraire. Le model basé sur le saut de porteurs de charges sur une barrière de potentiel [6], prédit une diminution de l'indice n avec l'augmentation de la

température, ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Par conséquent la conduction dans ce système peut être aussi considérée de type saut de porteurs de charges, ceci indique que le processus de conduction est thermiquement activé.

Le mécanisme de conduction par saut est généralement cohérent avec l'existence d'une forte densité d'états dans les matériaux ayant un écart semblable à celui du semi-conducteur. En utilisant le modèle de balayage corrélatif (CBH)

[6], l'énergie de liaison a été calculée selon l'équation suivante :

$$\beta = \frac{6K_B T}{w_m} \quad (III.3)$$

$\beta = 1-n$ et w_m est l'énergie de liaison, qui est défini comme énergie nécessaire pour déplacer un électron d'un site vers un autre site.

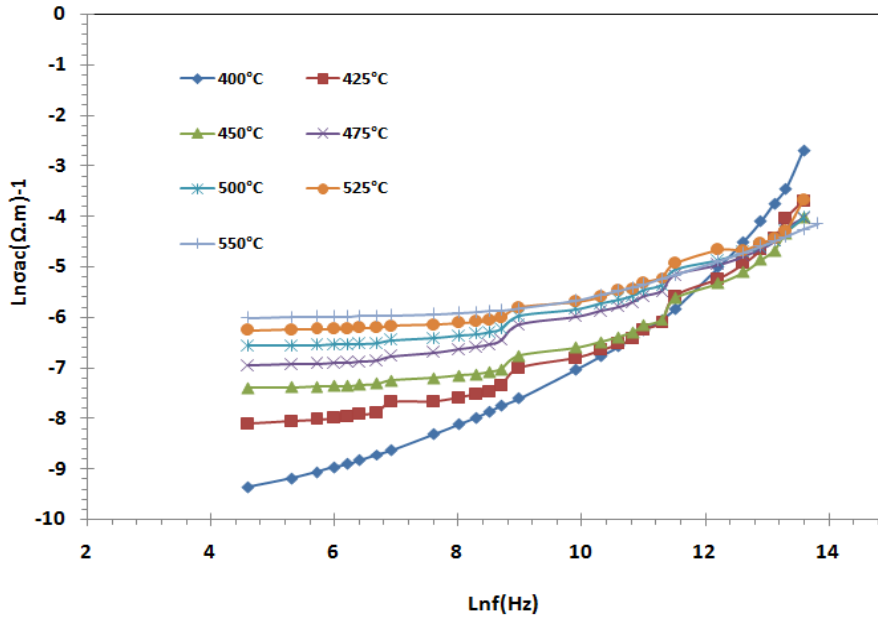


Figure III.13: Variation de logarithme de la conductivité de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures

Les valeurs de w_n obtenues diminuent avec la diminution de la température, cela est due à la diminution de l'énergie de liaison du matériau comme le montre la figure III.15:

Le rayon minimal de saut de charges (R_{min}) a été calculé par l'équation [8]:

$$R_{min} = \frac{2e^2}{\Pi \epsilon_0 \epsilon w_m} \quad (III.4)$$

Avec ϵ_0 est la permittivité du vide.
 ϵ est la constante diélectrique du matériau.

D'après cette figure nous constatons que les valeurs de R_{min} augmentent avec l'augmentation de la température.

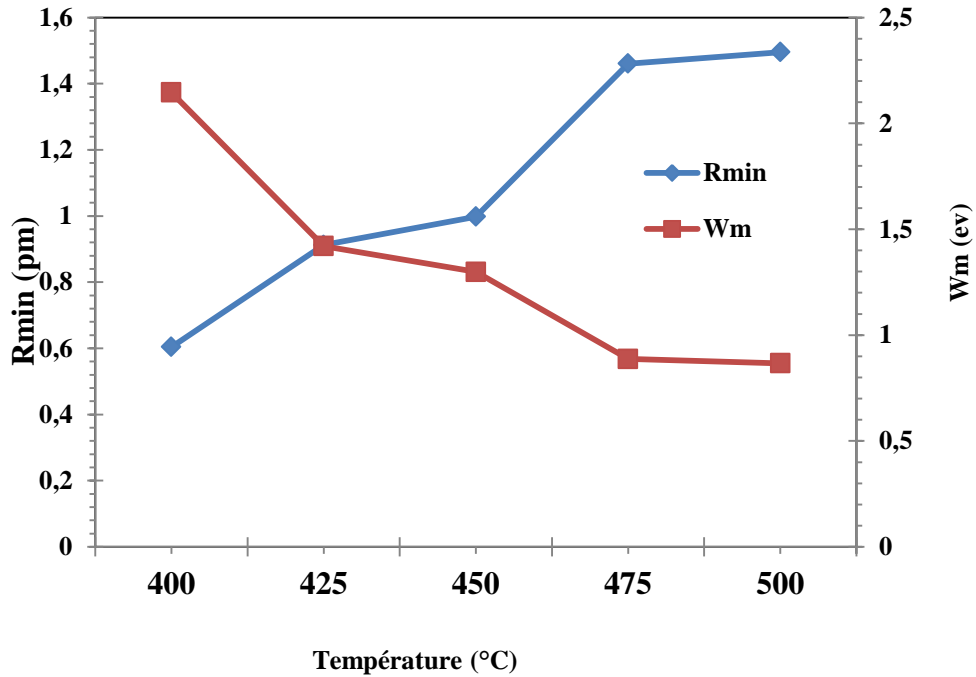


Figure III.15. Évolution de R_{min} et W_m en fonction de la température à 1KHz

La conductivité (σ_{ac}) a été aussi utilisée pour évaluer la densité au niveau de fermi $N(E_f)$ en utilisant l'équation suivante [9] :

$$\sigma_{ac}(\omega) = (\pi/3)e^2\omega k_B T \{ (N(E_f))^2 \alpha^{-5} \{ \ln(f_0/\omega) \}^2 \} \quad (III.5)$$

Avec e : la charge d'électron

f_0 : la fréquence du photon

K_B :

W :

A est la fonction d'onde localisée en supposant que $\alpha = 10^{10} m^{-1}$ et $f_0 = 10^{13} Hz$.

La variation de $N(E_f)$ en fonction de la température est illustrée sur la figure III.16. On remarque que $N(E_f)$ augmente avec l'augmentation de la température. Les valeurs élevées de $N(E_f)$ suppose que le saut entre les paires de sites domine le mécanisme de transport de charges [10].

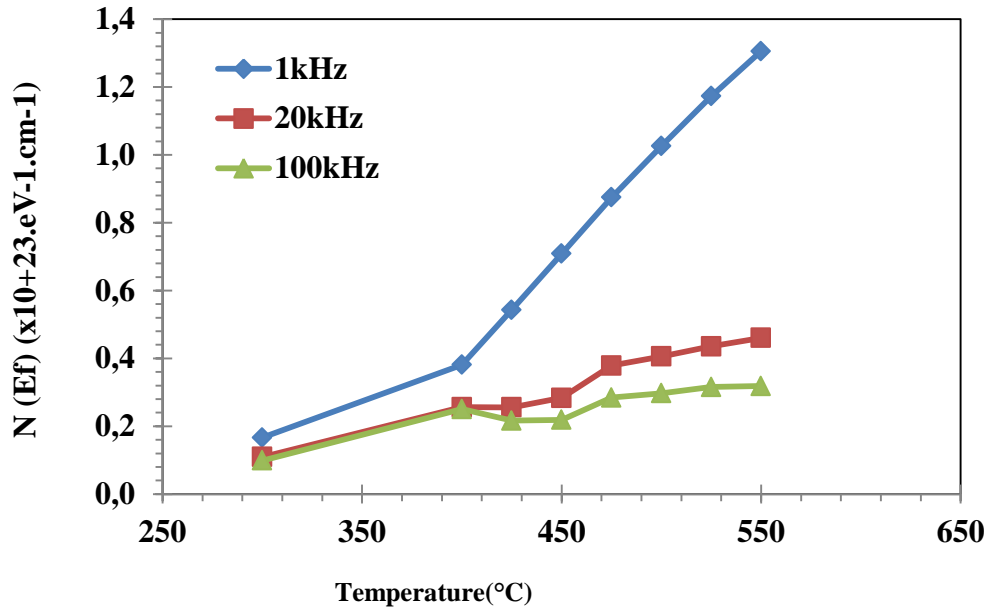


Figure III.16. Variation de la densité d'état de NKLNT avec la température

La conductivité électronique est donnée par [11]:

$$k=L\sigma_{ac}T[1+(3/4\pi^2)\{(E_a/k_B T)+4\}^2] \quad (III.6)$$

L : est la constante de Lorentz.

On observe sur la figure (III.17), que la conductivité thermique de grain croit avec l'augmentation de la température, cela confirme le comportement NTCR du matériau.

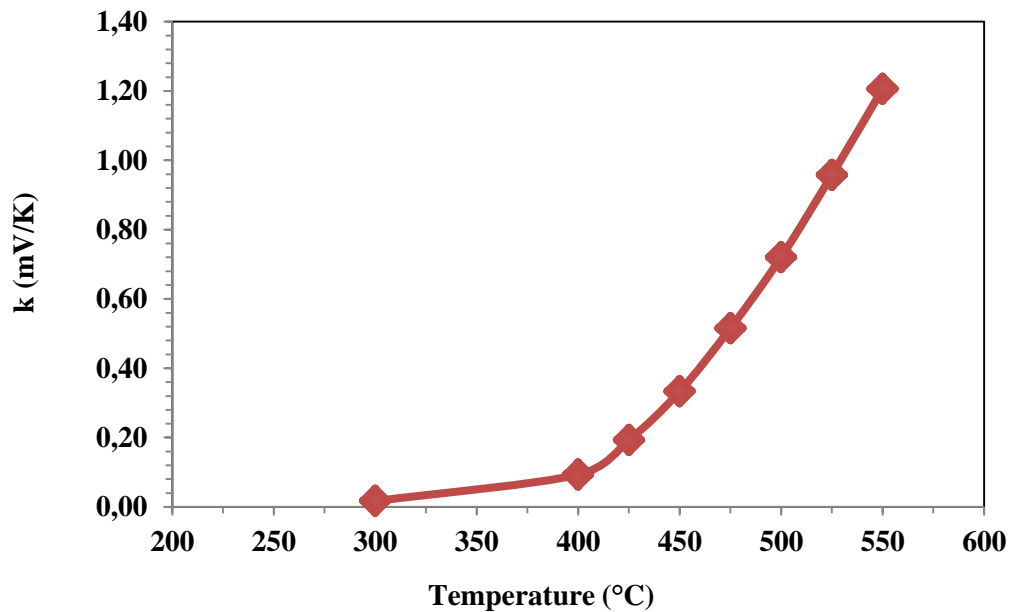


Figure III.17. Variation de la conductivité thermique électronique

Nous avons aussi tracé les courbes de conductivité dc en fonction de $1/T$.

On peut observer très clairement que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température, ce qui confirme le comportement NTCR du matériau, et suit la loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(E_{a1}/K_B T) \quad \text{III.7}$$

Avec : E_{a1} est l'énergie d'activation de conduction

T est la température absolue (°K).

E_{a1} a été calculé à partir de la pente de $\ln(\sigma_{dc}) = f(10^3/T)$ est égale à 0.94 eV.

- **Temps de relaxation**

La figure (III.14) montre la variation du temps de relaxation avec l'inverse de la température absolue. Le spectre de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence a été utilisé pour calculer le temps de relaxation, en utilisant l'équation suivante:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad \text{(III.8)}$$

Où f_{max} est la fréquence de relaxation obtenue pour Z''_{max} .

L'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente de $\ln(\tau) = f(10^3/T)$ en utilisant l'expression d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{KT}\right) \quad \text{(III.9)}$$

est le facteur pré-exponentiel, K_B est la constante de Boltzman.

T est la température absolue.

E_{a2} est l'énergie d'activation de relaxation.

Où f_{max} est la fréquence de relaxation correspondante à Z''_{max} .

L'énergie d'activation ($E_{a2}=1.04$ eV) a été calculée à partir de la pente de la droite $\ln(\tau) = f(10^3/T)$.

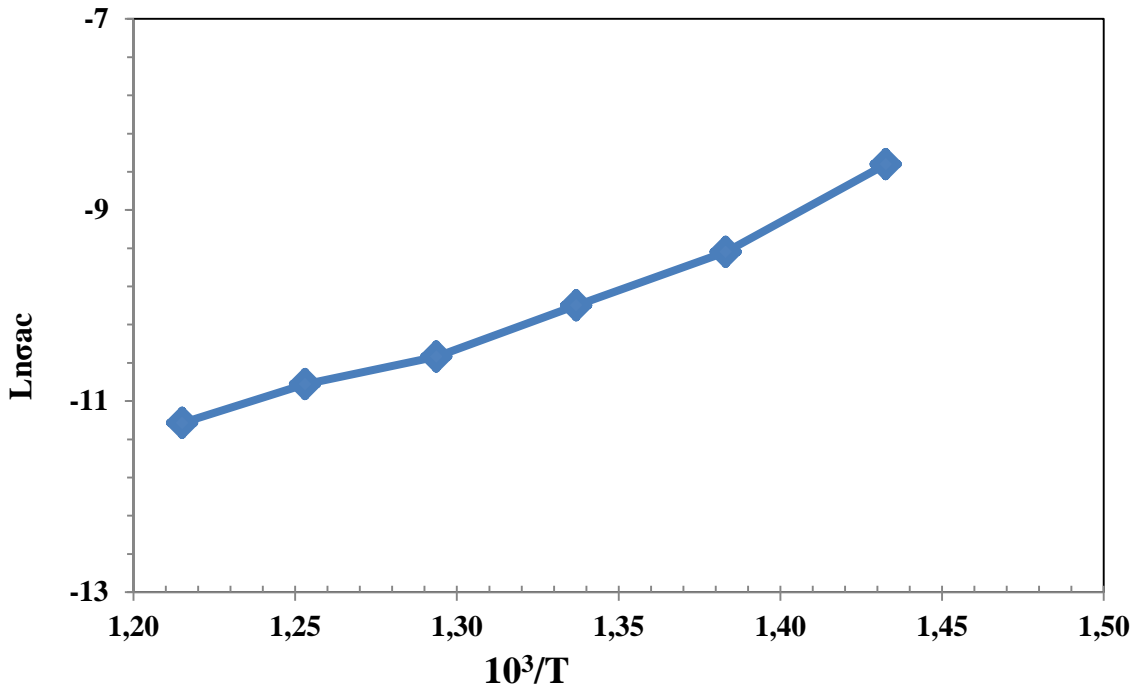
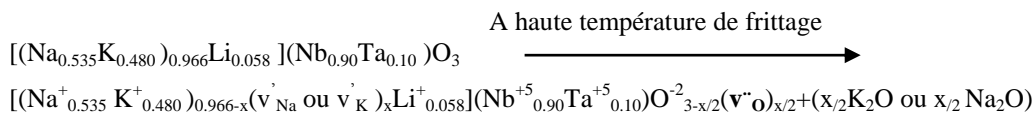


Figure III.18 : Diagramme d'Arrhenius de temps de relaxation en fonction de $10^3/T$

Les deux énergies d'activation sont égales à 0.94 et 1.04 et elles sont proches de 1eV, cela confirme que la conductivité observée est dû aux mouvements de lacunes d'oxygènes dans le matériau [7]

Ce phénomène peut être expliqué par la volatilité de (K et Na) pendant le frittage à haute température. Ce qui cause la formation de lacunes d'oxygène, selon la notation de Kroger.



III.2.3.b. Effet de la durée du palier de frittage

Les diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques NKLNT frittées à 1100 °C pendant 2, 4,6et 8heures, sont rassemblés dans la figure III.18.

Ces diagrammes révèlent uniquement les pics correspondants à la structure pérovskite et montrent que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la durée de frittage, ceci traduit une meilleure cristallisation de ces composition. On peut constater aussi que la durée de frittage semble ne pas influencer sur la nature de la phase formée. Le dépouillement permet d'attribuer cette phase à la structure pérovskite orthorhombique pour tous les échantillons.

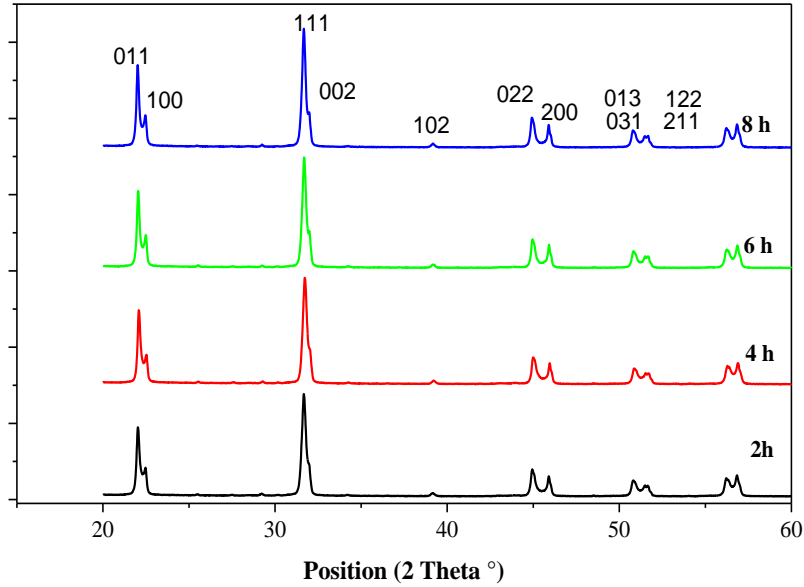


Figure III.18 Diffractogrammes RX caractéristiques d'échantillons NKLNT frittées à différentes durées

✚ Evolution de la densité en fonction de temps de frittage

La figure III.19, montre la variation de la densité relative de NKLNT frittée à 1100°C et à différents temps de paliers.

La densité relative augmente avec l'augmentation du temps de frittage, Cette évolution est en bon accord avec les résultats obtenus sur NKLNT fritté pendant 10 heures [12], ceci est dû au fait que les pores diminuent progressivement avec l'augmentation du temps de frittage [13]. La densité de cette composition a tendance à augmenter avec l'augmentation du temps de frittage, probablement parce que la croissance de la taille des grains est contrôlée par la diffusion de joints de grains [14].

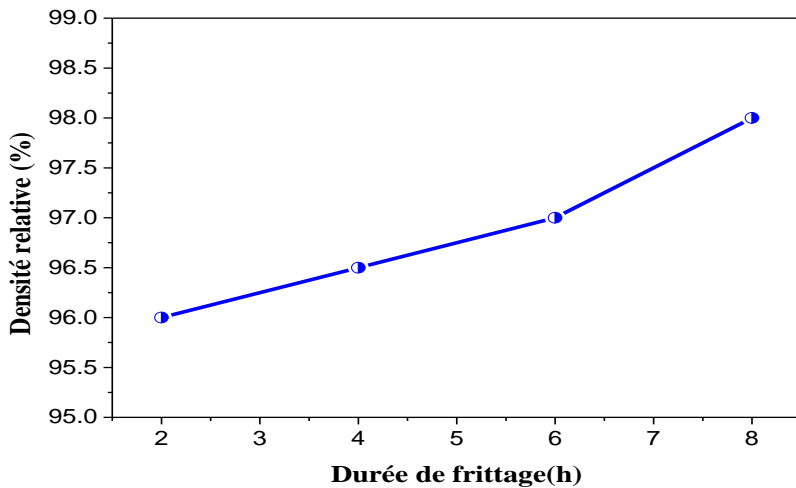


Figure III.19: Evolution de la densité relative en fonction de la durée de palier de frittage

La microscopie électronique à balayage MEB

Les céramiques NKLNT frittées à différents palier ont été polies et observées au MEB, après une révélation thermique à 1040°C pendant 15minutes Les images sont rassemblées sur la figure III.20. Les micrographies en section montrent l'absence de la porosité dans les céramiques frittées à 1100°C pendant 6 et 8 heures, ce qui est en accord avec les valeurs de densités relatives obtenues par poussée d'Archimède.

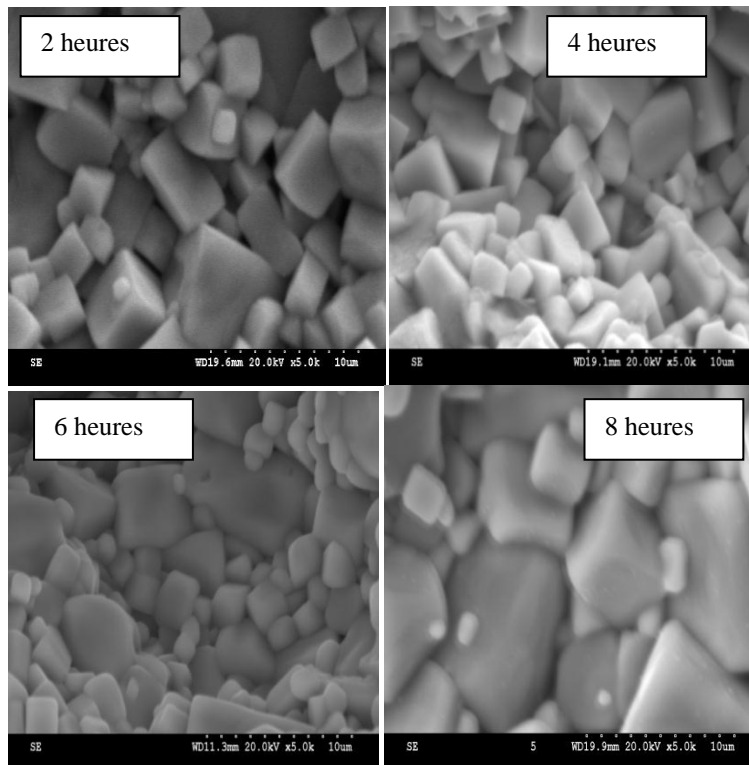


Fig.III.20: Images MEB obtenues sur des fractures des céramiques de composition NKLNT frittées à 1100°C/2, 4,6 et 8 heures

Propriétés diélectriques

L'évolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques des compositions NKLNT à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz) est représentées sur les figures III.21.

La température de transition orthodromique- tétragonale diminue avec l'augmentation de la durée de frittage, par contre la température de Curie. Elle augmente. Ce qui est en bon accord avec des travaux déjà publiés [15]

On remarque aussi que, la durée de frittage n'a pas d'effets sur les pertes diélectriques, elles restent inférieures à 3% à l'ambiante.

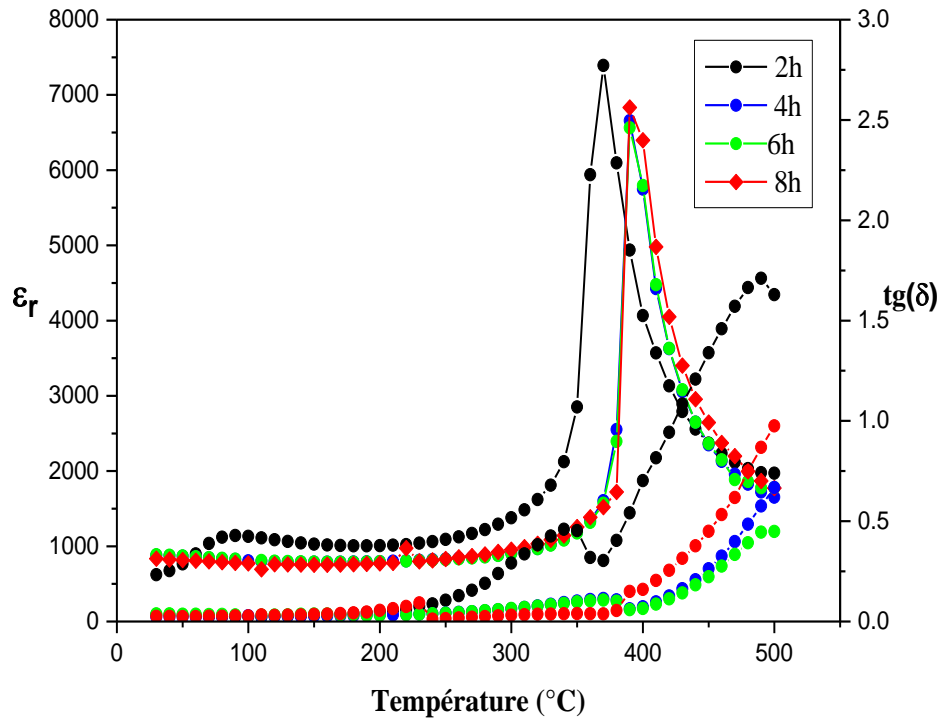
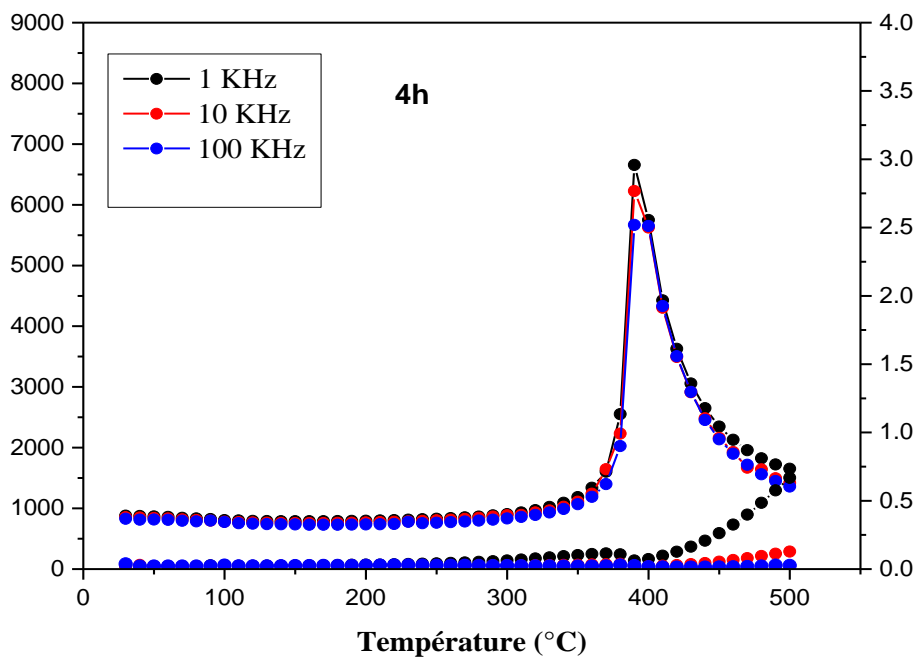
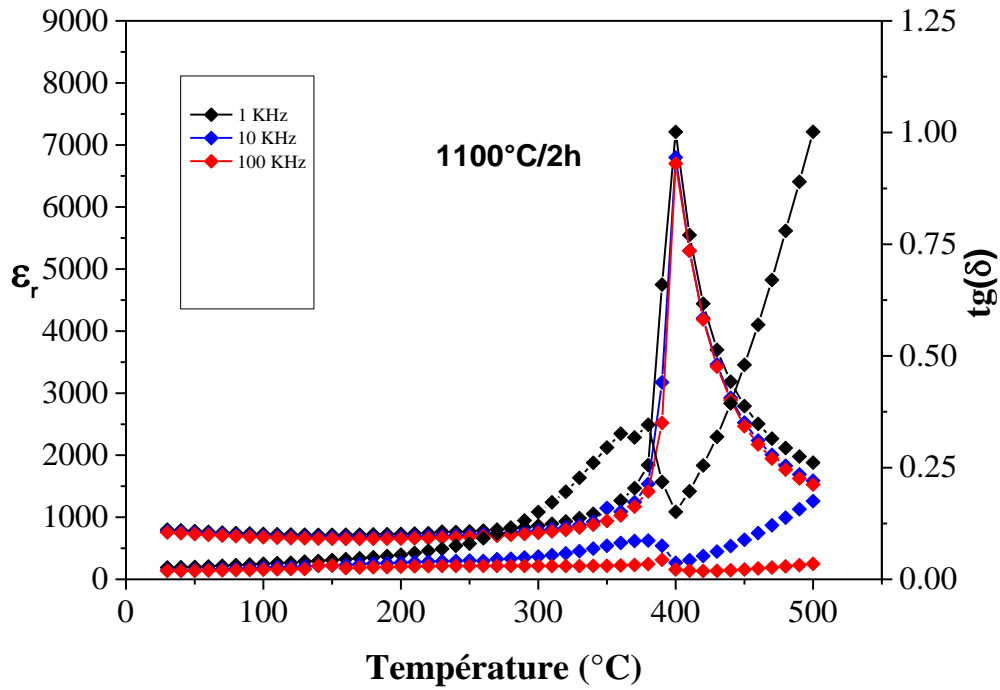


Figure III.21 Evolution des permittivités et des pertes diélectriques en fonction de la durée de frittage à une fréquence de 1KHz

L'évolution en fonction de la température et de la fréquence de la permittivité relative dans NKLNT frittées à différents temps de frittage est représentée sur la figure III.23.



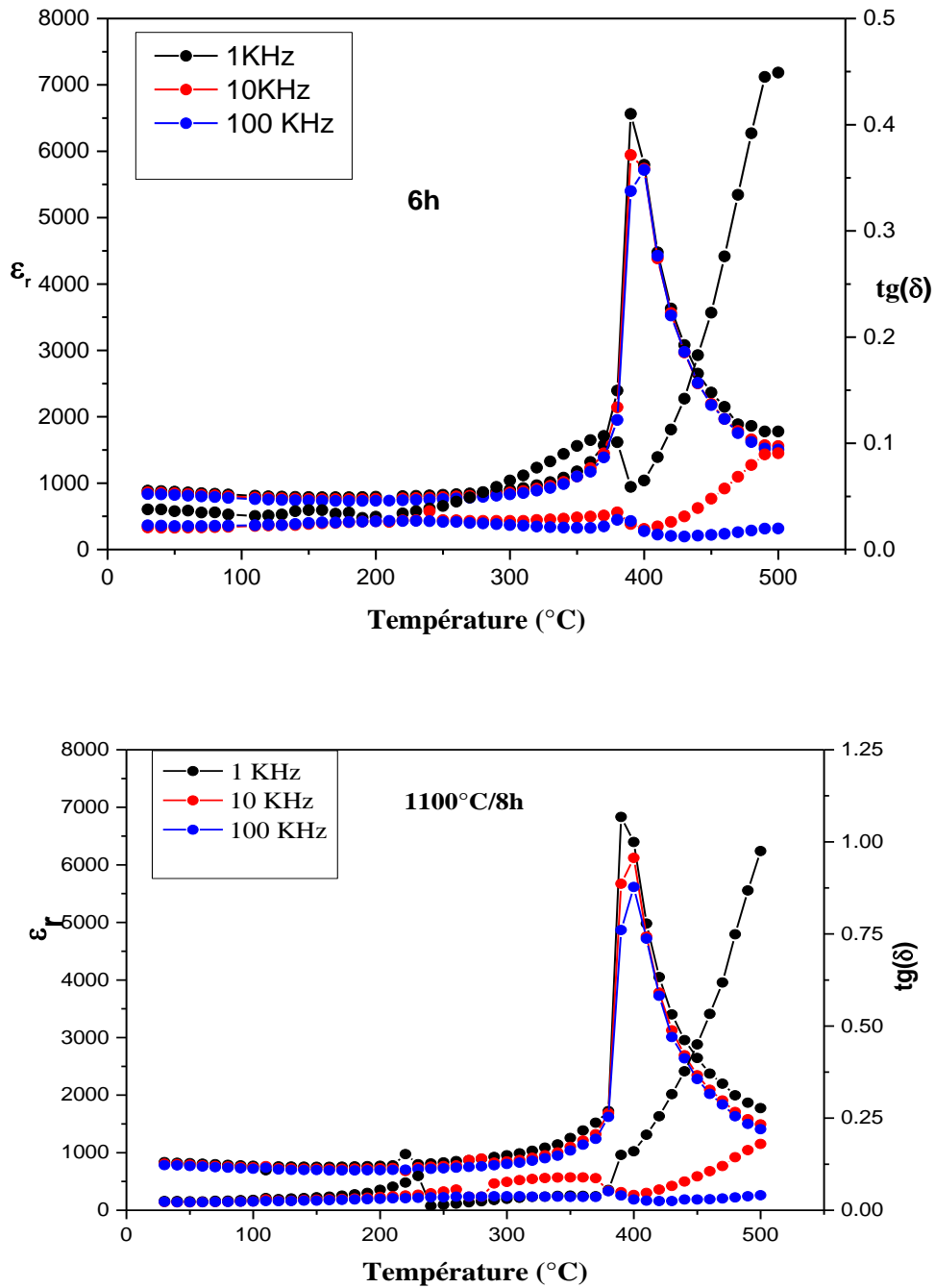


Figure III.22 Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NKLNT frittée à 1100°C à différents paliers en fonction de la température et de la fréquence appliquée

D'après l'allure des courbes de la figure III.22, l'augmentation de la fréquence entraîne la diminution de la permittivité diélectrique et le décalage de T_C vers les hautes températures, Ce comportement est observé dans la plupart des relaxeurs diélectriques.

La loi de Curie-Weiss modifiée est une expression empirique proposée par K Uchino et Nomura pour caractériser également la dispersion diélectrique et la diffusivité de la

transition de phase dans les matériaux ferroélectriques complexes [26], elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (III. 10)$$

Avec: $1 < \gamma < 2$

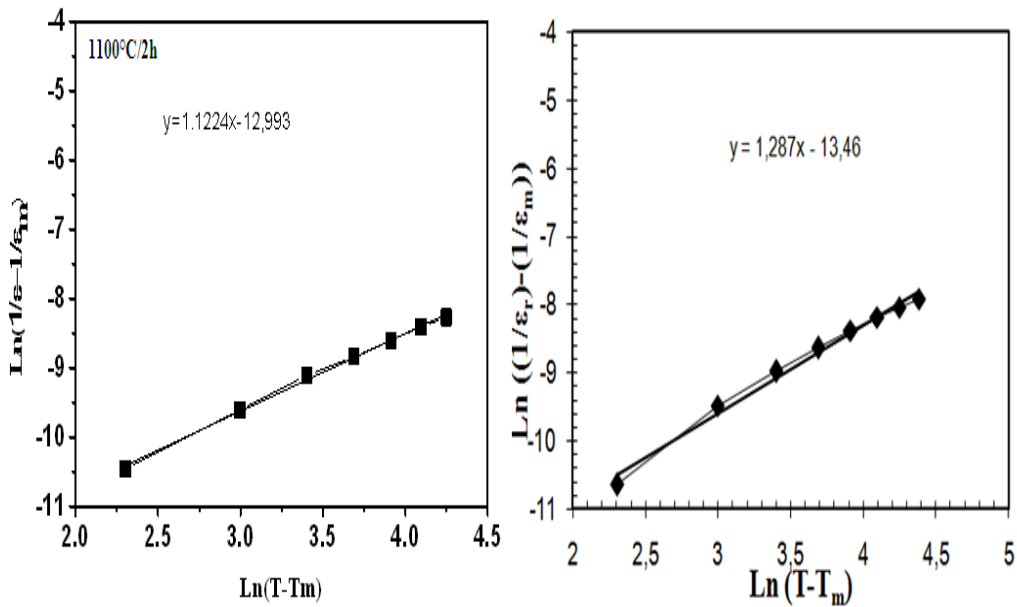
Où γ est le coefficient de diffusion

C : La constante de Curie- Weiss.

$\gamma = 1$ représente un comportement de type ferroélectrique classique et $\gamma = 2$ décrit un comportement relaxeur.

La figure III.23, présente l'évolution de $\text{Ln} (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1kHz dans le domaine de température $T > T_m$ (température de maximum de permittivité).

Une relation linéaire est obtenue pour toutes les compositions. Les valeurs de γ sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe et sont égales à 1.13, 1.29, 1.35 et 1.25 pour les temps de maintien de frittage de: 2, 4,6 et 8 heures, respectivement. Donc ces différents échantillons présentent tous les caractéristiques d'un relaxeur.



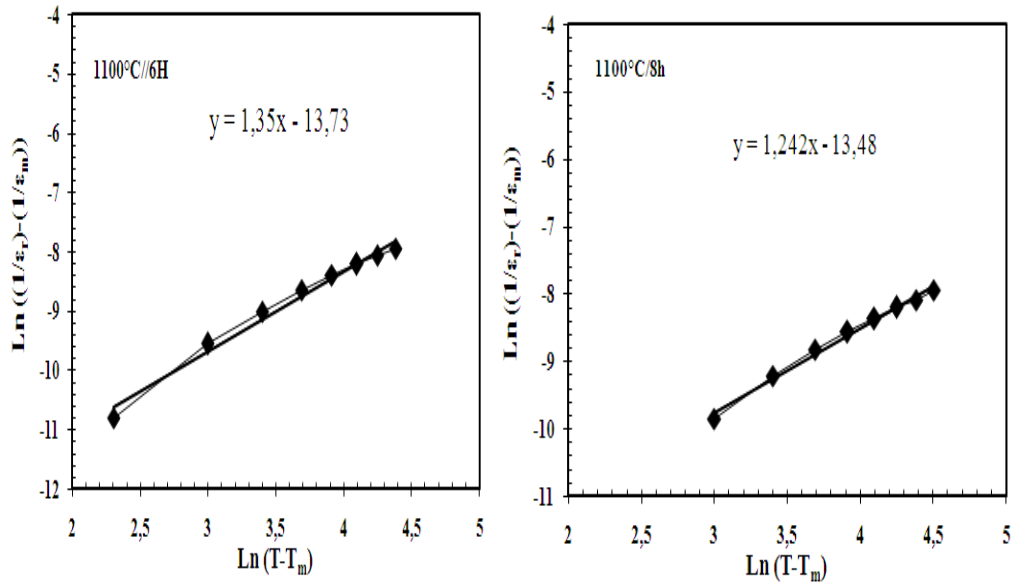


Figure III.23 : Variation de $\text{Ln} (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T-T_m)$ pour NKLNT frittées à 1100°C à différents temps de maintien à 10 kHz

Propriétés ferroélectriques

L'effet du temps de frittage sur les cycles d'hystérésis de la composition NKLNT est représenté sur la figure III.24 :

Tous les cycles sont saturés, donc la durée de frittage n'a pas d'effet sur la forme des cycles. On remarque aussi que la polarisation rémanente et le champ coercitif restent presque constants.

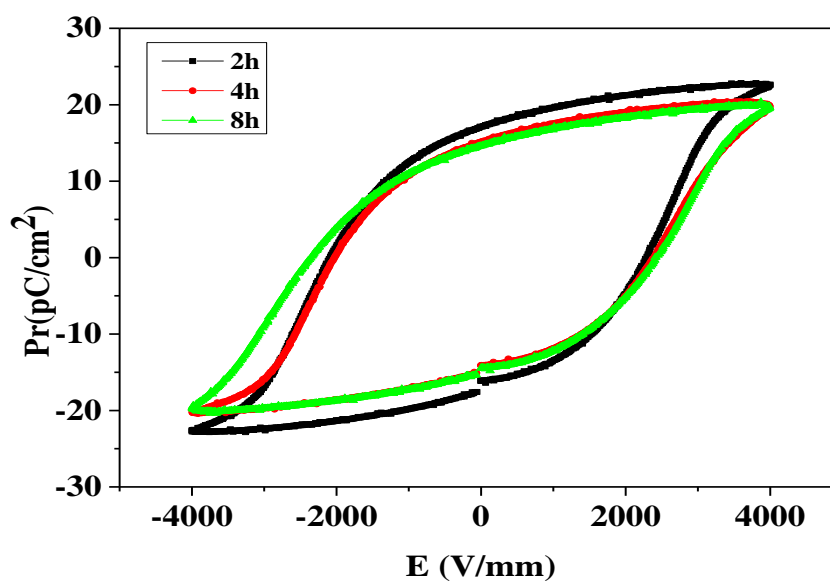


Figure III.24 Cycles d'hystérésis de la céramique NKLNT frittée à 1100°C pendant 2, 4, 6 et 8 heures.

✚ Propriétés piézoélectriques

D’après la figure ci-dessous, on observe que la constante piézoélectrique d_{33} et le facteur de couplage K_p augmentent avec l’augmentation du temps de frittage pour atteindre des valeurs maximales de: 160 pC/N et 35.07% respectivement. Ces dernières sont obtenues pour un temps de palier de 8 heures.

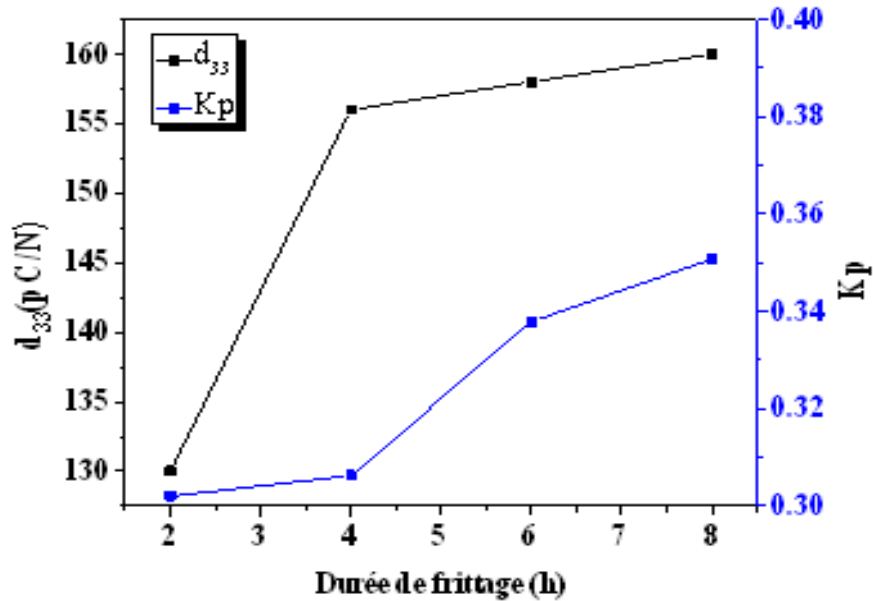


Figure III. 25 Variation des coefficients piézoélectriques en fonction du temps de palier de frittage

Évolution de Q_m en fonction de la température

L’effet de la durée du palier de frittage sur l’évolution du facteur de qualité mécanique Q_m est présenté sur la figure III.26. Pour l’ensemble des échantillons à différents temps de frittage, on constate une décroissance de Q_m avec l’augmentation du temps de paliers.

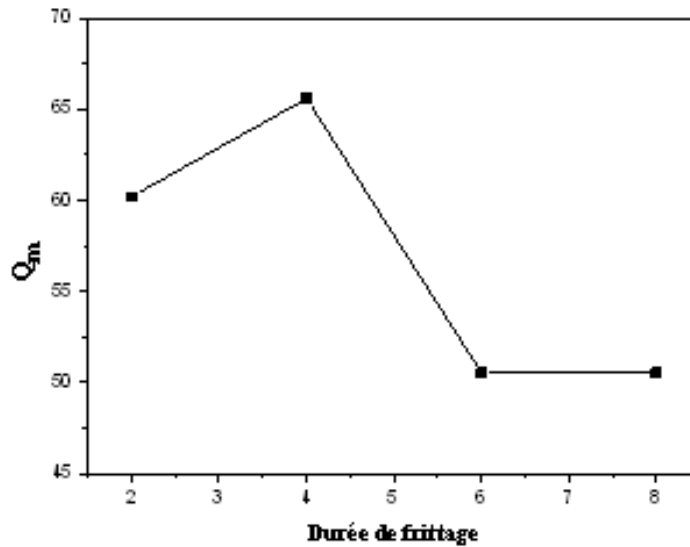


Figure III.26 Variation du facteur de surtension mécanique Q_m des échantillons NKLNT frittés à 1100°C en fonction du temps de frittage

III.3.1.c. Effet de l'atmosphère de frittage

✚ Structure et microstructure

La figure III.27 compare les diffractogrammes des échantillons NKLNT frittés à 1100°C pendant deux heures en fonction de l'atmosphère. Elle révèle que la nature de la phase formée est dépendante de la nature de l'atmosphère.

Sous atmosphère riche en K_2CO_3 , Na_2CO_3 et NKLNT, le matériau présente une symétrie tétragonale, alors qu'il est de symétrie orthodromique sous air libre (Voir figure III.27.b).

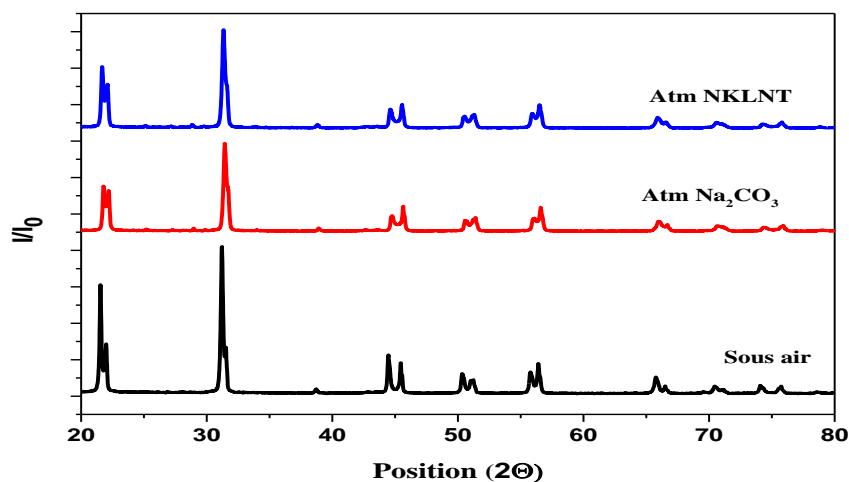


Figure III. 27: Diffraction de rayons X sur échantillons NKLNT frittés frités sous différentes atmosphères

Les photos MEB de la figure III.28, montrent la morphologie et la taille des grains des pastilles de la composition NKLNT frittées à 1100°C pendant 2heures, sous différentes atmosphères de frittage après une révélation thermique à 1040°C pendant 15 minutes.

Les clichés MEB montrent que toutes les compositions sont bien densifiées et que les grains sont de distribution hétérogène. Ces images montrent aussi que la taille des grains diffère d'un milieu de frittage à un autre, la composition qui présente de gros grains est celle frittée en présence de la poudre Na_2CO_3 . Donc l'atmosphère de frittage influe sur la taille des grains de la céramique.

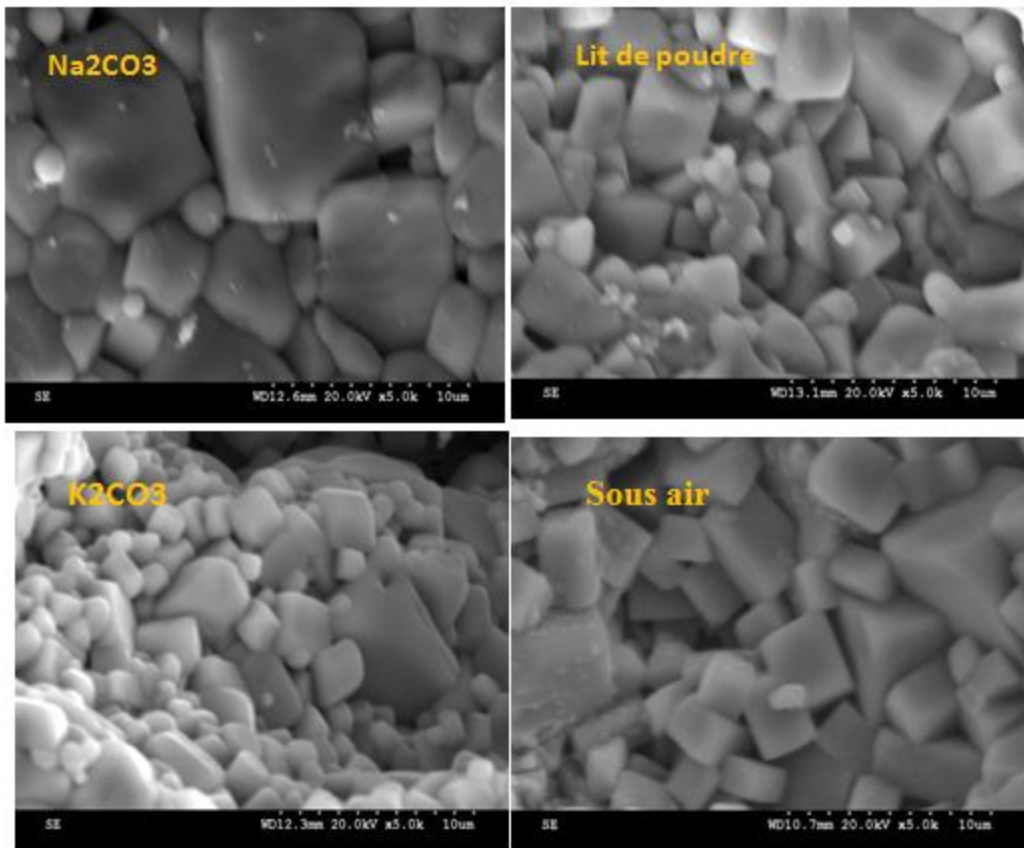


Figure III.28 Micrographies des céramiques frittées à 1100°C/2h à différentes atmosphères de frittage

Propriétés diélectriques

Les variations des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux céramiques de type NKLNT frittées à 1100°C/2h dans différents milieux de frittage sont représentés sur la figure III.26.

Ces courbes révèlent deux anomalies; la première est observée aux environs de 400 °C correspondante à la transition de phase orthodromique- tétragonale. La deuxième correspond à la transition de phase tétragonale-cubique [16].

On remarque que la permittivité augmente avec l'augmentation de la température jusqu' à atteindre une valeur maximale à la température de transition T_c , puis elle diminue. D'après ces courbes, la valeur maximale de la permittivité diélectrique est de l'ordre de 11000 est obtenue pour les céramiques frittées en présence des poudres NKLNT de Na_2CO_3 .

Pour les pertes diélectriques, elles sont faibles et inférieures à 3% à l'ambiante jusqu'à une température de 200°C, au-delà de cette température on observe que les pertes diélectriques de l'échantillon fritté sous atmosphère riche en Na_2CO_3 sont élevées. Donc on peut conclure que, les propriétés diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) sont influencées par l'environnement de frittage

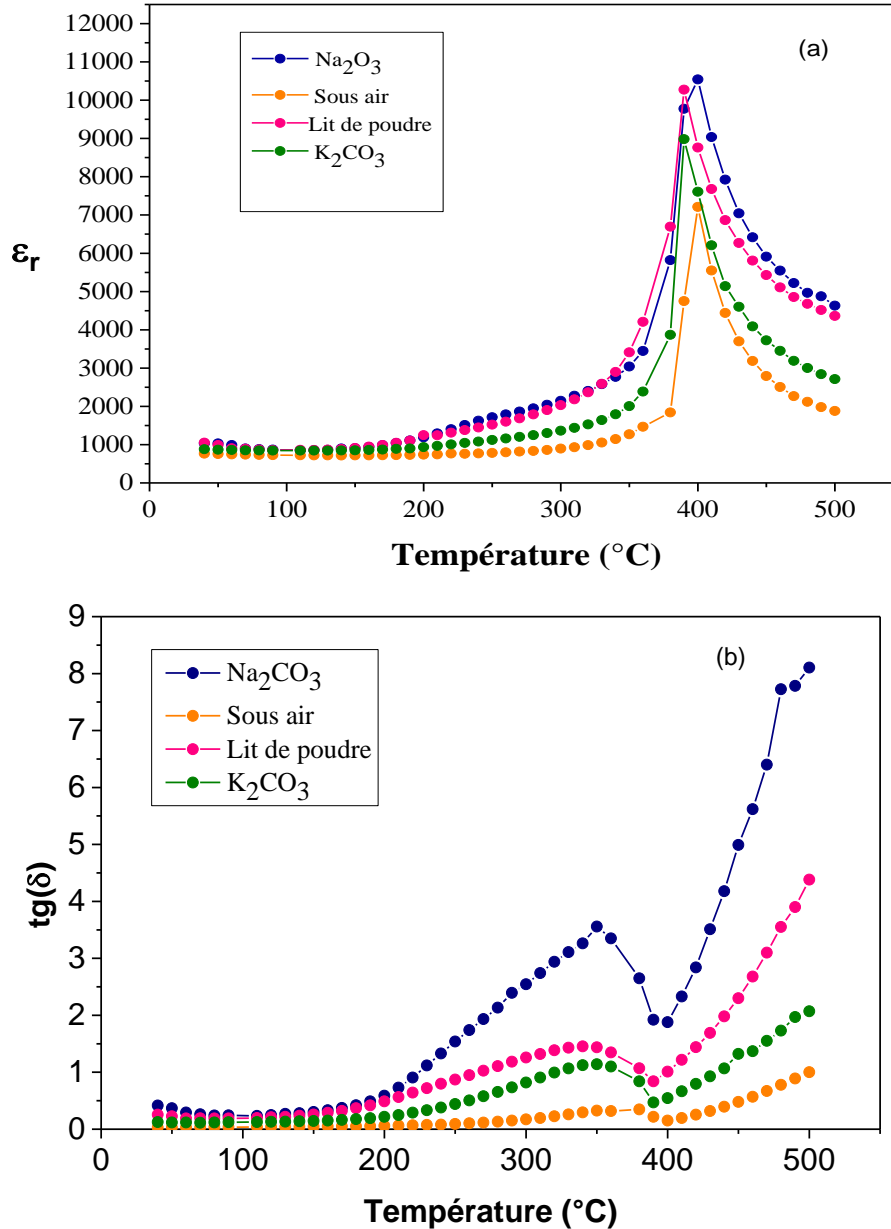
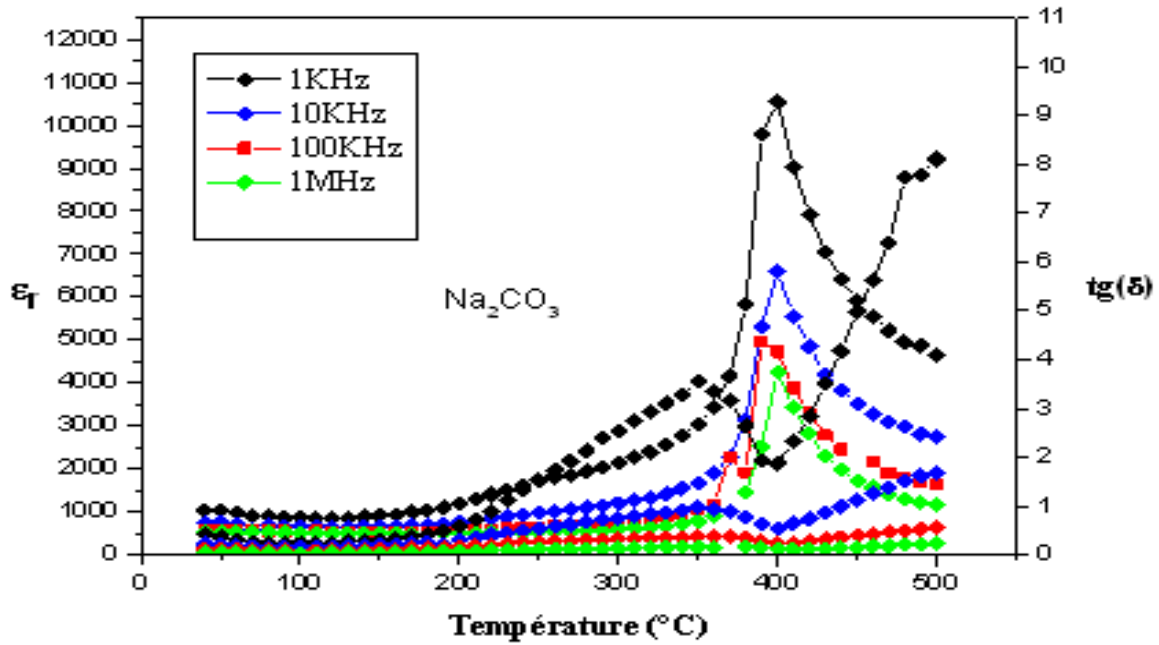
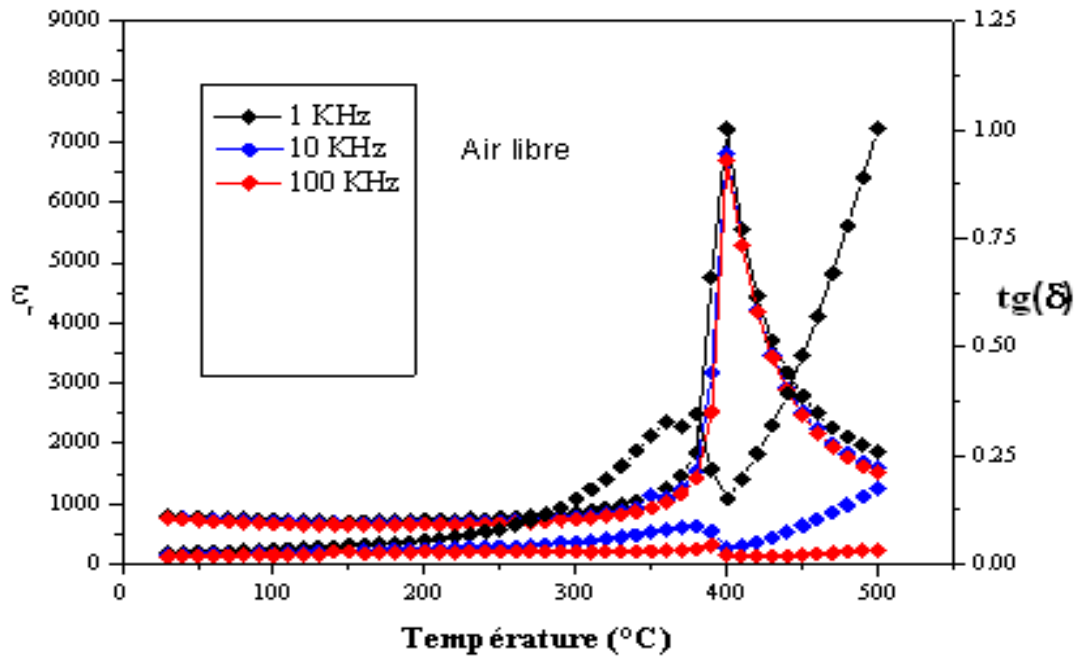


Tableau III.29 Evolution (a) des permittivités et (b) des pertes diélectriques de la composition NKLNT frittée à 1100°C/2h dans des milieux de frittage différents

D'après l'allure des courbes présentées sur la figure III.30, l'augmentation de la fréquence entraîne une diminution de la permittivité diélectrique et décalage de T_m vers les basses fréquences.

La figure III.30, présente l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la céramique NKLNT frittée à différentes atmosphères en fonction de la fréquence: 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz. Ces courbes montrent que la valeur de la permittivité diélectrique au maximum de chaque courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente. Ce comportement est le même que celui d'un matériau ferroélectrique relaxeur.



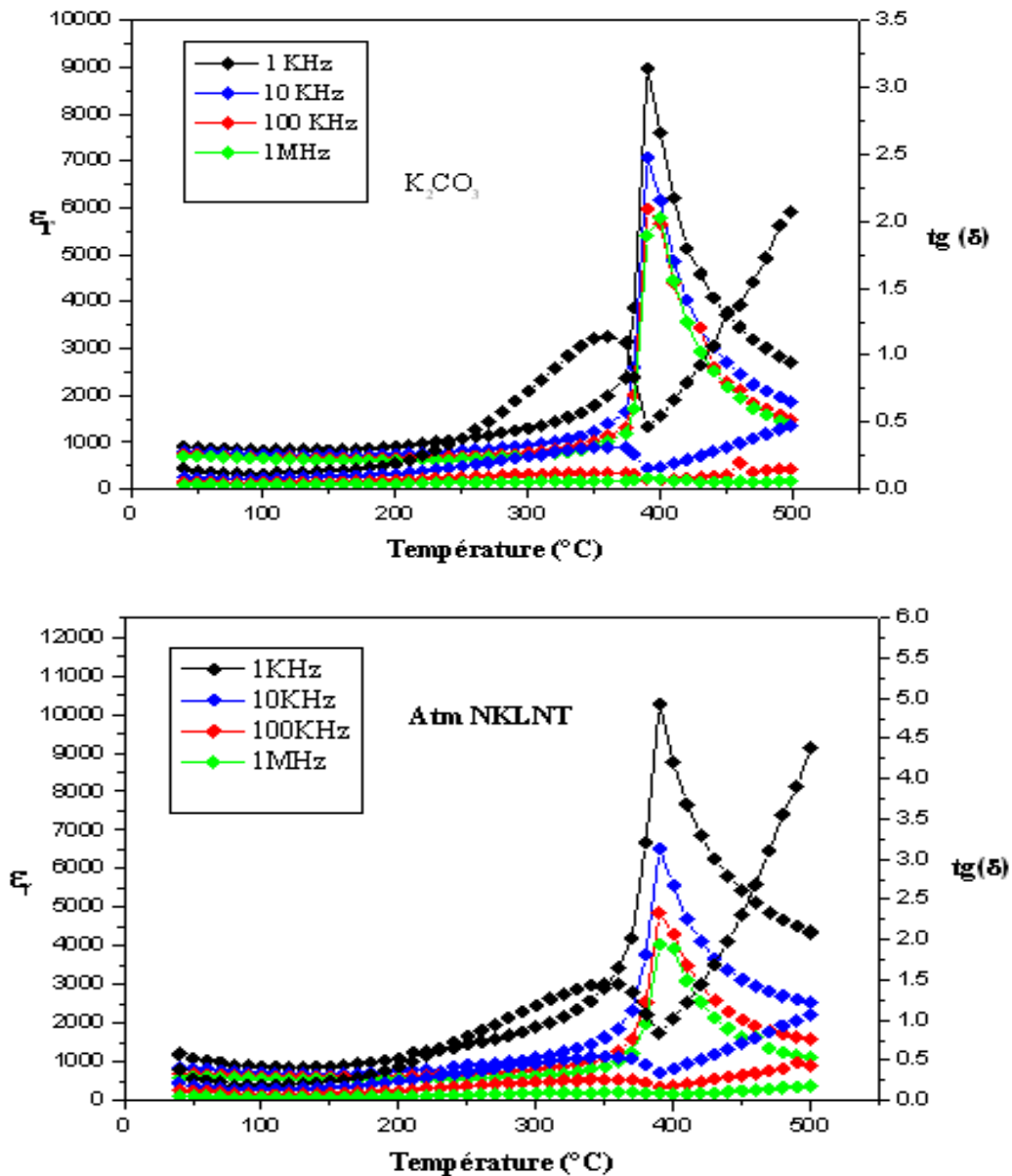
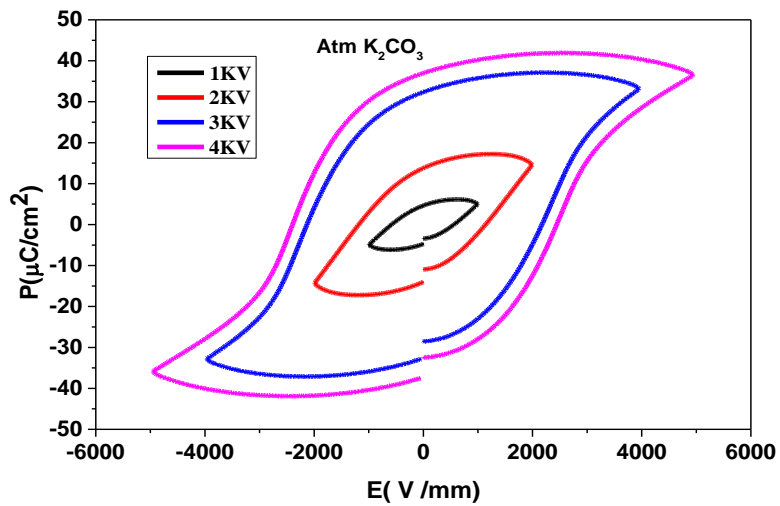
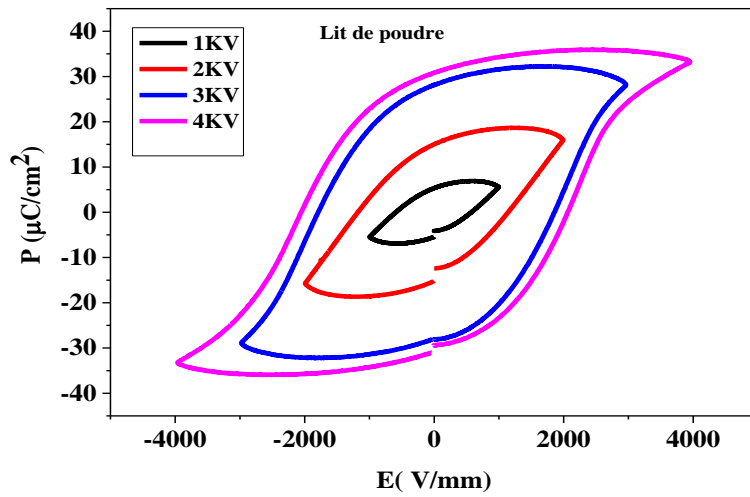
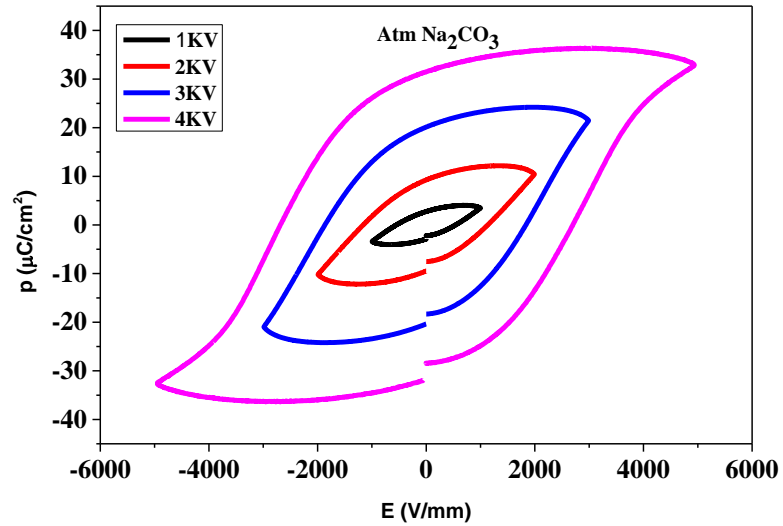


Figure III.30: Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NKLNT frittée à 1100°C/2heures et à différents milieux de frittage en fonction de la température et la fréquence appliquée

✚ Cycles d'hystérésis

Les figures III.31montrent l'influence de l'atmosphère de frittage sur les cycles d'hystérésis des céramiques NKLNT réalisés à l'ambiante.



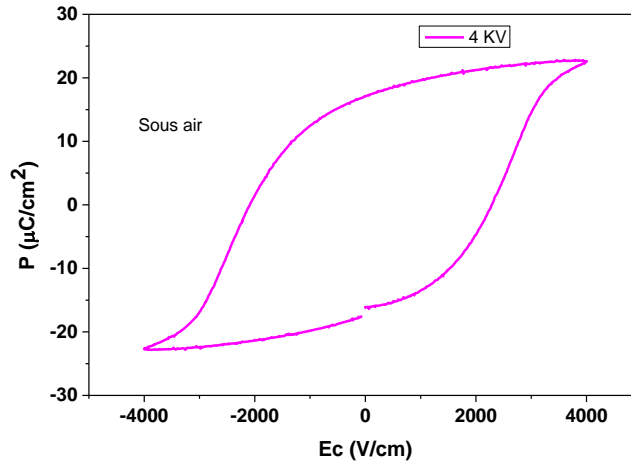


Figure III.31 Cycles d'hystérésis des céramiques NKLNT frittées (a) à l'air libre, (b) - sous(-) atmosphère riche en- $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ et dans un lit de poudre de NKLNT.

On observe des cycles bien saturés qui deviennent plus large en augmentant la tension appliquée, on remarque aussi une augmentation de la polarisation rémanente pour les échantillons frittés sous atmosphère riche en $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ et dans un lit de poudre de NKLNT, ce qui est dû à leurs bonnes densifications (voir tableau III.3):

Tableau III.3: Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction du milieu de frittage à 4 kV.

Milieu de frittage	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (V/mm)
Sous air	18	19	2290
Lit de poudre NKLNT	31.1	33.3	2060
K_2CO_3	37	37.7	2400
Na_2CO_3	31.5	33	2700

🔧 Coefficients piézoélectriques

La figure III. montre la variation du coefficient piézoélectrique en fonction du milieu de frittage.

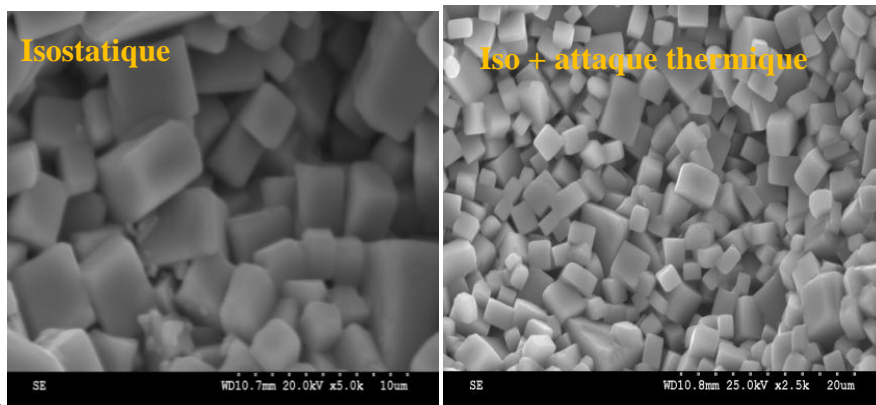
On observe clairement que les valeurs de d_{33} des céramiques frittées sous atmosphère riche en $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ et dans un lit de poudre de NKLNT sont meilleures que celle de l'échantillon fritté à l'air libre, ce qui peut être justifié par la bonne densification de ces échantillons.

Tableau III.4 : Évolution du d_{33} en fonction de l'atmosphère de frittage

<i>Atmosphère de frittage</i>	<i>d_{33} (pC/N)</i>
Air libre	130
Atm riche en Na_2CO_3	185
Atm riche en K_2CO_3	165
Atm riche en NKLNT	203

III.3.2.Effet de pressage

La figure III.32, présente les photos MEB des échantillons céramiques NKLNT obtenues par pressage uniaxial et isostatique frittées à 1100°C/2heures. Les photos à droite sont faites sur des céramiques sans choc thermique, par contre celles situées à gauche ont subies une révélation thermique à 1040°C pendant 15 minutes. D'après ces photos on constate qu'on peut observer la microstructure sans attaque thermique, ce qui explique la bonne densification des deux échantillons. Les clichés MEB des céramiques obtenues par pressage isostatique montrent une distribution homogène des grains de forme pseudocubique et une porosité intergranulaire quasiment nulle. Par contre, pour celles obtenues par pressage uniaxial, on observe de gros grains et de petits grains.



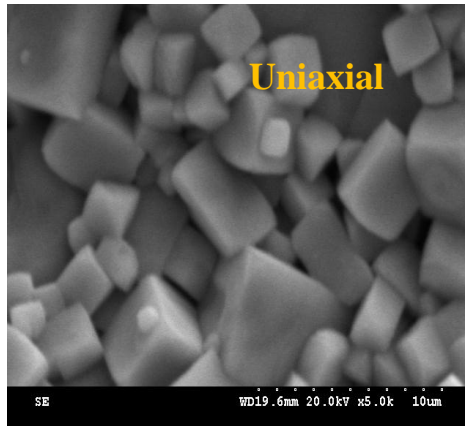


Figure III.32 Micrographies MEB des céramiques obtenues par a)-pressage isostatique et b-) pressage uniaxial

Les propriétés diélectriques

La figure III.33, illustre l'évolution des permittivités et des pertes diélectriques des deux échantillons NKLNT compactés par pressage uniaxial et isostatique en fonction de la température. D'après cette figure, ces échantillons présentent pratiquement la même évolution et les mêmes propriétés (ϵ_r et $\tan(\delta)$). On peut donc conclure que, les propriétés diélectriques ne sont pas influencées par le type de pressage.

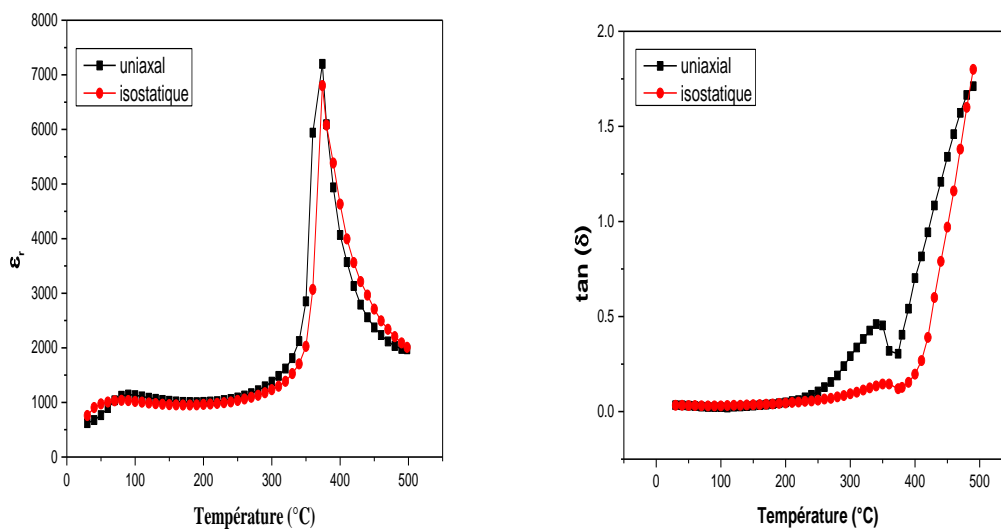


Figure III.33 : Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques des céramiques NKLNT obtenues par pressage isostatique et uniaxial

Les propriétés ferroélectriques

D'après la figure III.34, on peut constater que le pressage isostatique nous permet d'obtenir de meilleures propriétés ferroélectriques, avec une bonne polarisation rémanente de $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un faible champ coercitif ($E_c = 1240 \text{ V}/\text{mm}$).

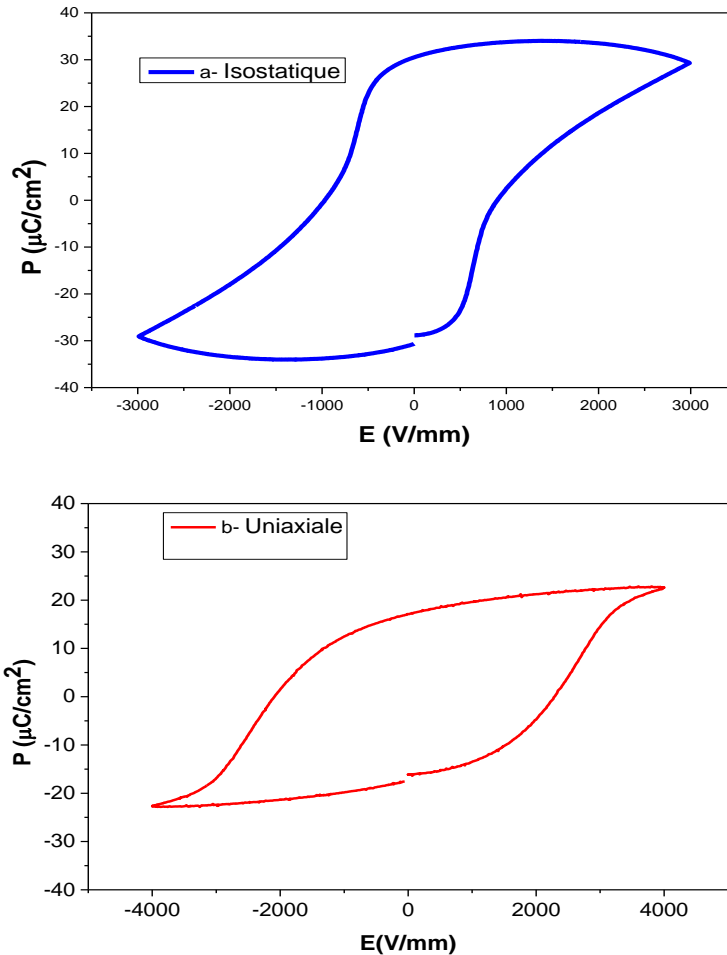


Figure III.34. : Influence du type de pressage sur les cycles hystérésis de la composition NKLNT

Les caractéristiques ferroélectriques (polarisation rémanente et champ électrique coercitif) sont rassemblées dans le tableau III.5 :

Tableau III.5. : Polarisation rémanente P_r et champ électrique coercitif E_c de la composition NKLNT frittée à 1100°C pendant deux heures.

Type de pressage	$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c (\text{V}/\text{mm})$	$P_{\text{max}} (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$
Isostatique	32.3	1240	33

✚ Propriétés piézoélectriques

Les constantes piézoélectriques des céramiques sont regroupées dans le tableau III.6 :

Tableau III.6 : Influence du type pressage sur les propriétés piézoélectriques de la céramique NKLNT

<i>Type de pressage</i>	<i>d₃₃ (pC/N)</i>
Isostatique	210
Uniaxial	130

Les céramiques obtenues par pressage isostatique présente le meilleur d₃₃ qui est de 210pC/N. Cette méthode (pressage isostatique) offre l'avantage de permettre une répartition homogène de la pression au sein de la pièce et permet ainsi de produire des pièces avec une densité élevée et très uniforme.

III.3.3. Effets des ajouts de frittage

La température de frittage élevée peut être réduite par un frittage en phase liquide avec des ajouts de frittage tels que les sels, l'oxyde de cuivre etc... [17,18]. Ainsi, des études antérieures [19] ont montré le rôle important de cuivre pour le frittage de KNbO₃, à basse température, ou plus généralement toutes les pérovskites ABO₃. :

III.3.3.a. Etude des céramiques NKNLST+ x%CuO

Les compositions (Na_{0.52}K_{0.44})(Nb_{0.90}Sb_{0.06})O₃-0.04LiTaO₃ (NKLNT) ont été préparées par voie solide.

La composition pure est frittée à 1120°C, par contre les autres compositions avec ajout de x% CuO sont frittées à 950°C pendant 2 heures.

✚ Caractérisation par DRX :

Les résultats des rayons X des échantillons NKLNT pure et avec ajout de x% CuO sont illustrés sur la figure III. 35 suivantes : On observe la formation de phases pures de structure pour toutes les compositions, sans aucune phase secondaire, ce qui indique que Cu²⁺ a diffusé dans le réseau de NKLNT.

Cette figure révèle un léger décalage des pics vers de grands angles avec l'augmentation de la teneur en CuO, ce qui peut être dû à la diffusion des Cu²⁺ dans le site B de la structure pérovskite [20].

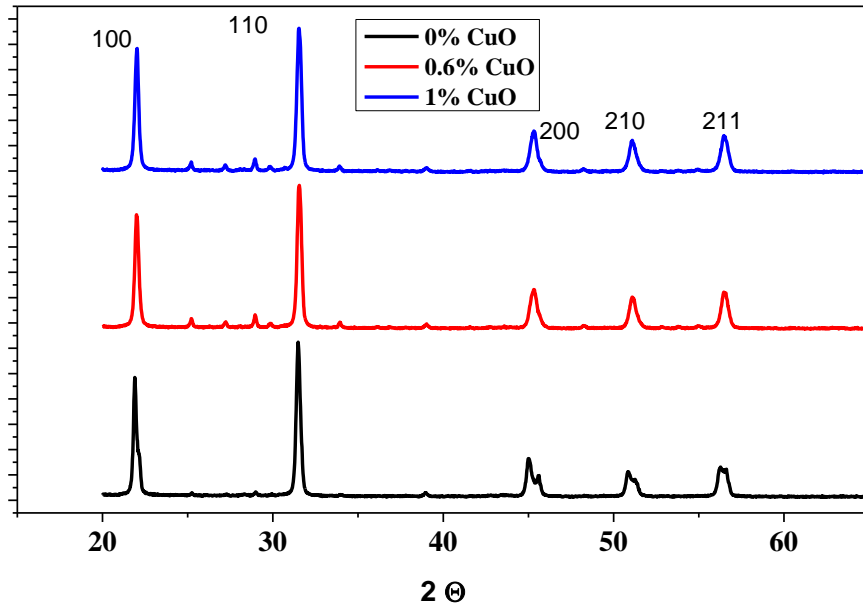


Figure III. 35. *Diffractogrammes des différents échantillons NK+ x%CuO*

L'évolution de la densité des céramiques en fonction de la composition est représentée sur le tableau III.7

Tableau III.7 *Evolution de la densité en fonction du taux de CuO*

Température de frittage (°C)	x% CuO	Taux de densification (%)
1120	0	92
950	0.2	94
	0.6	96
	1	97

D'après le tableau ci dessus, on observe que la densité augmente avec l'augmentation de la teneur en CuO, on peut conclure aussi que la céramique massive NKLNST+ 1% de CuO obtenue après frittage à 950°C est la plus densifiée. On peut dire que l'addition de 1% de cet oxyde est bénéfique pour l'étape de frittage.

Les micrographies MEB de la figure III.36, montrent des céramiques bien densifiées. On observe aussi que la taille des grains augmente avec la teneur en CuO, ce qui est attribuée à la formation de la phase liquide durant le processus de frittage. Les céramiques NKLNST+ x% CuO montrent une distribution hétérogène de la taille des grains avec la présence de petits et de gros grains, ce qui est probablement dû à l'inhomogénéité de la distribution de la phase liquide [21,22].

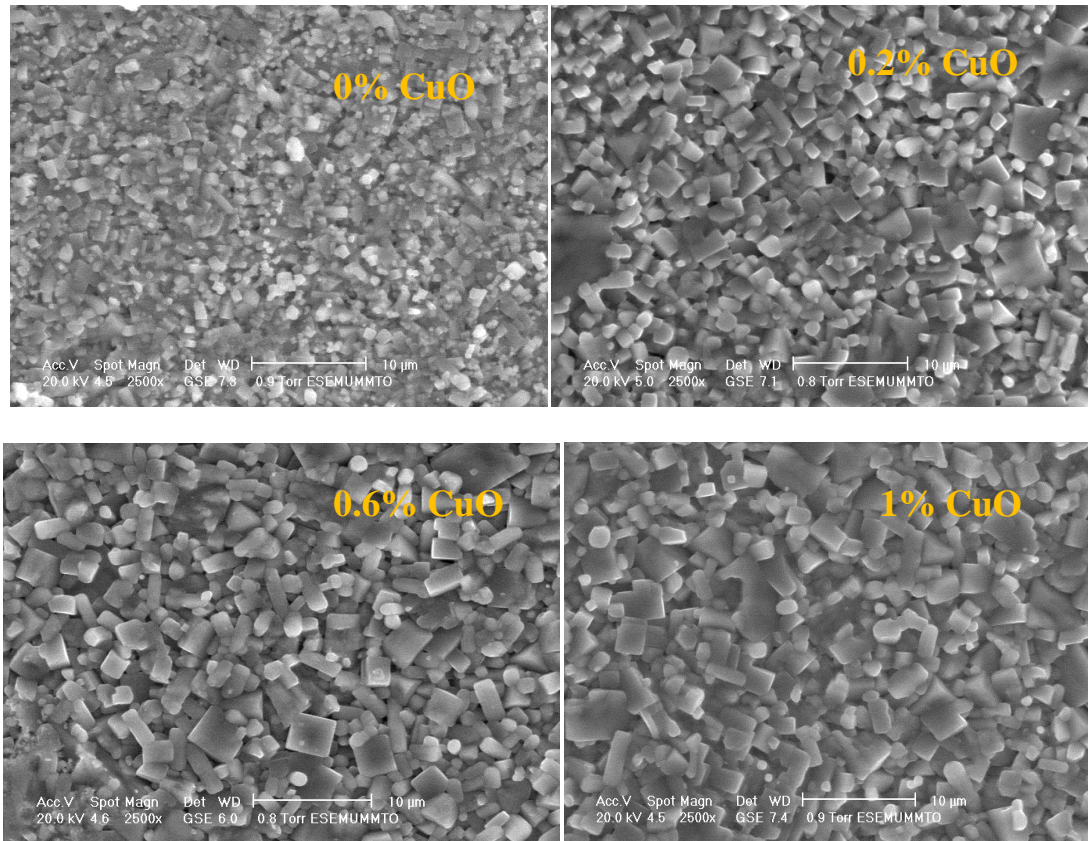


Figure III.36 Micrographies MEB des céramiques $NKNLST+x\% CuO$ ($x= 0,0.2,0.6$ et 1)

Propriétés diélectriques

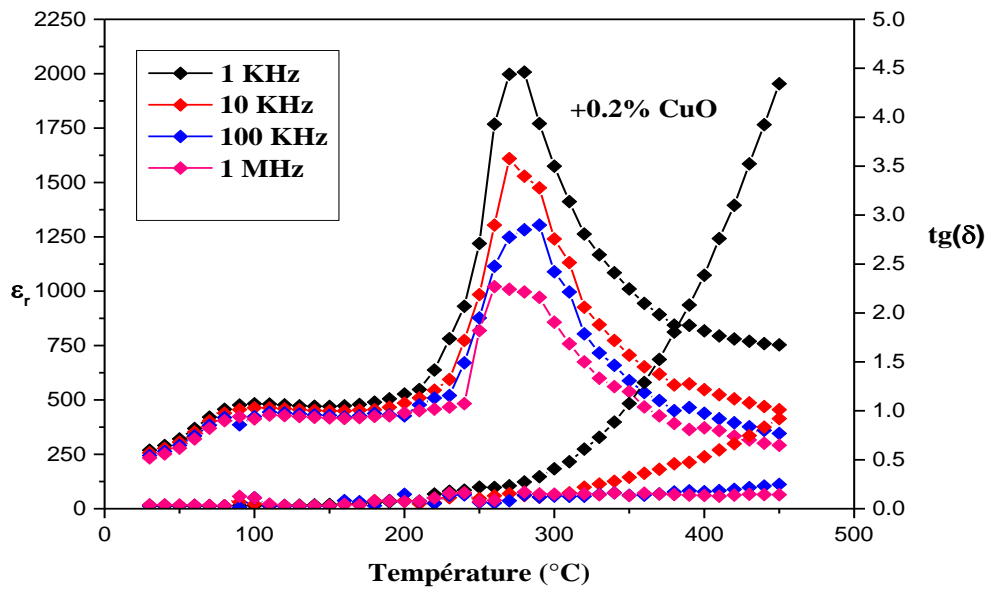
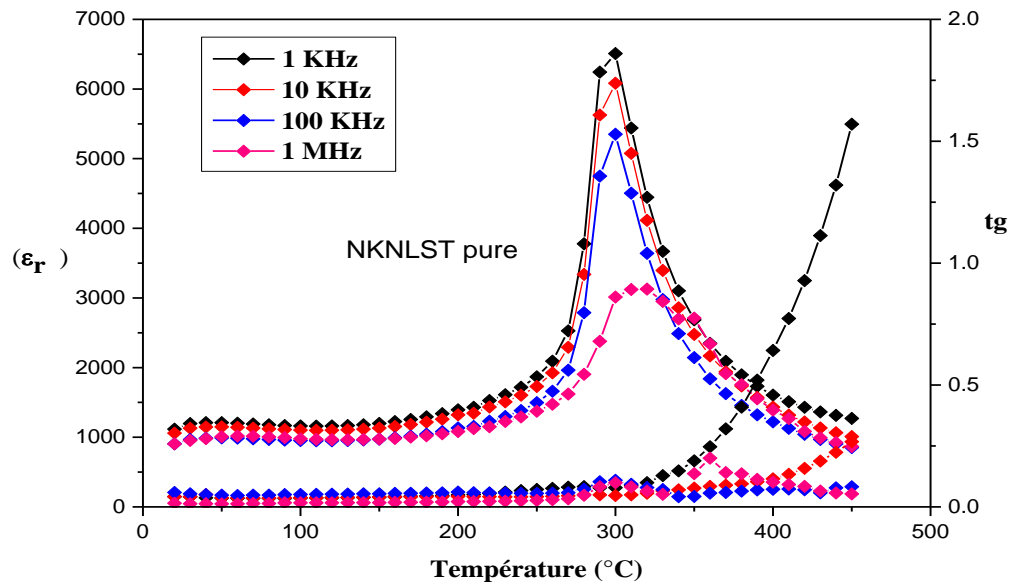
La figure III.37, montre la variation de la permittivité et des pertes diélectriques des céramiques $(Na_{0.52}K_{0.44})(Nb_{0.90}Sb_{0.06})O_3-0.04LiTaO_3(NKNLST)+x\% CuO$ en fonction de la température, mesurées à des fréquences 1kHz, 10kHz et 100kHz:

D'après ces courbes, deux anomalies peuvent être observées:

Une anomalie traduite par un épaulement (faible bosse) environ de 90°C, qui correspond à la transition de phase intermédiaire (ferroélectrique_ antiferroélectrique) d'une phase orthorhombique à une phase tétragonale.[23, 24], et une autre vers 310°C, elle correspond à la transition de phase tétragonal- cubique (à T_c)[25].

Le maximum de la permittivité relative diminue avec l'ajout de CuO, elle passe de 6509.7 pour la pure à 2506.3 pour NKNLST+0.6% CuO. Pour la température de curie, elle diminue avec la teneur en CuO contrairement à la température de dépolarisation qui augmente. Ceci est en bon accord avec des résultats déjà publiés.

Pour les pertes diélectriques sont faibles à l'ambiante jusqu'à 300°C, au-delà de cette température, elles augmentent rapidement, cela est due à l'augmentation de la conductivité à haute température.



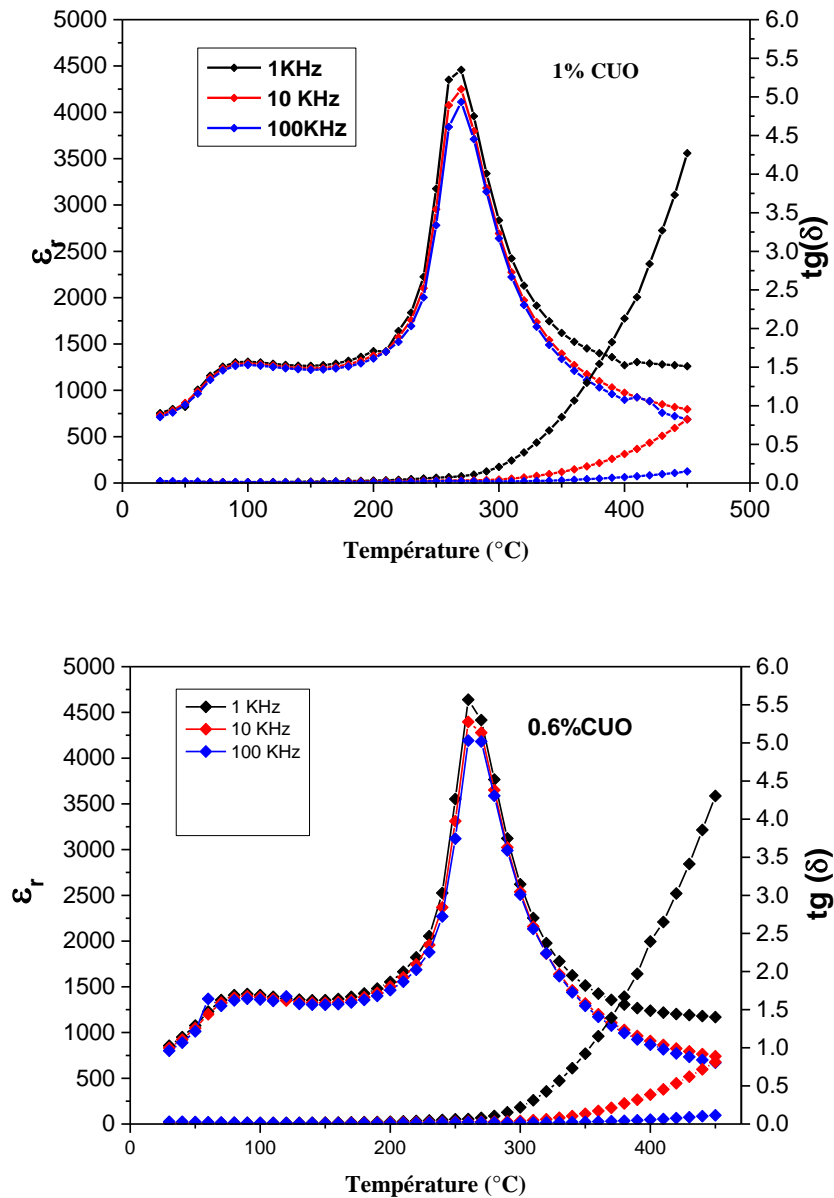


Figure III. 37: Évolution des permittivités et des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques NKNLST+ x% CuO à différentes fréquences

La température de curie diminue avec l'ajout de l'oxyde de cuivre.

La figure III.38, présente l'évolution de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T-T_m)$ à 1kHz. Les valeurs de γ sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe et sont égales à 1.223, 1.22, 1.79 et 1.27 pour les compositions NKNLST avec 0%, 0.2 et 0.6 et 1 % CuO respectivement.

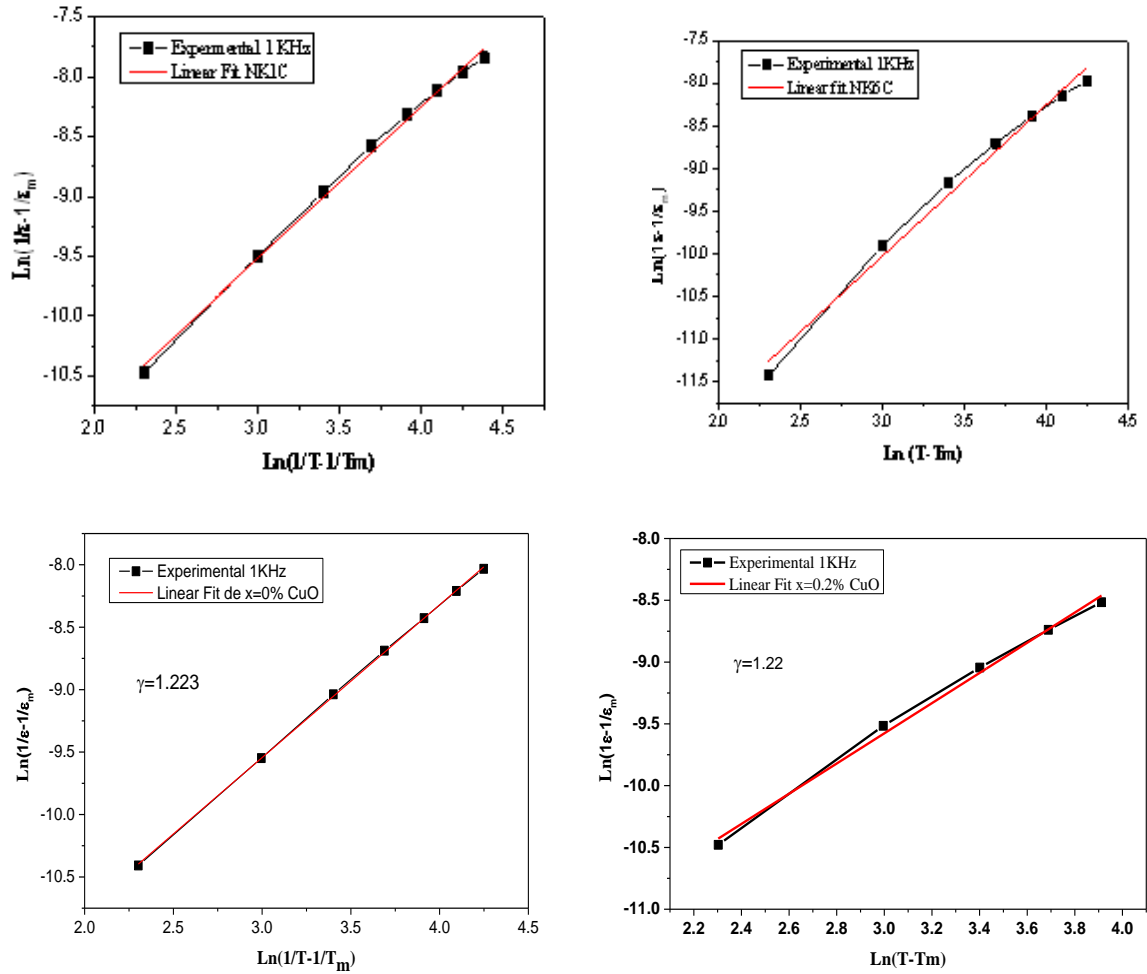


Figure III.38 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T - T_m)$ à 1KHz pour les céramiques NKNLST+ x% CuO

Propriétés ferroélectriques

Les cycles d'hystérésis des céramiques NKNLST+ x% CuO mesurés à la température ambiante sous 3KV sont reportés sur la figure III.39.

Des cycles bien saturés sont observés pour toutes les compositions. Le champ coercitif diminue progressivement avec l'ajout de CuO, en raison de leurs bonnes densifications ainsi que le grossissement des grains qui facilite la polarisation à faible champ électrique. La diminution des champs coercitif confirme la facilité avec laquelle se polarise ces matériaux, c'est-à-dire la saturation des cycles d'hystérésis s'obtient rapidement. Pour la polarisation rémanente, elle diminue elle passe de $25.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour la pure jusqu'à $5.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour NKNLST+1% CuO. Par contre, la polarisation de saturation elle augmente. Cette évolution est en bon accord avec des résultats déjà publiés [26].

Pour la composition KNN, le cuivre est susceptible d'occuper le site B comme dopant accepteur à cause de son rayon ionique qui est proche de celui de Nb^{5+} (0.69\AA) et ($Ta^{5+}0.68\text{\AA}$), et le site A comme dopant donneur à cause de son rayon ionique proche de celui de ($Na^{+}=0.97\text{\AA}$) et $K^{+}(1.33\text{\AA})$. [27,28].

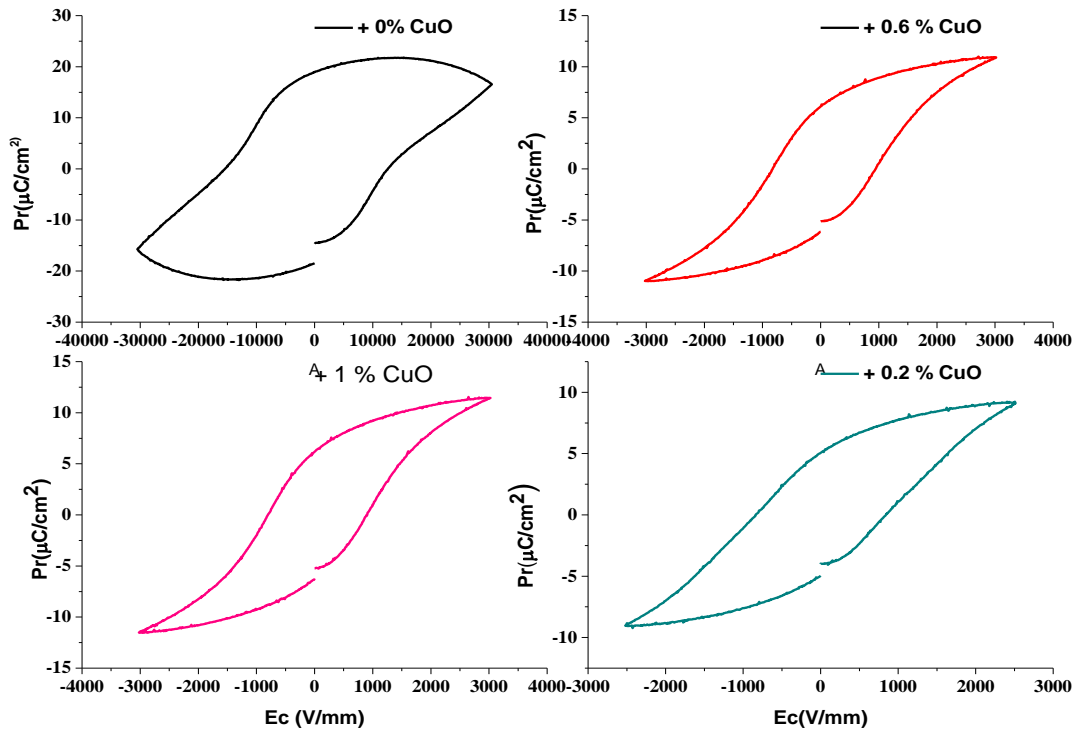


Figure III.39 : Cycles d'hystérésis ferroélectriques des céramiques $NKNLST+x\% \text{ CuO}$

Les valeurs des différents paramètres obtenus à partir de cette figure sont regroupées dans le tableau suivant ;

Tableau III.8 : Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de pourcentage en CuO

$x\% \text{ CuO}$	$E_c(\text{V/mm})$	$Pr (\mu\text{C/cm}^2)$
0	2500	25.4
0.2	945	6.17
0.6	899	6.19
1	837	5.8

✚ Propriétés piézoélectriques

Les propriétés piézoélectriques de la composition pure et celles avec ajout de CuO mesurées à température ambiante, après polarisation pendant trente (30) minutes sont regroupées dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Variation des coefficients piézoélectriques en fonction de x% CuO

Compositions	d₃₃ (pC/N)	K_p (%)
0% CuO	90	21.9
0.2% CuO	67	22.5
0.6% CuO	71	23
1% CuO	91	23.1

D'après le tableau III.9, le facteur K_p croît avec la quantité de CuO ajouté, ce qui peut être justifié par la bonne densification des échantillons.

Les meilleures valeurs observées de la constante piézoélectrique d₃₃ et du facteur de couplage (d₃₃=91pC/N et K_p=23.1%) respectivement ont été enregistrées sur les céramiques + 1% CuO.

✚ Propriétés électriques

La variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence de NKNLST-0.6 % CuO et NKNLST- 1CuO est illustrée dans la figure III.40 (a et b).

Dans la région basse fréquence, l'amplitude de Z' diminue avec la température, cette diminution indique que le matériau présente un coefficient de température négative de résistance (NTCR). Pour des fréquences élevées, les courbes convergent vers les mêmes valeurs, ce qui est dû à la libération de charges d'espace suite à la diminution de barrière de potentiel dans le matériau en augmentant la température [29].

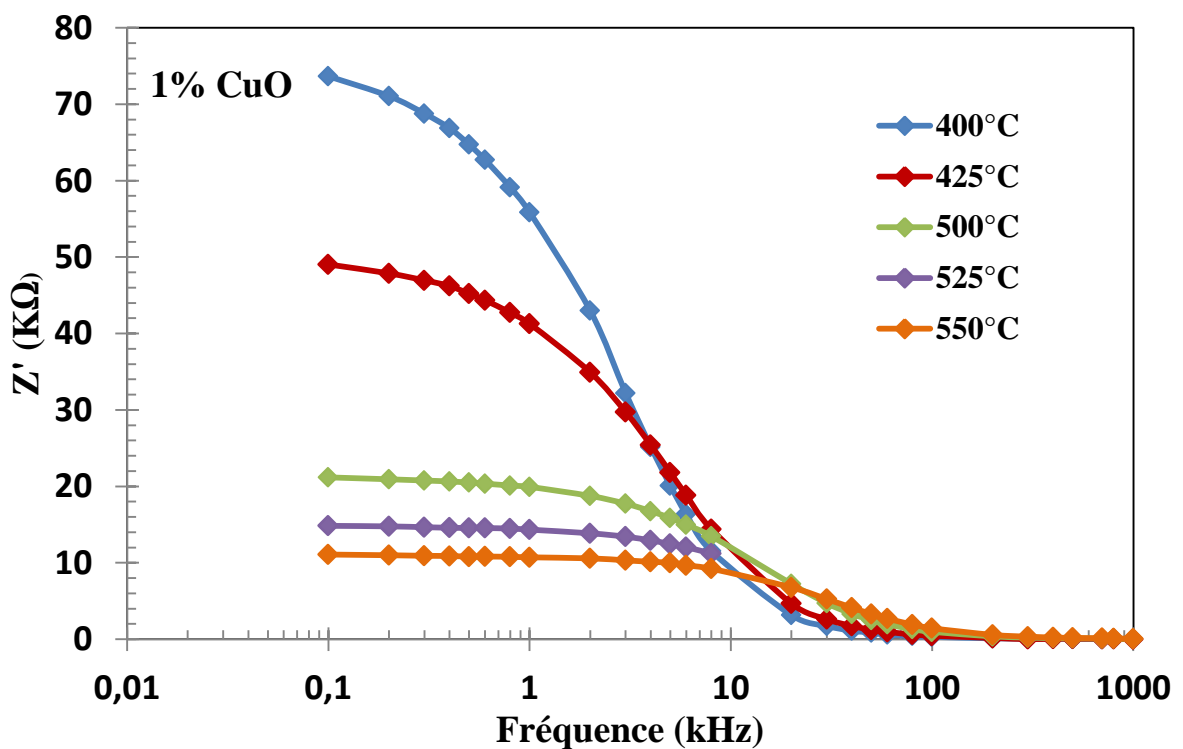
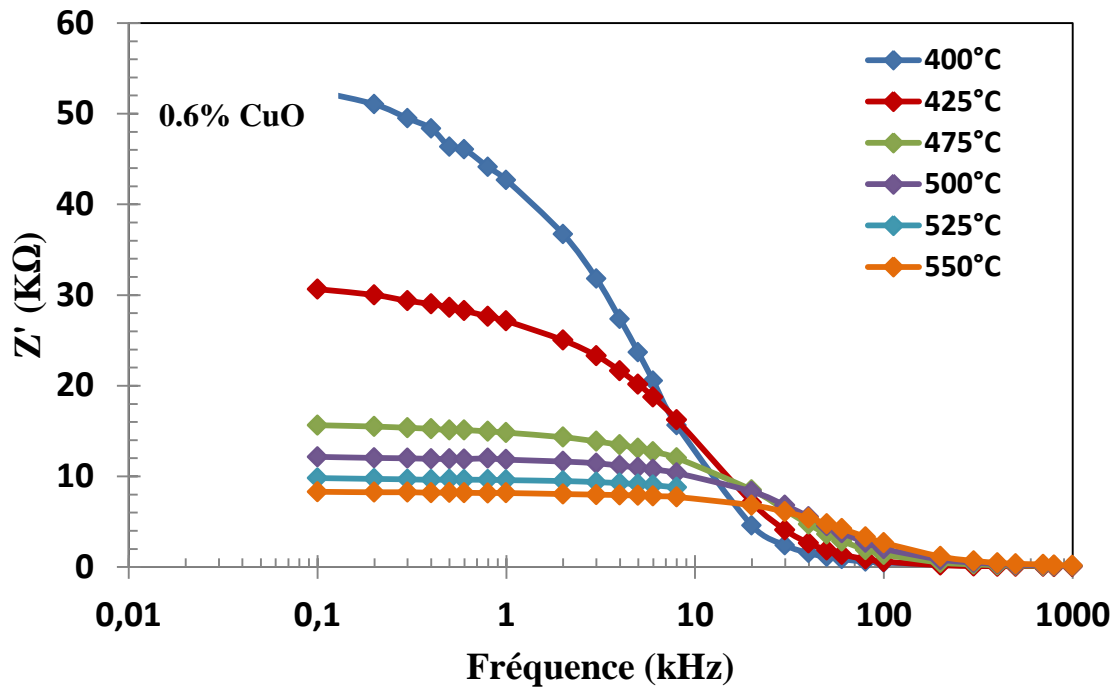


Figure III.40 : Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence à différentes températures

La figure III.41, montre l'évolution de Z'' en fonction de la fréquence pour les deux échantillons. On remarque sur cette figure que l'amplitude des pics diminue quand la température augmente et que leur maximum est atteint à des fréquences qui augmentent avec la température. Ce comportement indique la présence du phénomène de relaxation dans ce matériau [30].

Ce phénomène (relaxation) est dû à l'accumulation de charges d'espaces dans le matériau à basses températures et aux défauts ainsi que les lacunes d'oxygène à hautes températures [31].

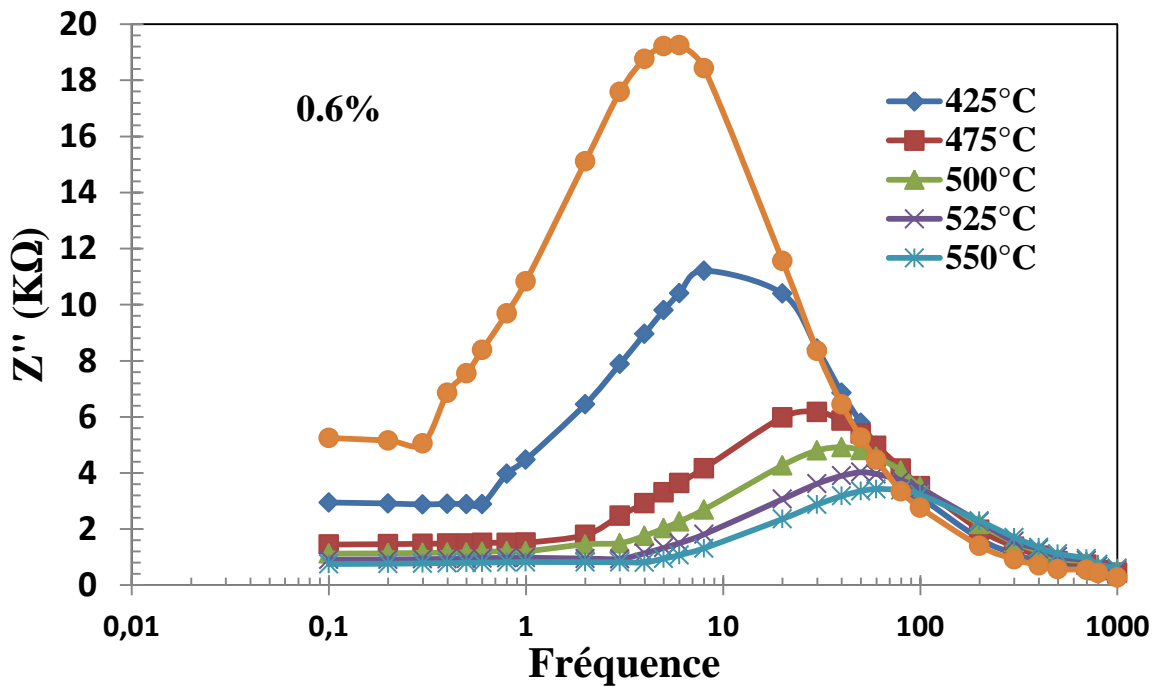


Figure III.41: Courbes de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de $\ln(f)$ à différentes températures de (a) $NKNLST+0.6\% \text{ CuO}$ et (b)- $NKNLST +1\% \text{ CuO}$.

D'après la figure III.42, on remarque que la variation de la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle Z' pour les deux compositions $NKNLST-06$ et $1\% \text{ CuO}$ présentent une forme de demi-cercle, cela indique que les phénomènes électriques dans ce matériau sont dû à la contribution des grains. Le diamètre de ces demi-cercles devient de plus en plus petit en augmentant la température, ceci indique une diminution du comportement résistif de l'échantillon qui est attribué aussi à l'augmentation de la conduction avec l'élévation de la température.

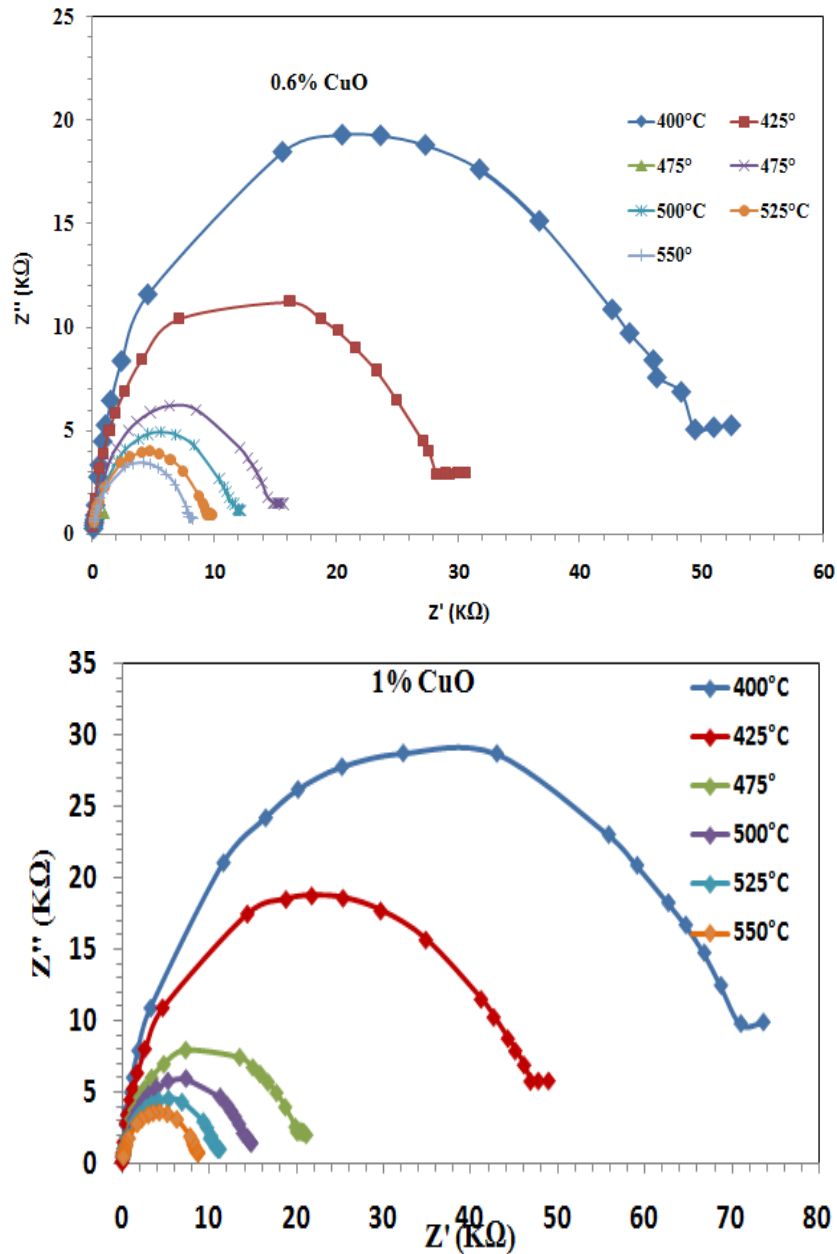


Figure III.42: Variation de Z'' en fonction de Z' de NKNSLT-0.6% CuO et 1% CuO
Les propriétés électriques NKNSLT + x.%CuO dans le tableau III.

Tableau III.10: Résistances et capacités des grains obtenues à partir du diagramme de Nyquist

Température (°C)	NKNSLT +0.6%CuO		NKNSLT +1%CuO	
	$R_g(\Omega)$	$C_g(F)$	$R_g(\Omega)$	$C_g(F)$
400	54000	3.37E-09	80000	5.00 E-09
425	30000	2.56 E-09	50000	4.44 E-09
475	16000	3.13 E-09	24000	3.21 E-09
500	12500	2.67 E-09	16000	3.13 E-09
525	10000	1.67 E-09	12000	2.38 E-09
550	8000	1.56 E-09	9500	2.11 E-09

✓ **Conductivité**

La figure III.43 montre la variation de la conductivité AC en fonction de la fréquence à différentes températures.

La conductivité en courant alternative a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_{ac}(w) = e / sZ' \quad (III. 11)$$

Sur chacune des courbes, deux régions peuvent être identifiées :

1) La région à basse fréquence obéit à la loi de Jonscher :

$$\sigma_{ac}(w) = Aw^n \quad (III.12.)$$

2) conductivité à région basse fréquence : indépendante de la fréquence , le transport de charge s'effectue entre états localisés issus du désordre.

Le comportement général suit la loi de Jonscher :

$$\sigma_{ac}(w) = \sigma_{dc} + Aw^n \quad (III. 13)$$

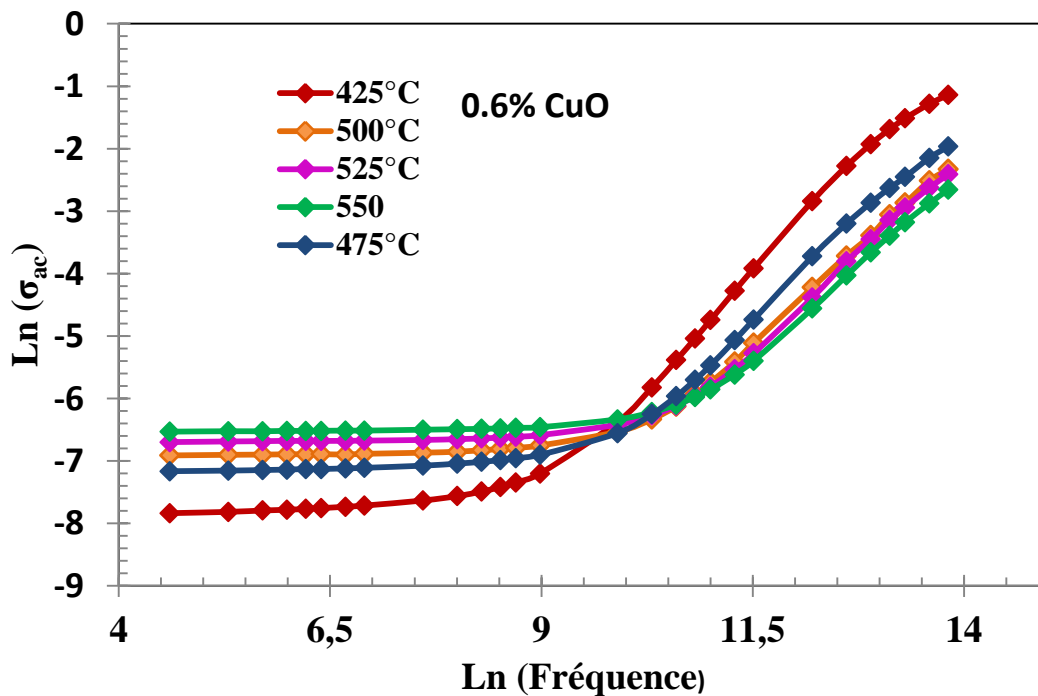


Figure III.43 Variation de logarithme de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures

✓ **Module électrique**

Pour accéder aux phénomènes de relaxation par polarisation ou relaxation interfaciale, il est indispensable de considérer le module électrique complexe $M^*(w)$, qui est défini comme étant l'inverse de la permittivité électrique complexe. Il donne des informations sur la nature de l'échantillon polycristallin (homogène ou hétérogène), qui peut être due à l'effet des grains ou de joints de grain.

Les composantes du module (M^) ont été calculées en utilisant les relations suivantes suivante :*

$$M' = wC_0Z'' \quad (III.14)$$

$$M'' = wC_0Z' \quad (III.15)$$

Où : C_0 est la capacité géométrique de la cellule vide ($C_0 = \epsilon_0 A / e$)

ϵ_0 : la permittivité du vide.

A: la surface de l'électrode

E: l'épaisseur de l'échantillon

La variation de la partie imaginaire du module électrique (M'') de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures est représentée sur la figure III.44.

La courbe montre que le maximum de module (M''_{max}) augmente avec l'augmentation de la température et se déplace vers des fréquences plus élevées, ce comportement suggère que le temps de relaxation est thermiquement activé. La région où les fréquences sont inférieures à celle qui correspond au pic maximum M_{max} , c'est-à-dire f_{max} représente l'intervalle où les porteurs de charges sont mobiles sur de longues distances [32]. Pour des fréquences supérieures à f_{max} , les porteurs de charge sont piégés dans des puits de potentiel et sont mobiles sur de courtes distances. Comme la synthèse est réalisée à température légèrement élevée 1100°C. Une légère perte d'oxygène peut se produire et peut être exprimée par la notation de Kroger-Vink [33].

La formation de lacunes d'oxygène facilite la formation des dipôles

Dans notre travail CuO est un donneur et peut remplacer K et Na évaporée.

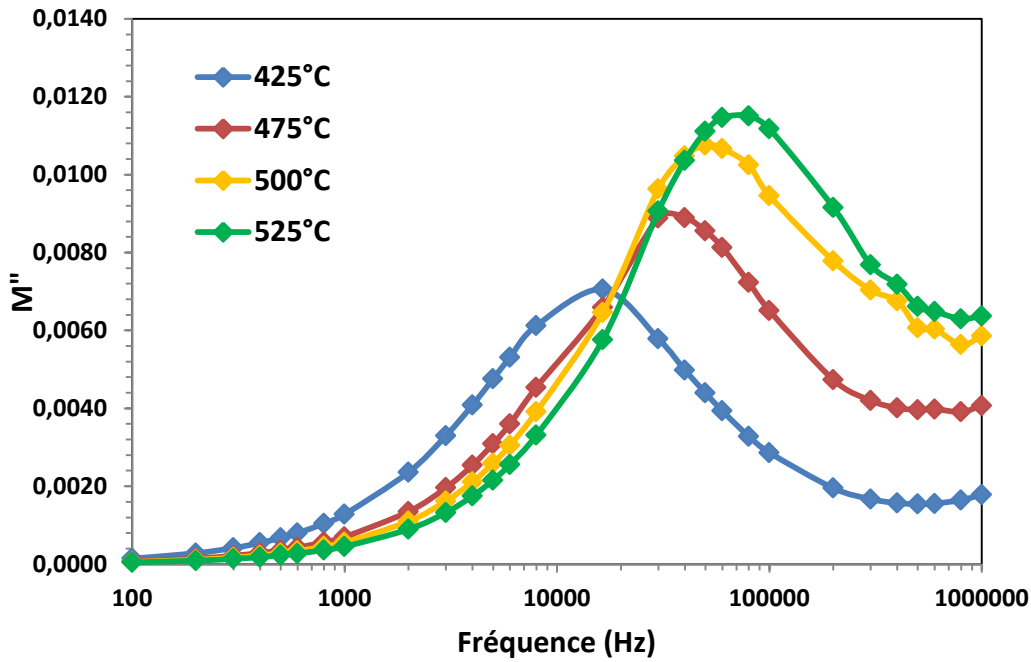
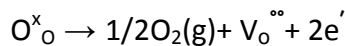


Figure III. 44 Variation de la partie imaginaire de module (M'') de NKNLST 0.6% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures

La figure III.45, montre la variation de du temps de relaxation avec l'inverse de la température absolue. ($10^3/T$).

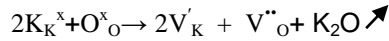
Les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour les deux compositions NKNLST-0.6% CuO et NKNLST-1% CuO, sont 0.87et 0.96 respectivement, ceci indique que la conductivité dans ce matériau est due à la formation de lacunes d'oxygènes.

Dans les matériaux ferroélectriques de type pérovskite, les lacunes d'oxygène sont considérés comme charges d'espace particulièrement dans la plupart des niobates, titanates et des tantalates. L'ionisation des lacunes d'oxygène crée la conduction des électrons, ce processus est défini par la notation de Kroger-Vink comme suit:



Un excès d'électrons et de lacunes d'oxygène sont formés à partir de la réaction de réduction ci-dessus. L'évaporation de sodium et de potassium à haute température, conduit à la formation de lacunes d'oxygène qui est noté par la relation Kroger-Vink:





Ces électrons, ions et lacunes d'oxygène sont thermiquement activés, ce qui augmente la conduction.

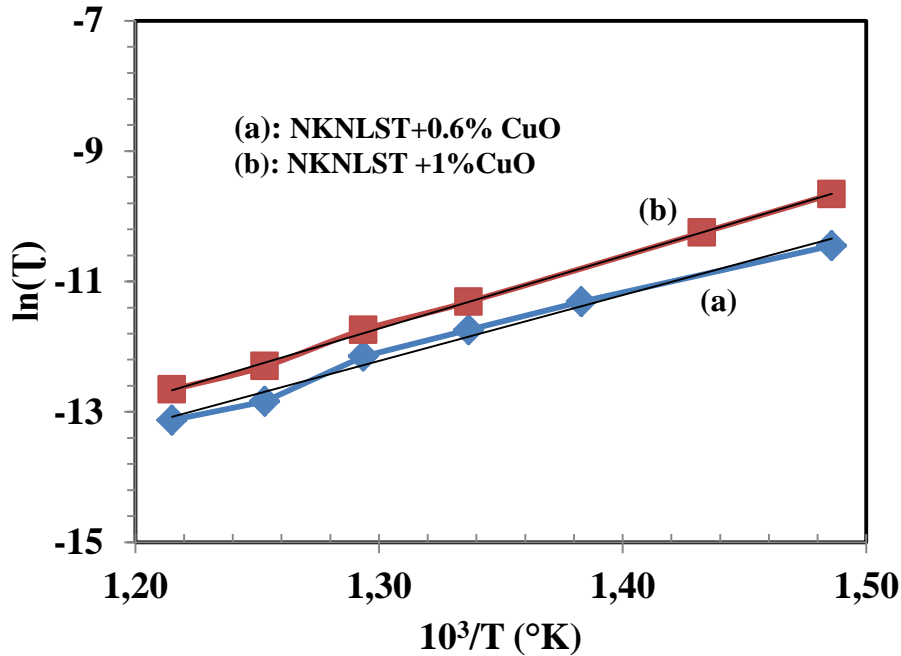


Figure III.45 Diagramme d'Arrhenius de temps de relaxation en fonction de $1000/T$

III.3.3.b. Etude des céramiques NKNLST+0.25% CuO +y%Mn₂O₃

Les diagrammes RX de la figure III. 46, montrent la présence d'une phase morphotropique pour l'échantillon sans ajout de Mn₂O₃, et les autres échantillons de structure orthorhombique. On observe aussi l'augmentation de l'intensité des pics avec la teneur en Mn₂O₃, ce qui atteste leurs bonnes cristallisation malgré la température de frittage qui est basse (950°C).

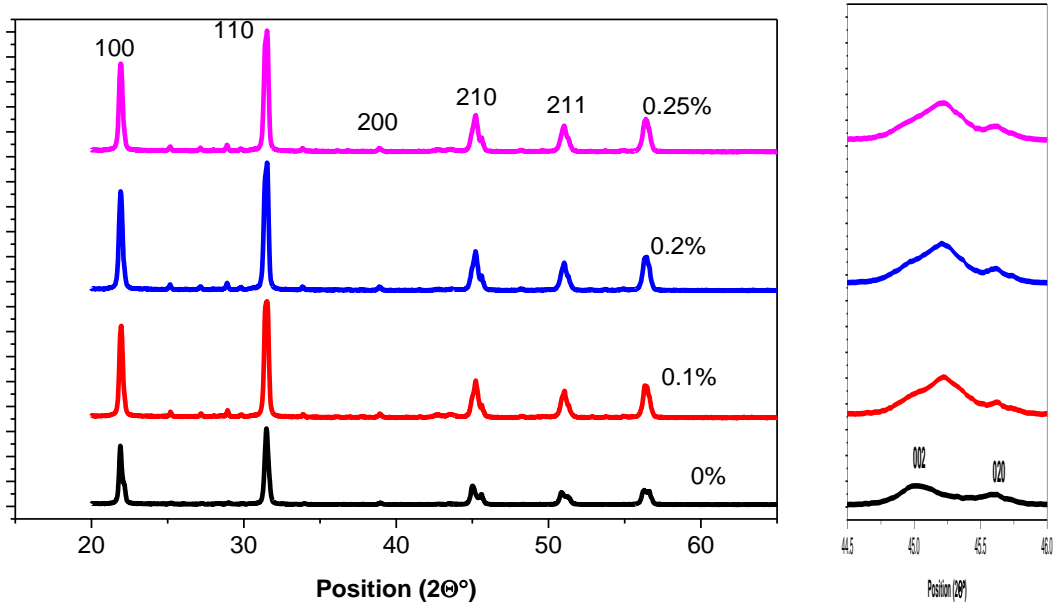


Figure III.46: Diagramme diffraction de rayons X des céramiques NKNLST-0.2% CuO+y% Mn₂O₃. a)- dans les angles 20 et 65 b)- entre 45 et 46

L'observation au MEB de ces échantillons est donnée par la figure III.47, ces micrographies montrent que les céramiques avec ajout de 0.2 et 0.25% Mn₂O₃ sont bien densifiées. On constate que la taille des grains augmente avec la teneur en Mn₂O₃, ce qui justifie leurs bonnes densifications.

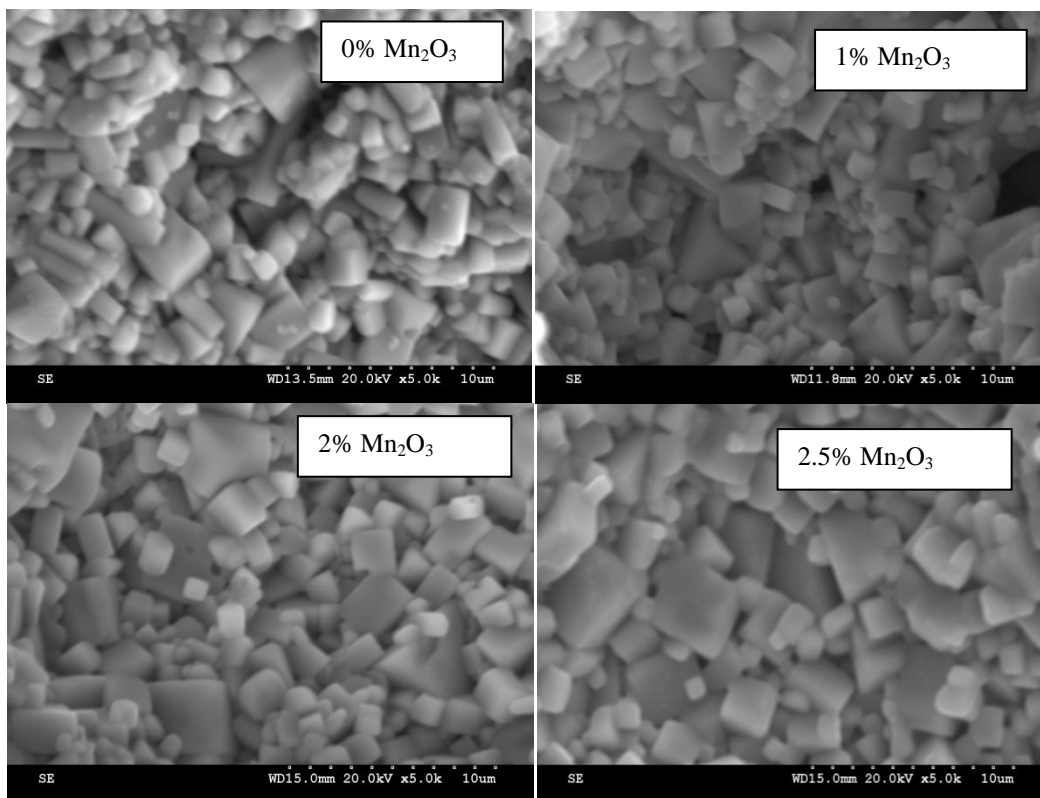
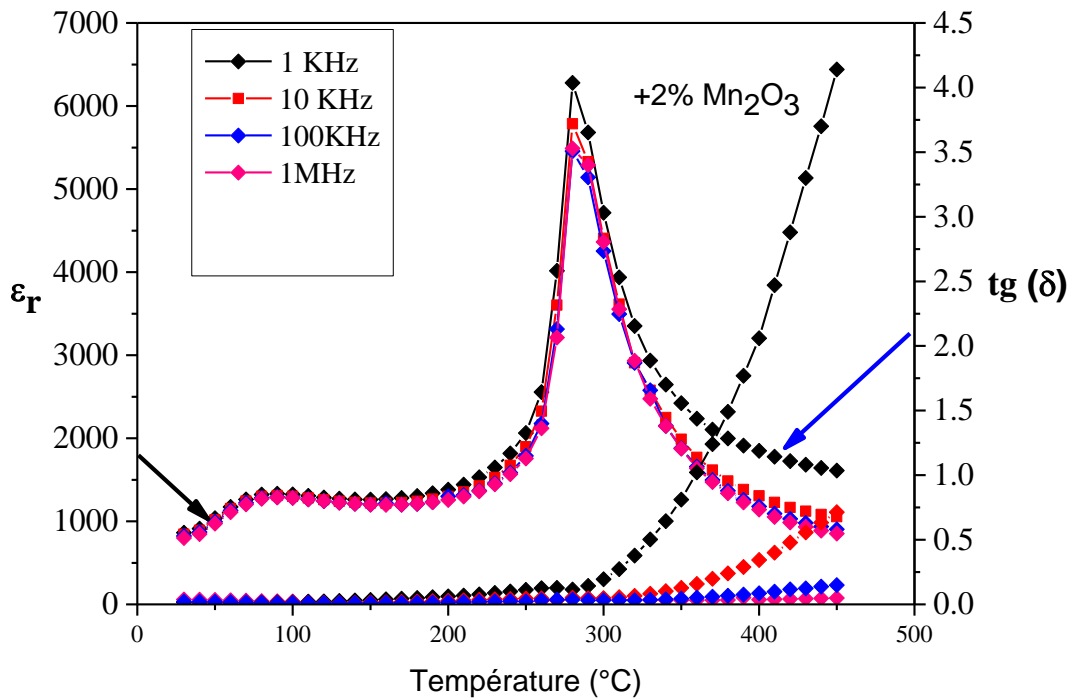
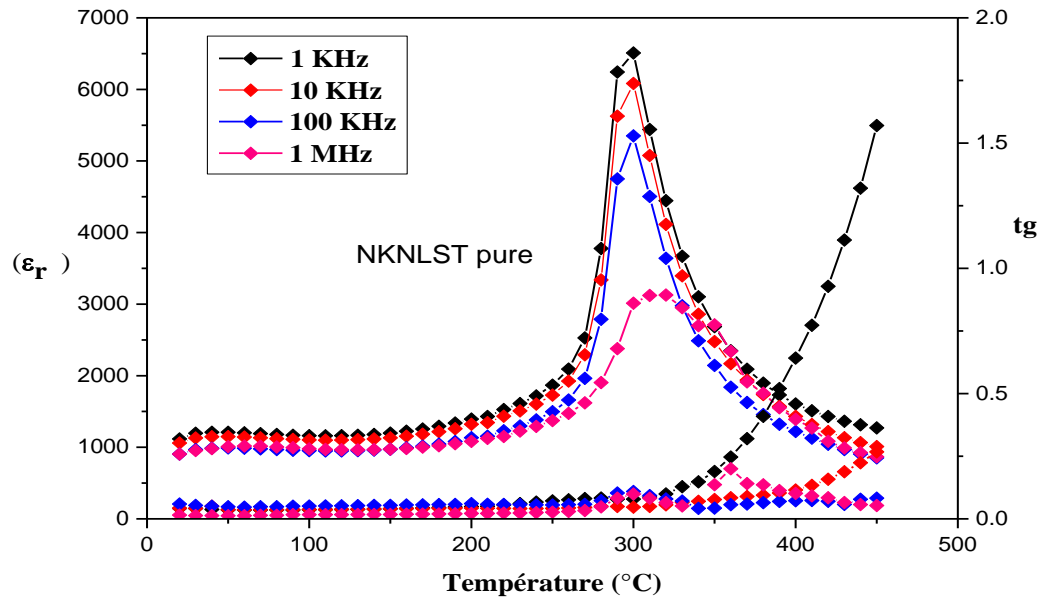


Figure III.47 Micrographies MEB des céramiques NKNLST- 0.2% CuO+Y%Mn₂O₃

L'évolution des propriétés diélectriques des compositions NKNLST- 0.2% CuO-y% Mn₂O₃ est représentée sur la figure III.48. Elle révèle l'augmentation de la température de dépolarisation et la diminution la température de Curie avec l'ajout simultané de CuO et Mn₂O₃.

Malgré la température de frittage qui est basse (950°C), les propriétés diélectriques ne sont pas dégradées (elles sont meilleures que celles obtenues pour NKNLST pure).



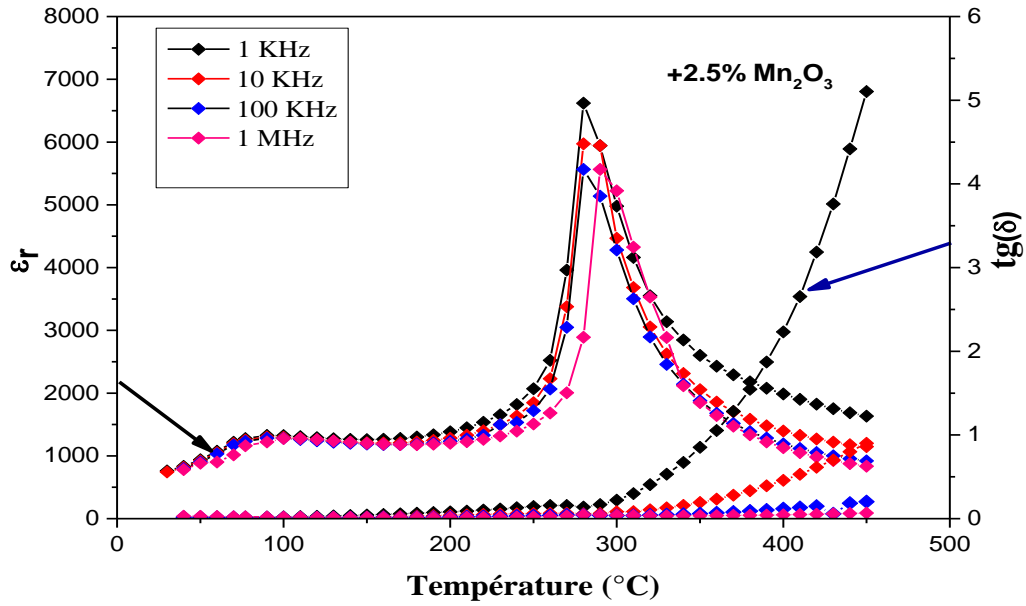


Figure III.48: Évolution des propriétés diélectriques des céramiques NKLNST-0.2% CuO+y% Mn₂O₃

D'après la figure III.49, les valeurs du champ coercitif et de la polarisation rémanente diminuent avec l'augmentation du taux de Mn₂O₃ ajouté. Ce qui est en bon accord avec des résultats déjà obtenu sur des céramiques KNN-xMn. Ces résultats peuvent être attribués au fait que les ions Mn³⁺ (0.64 Å) occupe le site B à cause de son rayon ionique qui est proche de celui de Nb⁵⁺ (0.69 Å), ce qui cause la déformation du réseau cristallin [14].

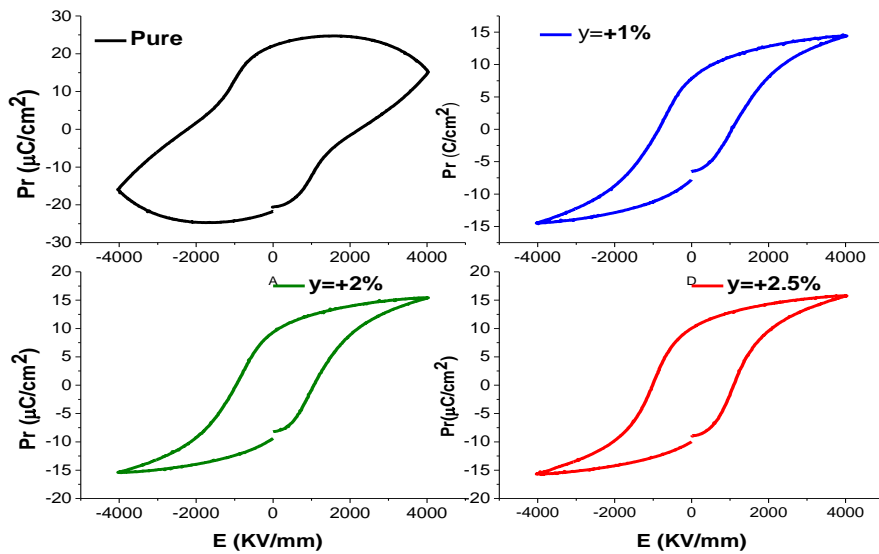


Figure III.49: Cycles d'hystérésis des compositions NKLNST-0.2% CuO+y% Mn₂O₃

Conclusion

Dans cette partie de thèse, nous avons élaboré des céramiques NKLNT et nous avons étudié les effets des différentes conditions de synthèse.

Les principaux résultats obtenus :

- ✓ Le frittage dans un lit de poudre, nous a permis d'obtenir d'excellentes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.
- ✓ L'augmentation du temps de frittage nous a permis d'améliorer les propriétés piézoélectriques de notre matériau.
- ✓ Avec le pressage isostatique nous avons pu avoir de très bonnes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques.

Dans le but d'abaisser la température de frittage du matériau NKNLST, nous avons étudié l'influence de CuO seul et combiné avec Mn₂O₃. Les résultats obtenus ont montrés que l'ajout de 1% CuO nous permet d'abaisser la température de frittage de 1120 à 950°C, tout en conservant ses propriétés finales.

References bibliographiques

- [1] N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki, T. Takei and N. Kinomura, Preparation of KNbO₃ by hydrothermal reaction, Mater. Res. Bull. 42, (2007) 1856-1962.
- [2] Y.C. Sheng, W. Walter, Y.D. Juang, J.T. Liaw, Ferroelectrics 287, 23 (2003)
J Mater Sci: Mater Electron (2011) 1783-1787.
- [3] K. Lily, K. Kumari, K. Prasad and R. N. P. Choudhary, Impedance Spectroscopy of (Na_{0.5}Bi_{0.5})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ Lead-Free Ceramic, J. Alloys Compd. 453, (2008) 325-331..
- [4] K. S. Cole and R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics - I Alternating Current Characteristics, J. Chem. Phys. 9 (1941)341-352.
- [5] A. K. Jonscher, The universal dielectric response, Nature 267(1977) 673-379.
- [6] S. R. Elliot, Temperature dependence of a.c. conductivity of chalcogenide glasses, Philos. Mag. B 37, (1978) 553-560.
- [7] S. Sen, R. N. P. Choudhary and P. Pramanik, Structural and electrical properties of Ca²⁺-modified PZT electroceramics, Physica B 387 (2007) 56-62.
- [8] R. Salam, Trapping parameters of electronic defect states in indium tin oxide from ac conductivity Phys. Status Solidi A 117 (1990) 535-540.

- [9]G. D. Sharma, M. Roy and M. S. Roy, Mater. Sci. Eng. B 104, 15 (2003).
- [10]K. Lily, K. Kumari, K. Prasad and K. L. Yadav, Dielectric and impedance study of lead-free ceramic: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{ZrO}_3$ J. Mater. Sci. 42, (2007) 6252-6257.
- [11]E. Abd El-Wahabb, Electrical and optical properties of $\text{Sb}_{31}\text{Se}_{36}\text{Ag}_{33}$, Vacuum 57 (2000) 339-349.
- [12] Y .Wang, D.Damjanovic, N .Klein, N Setter. High temperature instability of Li- and Ta-modified $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ piezoceramics [J]. J Am Ceram Soc, 91(2008) 1962–1970
- [13]H.Cheng, et al/ Effects of dwell time during sintering on electrical properties of $0.98(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02\text{LaFeO}_3$ ceramics Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 23(2013) 2984-2988.
- [14] C Y .Chen, Y .Hu, LIN H L. A novel low temperature sintering process for PMnN-PZT ceramics, J. Mater Chem Phys, 99 (2006) 26-29.
- [16]P. Zhao et al. Enhanced dielectric and piezoelectric properties in LiTaO_3 -doped lead-free $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ ceramics by optimizing sintering temperature/ ScriptaMaterialia,58 (2008) 429-432.
- [17]Y.J. Gu, J.L. Huang, Q. Li, D.M. Sun, H. Xu, “Low-temperature firing and microwave dielectric properties of $16\text{CaO}-9\text{Li}_2\text{O}-12\text{Sm}_2\text{O}_3-63\text{TiO}_2$ ceramics with V_2O_5 addition, J. Eur. Ceram. Soc.,28 [16] (2008) 3149-3153.
- [18]Q. Zeng, W. Li, J.L. Shi, X.L. Dong, J.K. Guo, Influence of V_2O_5 additions to $5\text{Li}_2\text{O}-1\text{Nb}_2\text{O}_5-5\text{TiO}_2$ ceramics on sintering temperature and microwave dielectric properties, J. Am. Ceram. Soc.,90 [7] (2007) 2262–2265.
- [19] B. Shao, J.Hao, Q. Kong, K. J.Zhu, Y. Cao, Li. . Hong., Effect of CuO on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.4425}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.0375}) (\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.06}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3$ ceramics, Journal of Alloys and compounds 515 (2012) 128-133..
- [20]Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Solid State Commun. 129(2004) 279-284.
- [21]Y.Zhao, Y.Zhao, R.Huang, R.Liu, H.Zhou, Effect of sintering temperature on microstructure and electric properties of $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) \text{NbO}_3-0.05\text{Li}(\text{Nb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ with copper oxide sintering aid, J. Am. Ceram. Soc.94 (2011) 656-659.
- [22]J.-J. Zhou et al./ The phase structure and electric properties of low-temperature sintered $(\text{K, Na})\text{NbO}_3$ -based piezoceramics modified by CuO Ceramics International 40(2014)2927–2931
- [23] V. Shvantsman, W.Kleemann, J.Dec, Z.K.Xu, S.G, Lu, Diffuse phase transition $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics an intermediate state between ferroelectric and relaxor behavior, Journal of Applied Physics 99 (2006).

- [24] Y.F. Chang and al, Dielectric and piezoelectric properties of alkaline- earth titanate doped ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 ceramics, *Mater. Lett.* 61 (2007) 785-789.
- [25] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, R. Maeda, Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1693-1697.
- [26] N.M. Hagh, K. Kerman, B. Jadidian, A. Safari, Dielectric and piezo- electric properties of Cu_2O -doped alkali niobates, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2325-2332.
- [27] H.Y Park, J.Y. Choi, M.K. Choi, K.H. Cho, S. Nahm, H.G. Lee, H.W. Kang, Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 2374–2377.
- [28] R. Zuo, C. Ye, X. Fang, Processing and piezoelectric properties of ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-3x/2}$ lead-free ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 914–917.
- [29] K. Lily, K. Kumari, R. N. P. Prasad, and Choudhary, Impedance spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ lead free ceramic *J. Alloys Compd.* 453, (2008) 325-331.
- [30] B. Behera, P. Nayak, and R. N. P. Choudhary, “Structural and impedance properties of $\text{KBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ ceramics *Mat. Res. Bull.* 43 (2008) 401-410.
- [31] Balgovind Tiwari and R. N. P. Choudhary, *J. of Phy. and Chem. of solids* 69 (2008) 2852–2857.
- [32] F. A. Kroger and H. Vink, *J. Solid State Phys.* 3, 307 (1956).

Chapitre IV

Etude des céramiques synthétisées par combustion

IV.1. Introduction

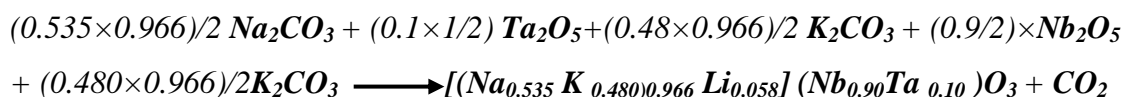
Ce chapitre décrit tout d'abord la méthode de synthèse de poudre par voie combustion, choisie comme seconde méthode dans ce travail de thèse. Des analyses thermiques et structurales ont permis de déterminer précisément la température de calcination et de contrôler la synthèse de la phase NKLNT.

L'objectif principal de ce chapitre est de produire des céramiques NKLNT avec une phase unique et d'étudier l'influence de la température de frittage sur la microstructure, la densification, les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ce matériau céramique

IV. 2 Synthèse et caractérisation des poudres

IV.2.1. Protocole d'élaboration

Les céramiques de composition $[(Na_{0.535} K_{0.480})_{0.966} Li_{0.058}] (Nb_{0.90}Ta_{0.10}) O_3$ ont été préparées par voie combustion à partir des proportions stœchiométriques des oxydes (Ta_2O_5 et Nb_2O_5) et des carbonates (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 et K_2CO_3), selon la réaction chimique suivante :



L'origine et la pureté des précurseurs sont indiquées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Caractéristiques des matières premières.

Le nom du composé	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Pentoxyde de tantale	Ta ₂ O ₅	441.89	99.99
Pentoxyde de niobium	Nb ₂ O ₅	265.81	99.5
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	138.2	99
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105.98	99.8
Carbonate de lithium	Li ₂ CO ₃	73.88	98
Glycine	C ₂ H ₅ NO ₂	75.07	99

Le mélangeage-broyage des poudres des précurseurs est réalisé par attrition pendant deux heures dans un milieu alcoolique (isopropanol). Le mélange est ensuite séché dans l'étuve à 100°C pendant 12 heures. Une quantité calculée de glycine est ajoutée manuellement dans un mortier en agate à la poudre de sorte que le rapport molaire glycine /poudre NKLNT soit égale à un demi, puis la poudre obtenue est calcinée. Les chamottes obtenues sont broyées à l'aide d'un mortier en agate. Les différentes étapes de synthèse des poudres sont représentées sur la figure IV.1.

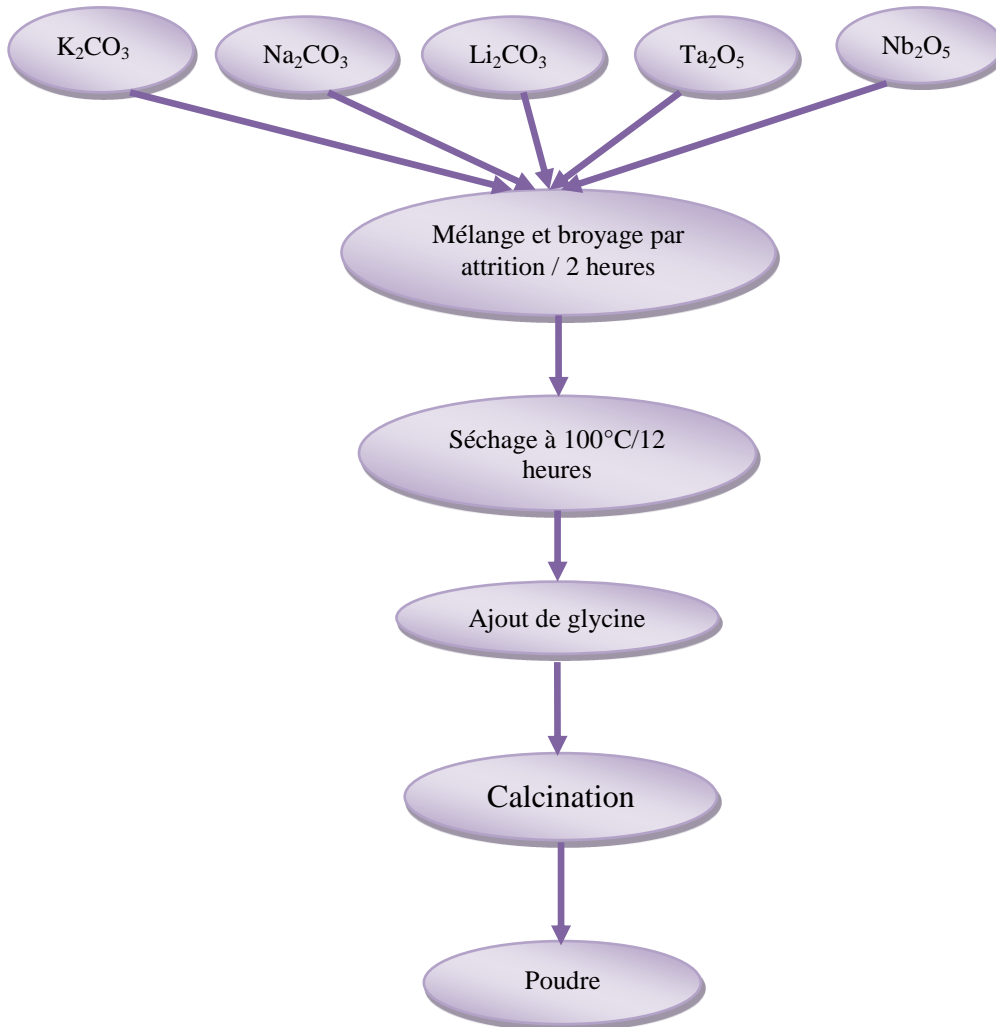


Figure IV.1 : Schéma représentatif de l'élaboration de la poudre NKLNT par voie Combustion

IV.2 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

La figure IV.2, rassemble Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées à différentes températures :

Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes et leur évolution avec la température. Ils montrent une cristallisation complète pour les deux températures 700 et 800°C.

A partir de cette figure, on remarque aussi que les pics de diffraction des rayons X de la poudre calcinée à 800 °C sont plus intenses que ceux de la poudre calcinée à 700 °C. Cela confirme une meilleure cristallisation.

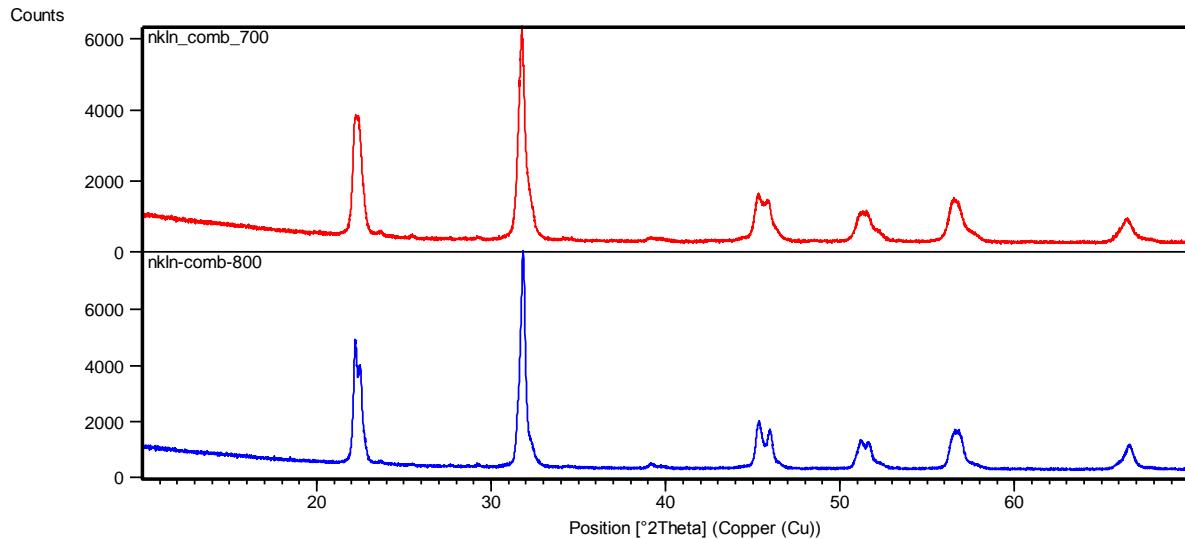


Figure IV.2: *Évolution des diagrammes de RX de la poudre calcinée en fonction de la température de chamottage*

IV.2.3. Caractérisation morphologique des poudres

La figure IV.3, présente les micrographies MEB de la poudre NKLNT calcinée à 700 et 800°C pendant 2 heures.

Cette figure montre que, La poudre est constituée d'agglomérats de petits grains de forme cubique. La taille approximative de ces grains est de l'ordre nanométrique

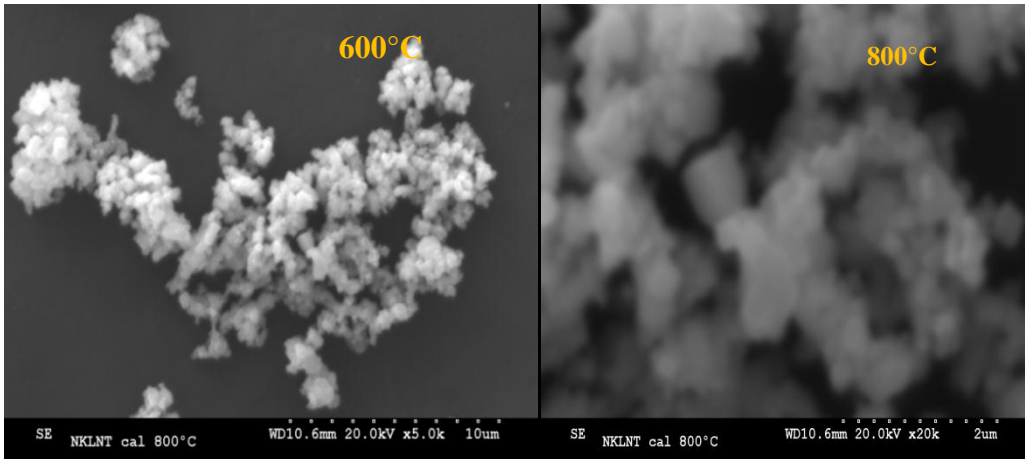


Figure IV.3: Micrographie MEB de la poudre NKLNT calcinée à 800°C

D'après ces données, la température de calcination peut être fixée à 750°C mais pour s'assurer de la décarbonatation et la réactivité totales des précurseurs on fixe cette température à 800°C et le temps de palier à 2 heures. Les vitesses de chauffe est fixée à 5°C/min (Figure IV.4).

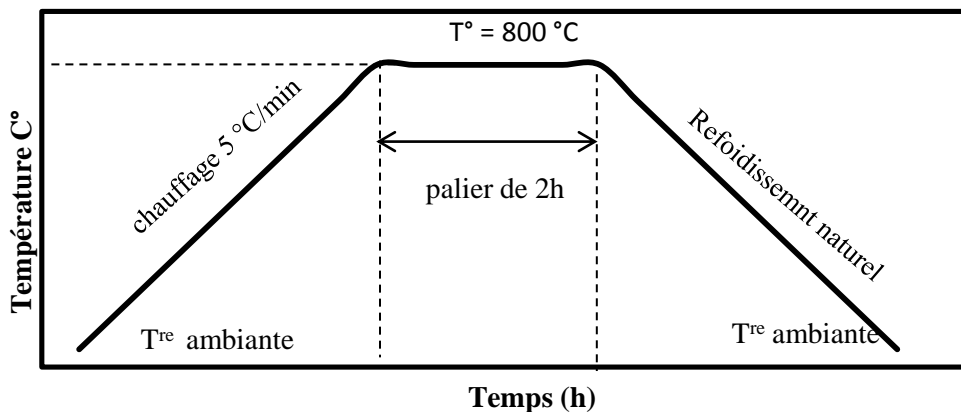


Figure IV.4: Cycle thermique de calcination des poudres

IV. 3. Élaboration des céramiques

Les poudres ont préalablement été mélangées à un liant d'alcool polyvinylique (APV) afin d'améliorer l'étape de compaction et la tenue mécanique de la pastille crue.

Après séchage, les poudres liées ont été broyées manuellement en mortier d'agate. Les poudres ont ensuite été compactées par pressage uniaxial dans une matrice cylindrique ($\Phi = 13\text{mm}$) sous une pression d'environ 30 KN. Les pastilles ainsi préparées ont un diamètre de 13mm et une épaisseur de 2 mm environ.

IV.4. Effet de la température de frittage

IV.4.1. Structure et microstructure

La figure IV.5, rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques frittées à 1090, 1100, 1110 et 1120 °C pendant deux heures. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes à différentes températures de frittage

Ces diagrammes montrent l'existence de la phase morphotropique (orthorhombique et tétragonale) pour tous les échantillons..

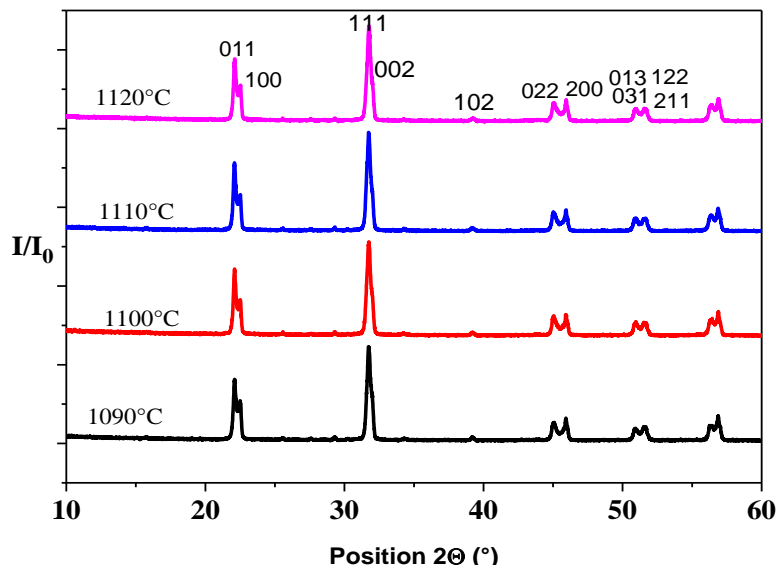


Figure IV.5: Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques frittées à différentes températures

La figure IV.6 montre les micrographies des échantillons frittés à 1090, 1100, 1110 et 1120°C pendant 2 heures.

Les microstructures montrent des céramiques bien densifiées. Elles sont en bon accord avec les valeurs de densités relatives obtenues par poussée d'Archimède. Elles mettent en évidence une porosité intergranulaire très faible, ceci peut être dû à la taille et à la forme géométrique différente des grains. On observe la présence de petits grains qui s'insèrent correctement entre des gros grains réduisant ainsi la porosité.

La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Elle est inférieure à 4µm pour l'échantillon fritté à 1090 °C. Par contre, pour l'échantillon fritté à 1120 °C, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 5 µm. Cette

augmentation de la température a engendré une augmentation de la densité relative des céramiques frittées.

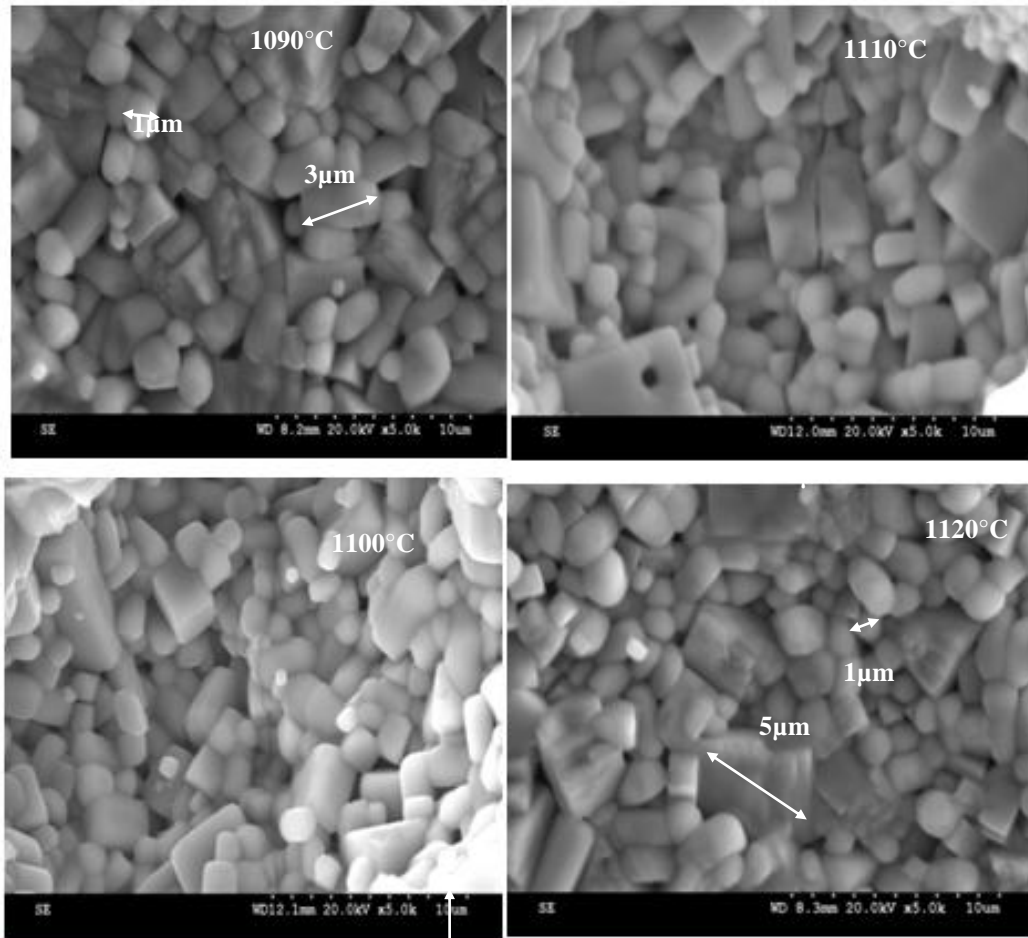


Figure IV.6: Évolution de la microstructure des céramiques de NKLNT en fonction de la température : (a) 1090°C, (b) 1100°C, (c) 1110°C et (d) 1120°C pour 2 heures de frittage

IV.4.2. Densification

Les densités relatives (la densité théorique de NKLNT pur est de 4.65g/cm^3) des échantillons après frittage ont été mesurées, par la méthode de poussée d'ARCHIMED. Elles sont reportées dans le tableau IV.2.

Les densités obtenues des céramiques frittées sont supérieures à 90% ; elle est de 93% pour l'échantillon traité à 1090°C et de 98% pour l'échantillon fritté à 1110°C. , On peut supposer que la température optimale de frittage est 1110 °C. Ces mesures confirment les résultats des observations microscopiques.

Tableau IV.2 : Évolution du taux de densification en fonction de la température de frittage

Température de frittage (°C)	Densité par poussée d'Archimède (g/cm ³)	Taux de densification (%)
1090	4.30	93
1100	4.49	97
1110	4.53	98
1120	4.51	97

IV-4 .3. Propriétés diélectriques

Les figures IV.7 présentent l'évolution de la constante diélectrique et les pertes diélectriques respectivement en fonction de la température pour 1kHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les échantillons frittés à 1090, 1100, 1110 et 1120 °C pendant deux heures. Les courbes ci-dessous montrent que l'échantillon garde pratiquement la même allure quelle que soit la température de frittage.

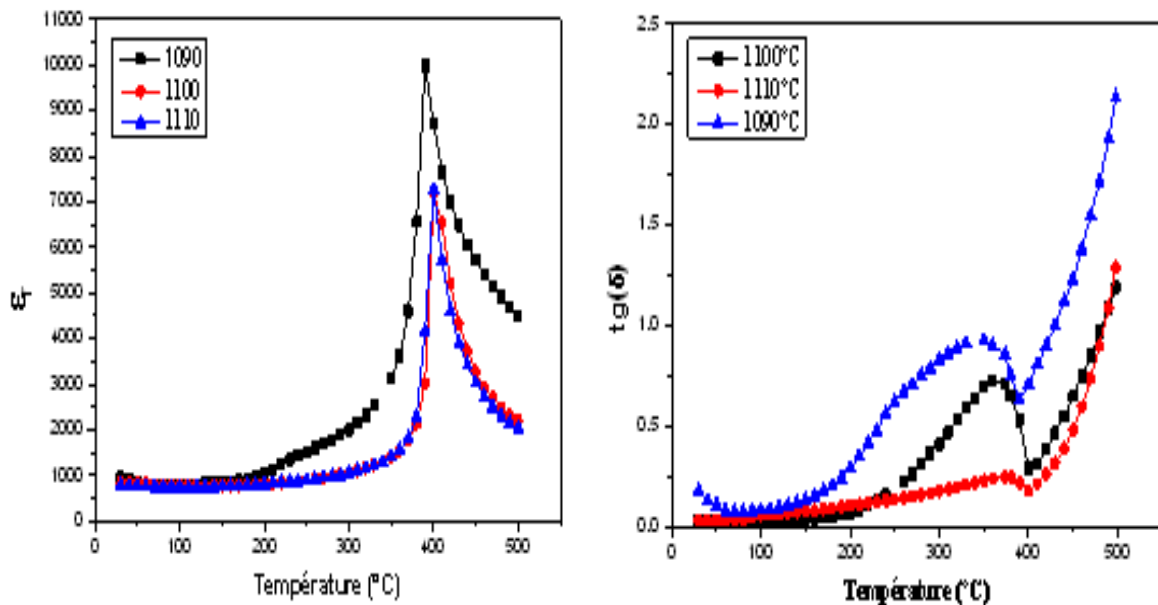


Figure IV.7: Évolution thermique de : a)- la permittivité relative b)- pertes diélectriques en fonction de la température de frittage

La première température de transition est au voisinage de 200°C pour l'échantillon fritté à 1090 °C, elle correspond à la température de dépolarisation (T_d), qui est due à la transition de phase orthorhombique- tétragonale.

Chapitre IV : Etude des céramiques synthétisées par combustion

La seconde transition observée à la température de curie (T_m) vers 380°C, correspond à la transition de phase tétragonale-cubique où la permittivité (ϵ_r) atteint le maximum.

Pour les autres échantillons frittés à des températures 1100,1110 et 1120°C. La température de dépolarisation n'est pas observable, elle se trouve à l'ambiante. Contrairement à la température de Curie, celle-ci croit avec l'augmentation de la température, ce résultat est en bon accord avec la bibliographie [3].

Pour les pertes diélectriques, elles sont faibles à la température ambiante et augmentent rapidement à haute température.

Le tableau IV.3 résume les caractéristiques diélectriques des céramiques obtenues frittées à différentes températures. La céramique frittée à 1110°C pendant deux heures est celle qui donne les meilleurs résultats ; les plus faibles valeurs des pertes diélectriques et la plus importante constante diélectrique, sont obtenues pour cette composition.

Tableau IV.3. : Caractéristiques diélectriques des céramiques des échantillons frittés à différentes températures.

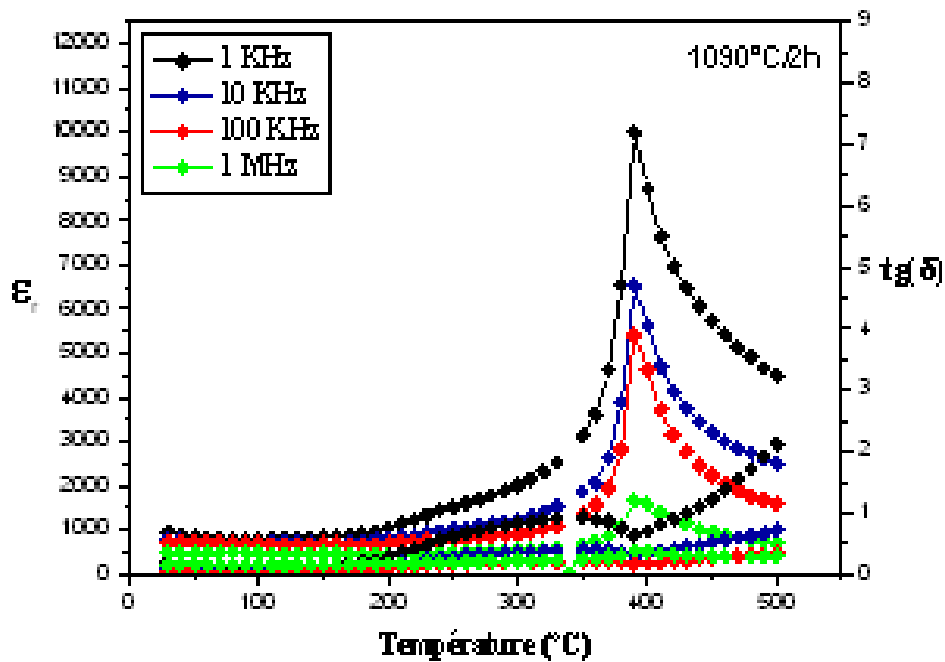
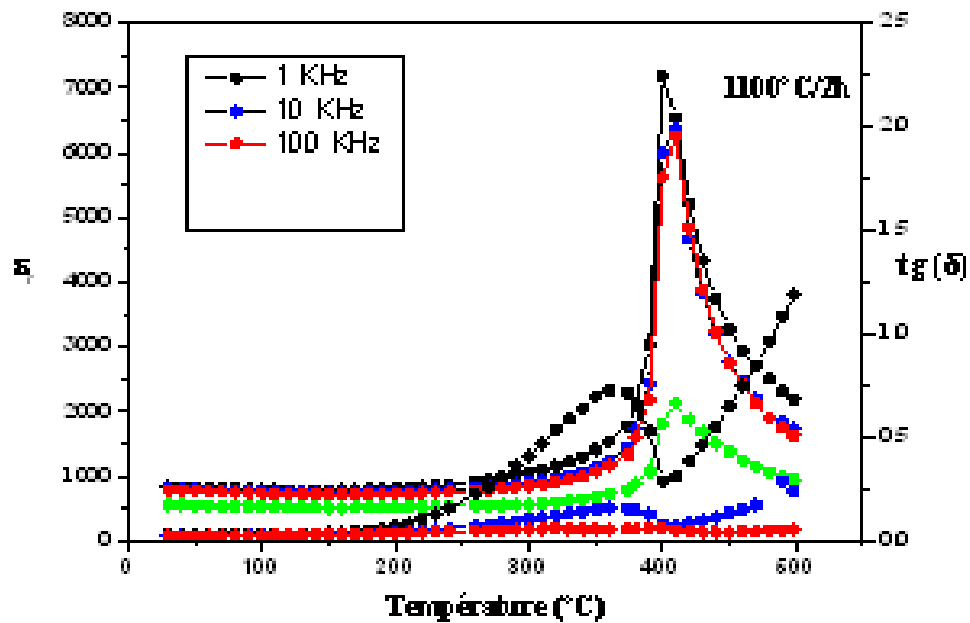
Température de frittage (°C)	Cp (pF)	tg (σ) en (%)
1090	515,734	4,9265
1100	531,473	5,331
1110	581,6	3,216
1120	447,3	10,773

- **Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence**

La figureIV.8, illustre la variation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes

température de frittage (1090,1100, 1110 °C et 1120°C). Ces mesures ont été réalisées à différentes fréquences (1 kHz, 10kHz et 100kHz).

On constate que les courbes $\epsilon = f(T)$ gardent la même allure à différentes températures de frittage, cela veut dire que pour l'ensemble des échantillons, l'augmentation de la fréquence entraîne une diminution de la constante diélectrique et un décalage de T_m vers les basses températures. Ce comportement peut être expliqué par l'existence des différents types de polarisation [5. 6].



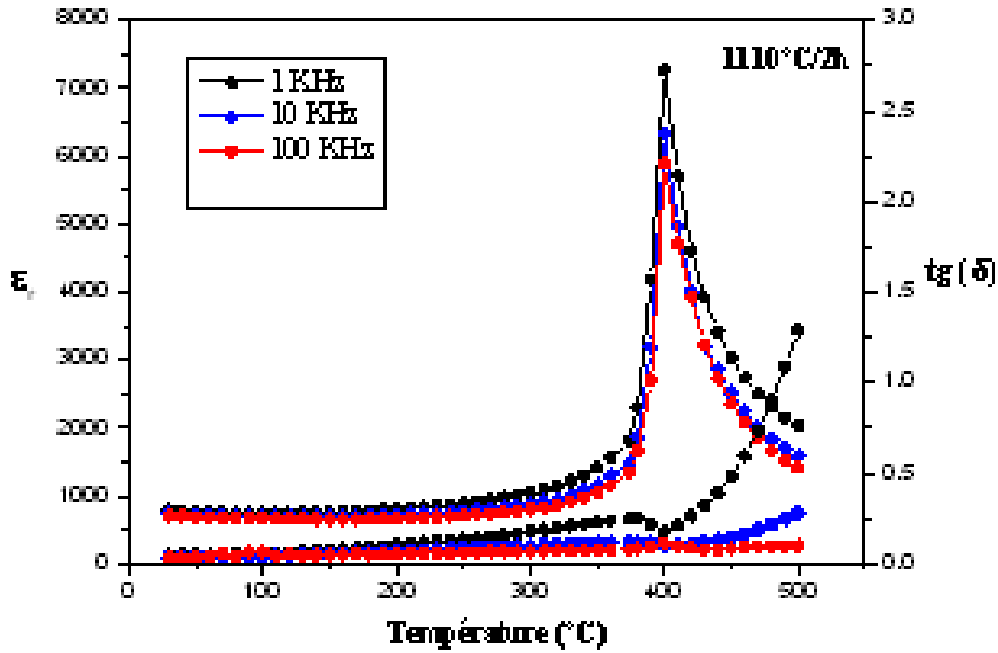


Figure IV.8: Évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence pour les échantillons frittés à différentes températures

Sur ces figures, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente

IV.4.4.Cycles d'hystérésis

La figure IV.9, présente les cycles d'hystérésis des céramiques NKLNT frittées à différentes températures, après leurs polarisations sous une tension de 4 KV à la température ambiante.

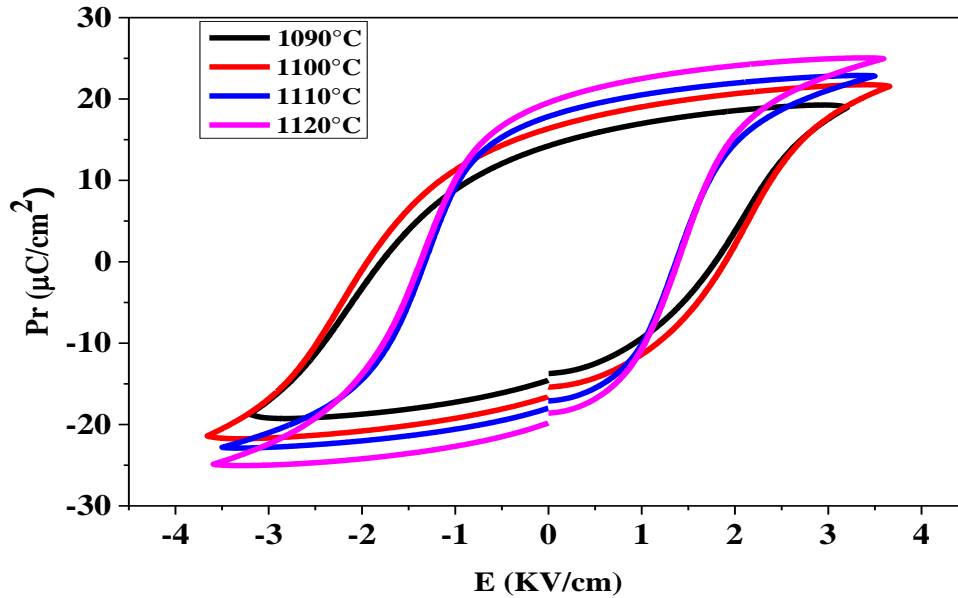


Figure IV.9 : Cycles d'hystérésis de la composition NKLNT frittée à 1090, 1100, 1110 et 1120 °C pendant deux heures.

Toutes les courbes présentent des cycles d'hystérésis saturés, signe d'un caractère ferroélectrique. Cette figure révèle également que la polarisation rémanente (P_r) augmente avec la température de frittage, ce qui peut être dû à l'augmentation de la taille des grains. Les caractéristiques ferroélectriques (polarisation rémanente et champ électrique coercitif) sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Polarisation rémanente P_r et champ électrique coercitif E_c de la composition NKLNT frittée à 1090, 1100, 1110 et 1120°C.

Température de frittage(°C)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (KV/cm)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1090	13.7		
1100	20.6	2.06	27.7
1110	21	1.78	27
1120	22	2.14	25

Les propriétés ferroélectriques obtenues sont intéressantes et sont meilleures que celles déjà portées dans les travaux antérieurs avec la méthode solide [7].

- Effet du champ électrique appliqué sur le cycle d'hystérésis de la composition NKLNT frittée à 1110°C/2h

Les cycles d'hystérésis de la composition NKLNT frittée à 1110 °C/2h sont reportés sur la figure suivante.

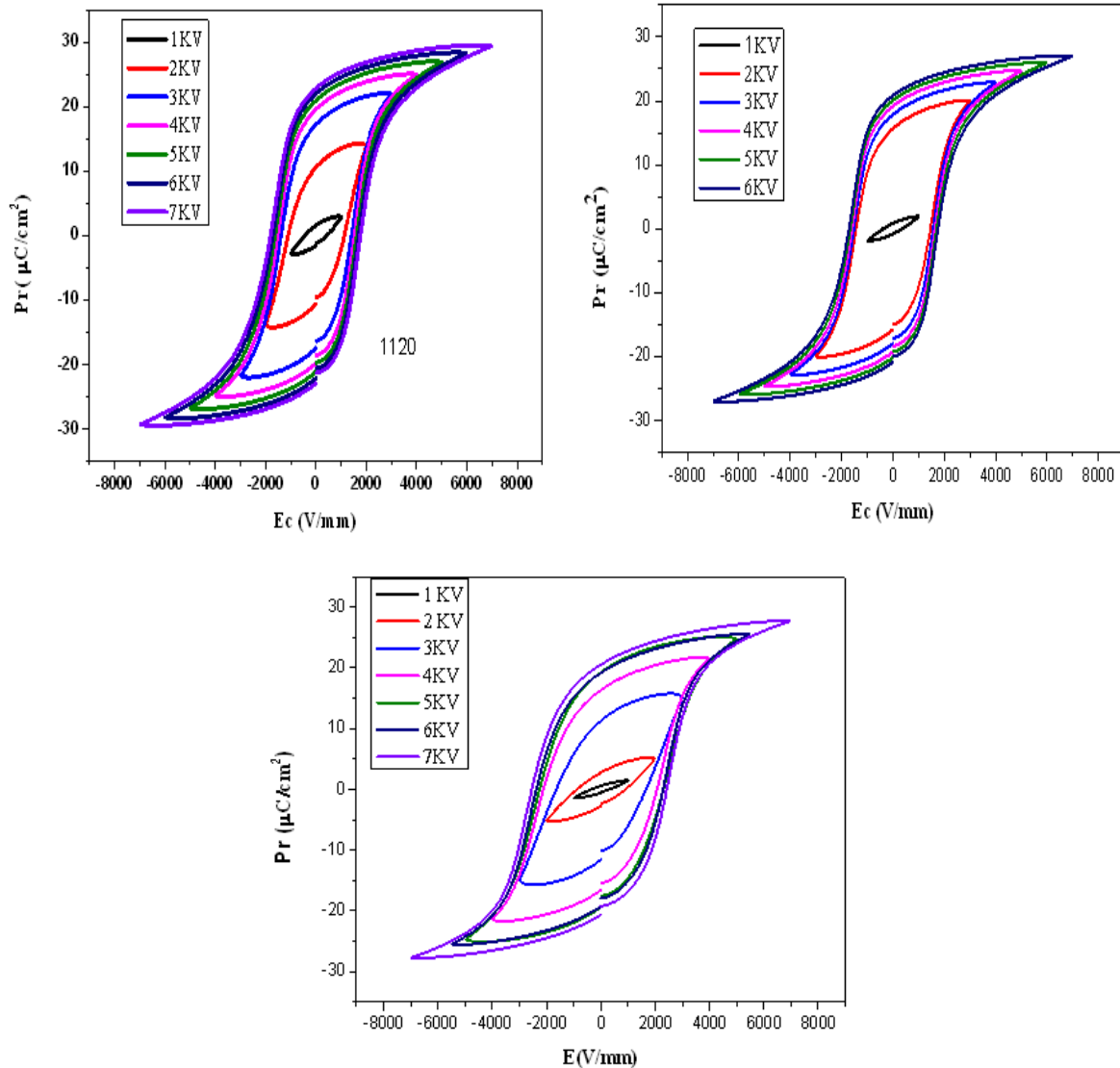


Figure IV.10: Evolution du cycle d'hystérésis de la composition NKLNT (frittée à différentes températures) en fonction du champ électrique appliqué à la température ambiante

Cette figure montre des cycles d'hystérésis saturés qui deviennent plus larges avec l'augmentation du champ électrique appliqué, ce qui justifie une bonne polarisation de la composition pour des hautes tensions.

IV.4.5. Propriétés piézoélectriques

Après 24 heures de l'opération de polarisation des échantillons, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance et piézomètre respectivement.

IV.4.5.a. Évolution de K_p et d_{33} en fonction de la température de frittage

La figure IV.11, montre l'évolution du facteur de couplage K_p et de la constante piézoélectrique d_{33} des échantillons en fonction de la température de frittage. On constate que ces coefficients croient progressivement avec la croissance de la température de frittage, jusqu'à atteindre un maximum de $K_p = 48.7\%$ et $d_{33} = 172$ pC/N pour l'échantillon fritté à la température de frittage 1110°C. Cette augmentation de K_p est due à l'augmentation des mouvements des parois de domaines ferroélectriques qui favorisent l'alignement des dipôles dans la direction du champ électrique appliqué pendant la polarisation [8, 9]. Au-delà de cette température les propriétés piézoélectriques diminuent, ce qui peut être du à l'évaporation du sodium (Na) et de potassium (K) et la formation de lacunes d'oxygène [10,11], ceci confirme que la température optimale pour le frittage est 1110°C/2h.

Tableau IV.5. Evolution des constantes piézoélectriques d_{33} et K_p en fonction de la température de frittage

Température de frittage (°C)	d_{33} (pC/N)	K_p (%)
1090	90	32.02
1100	147	34.1
1110	172	48.7
1120	130	32.5

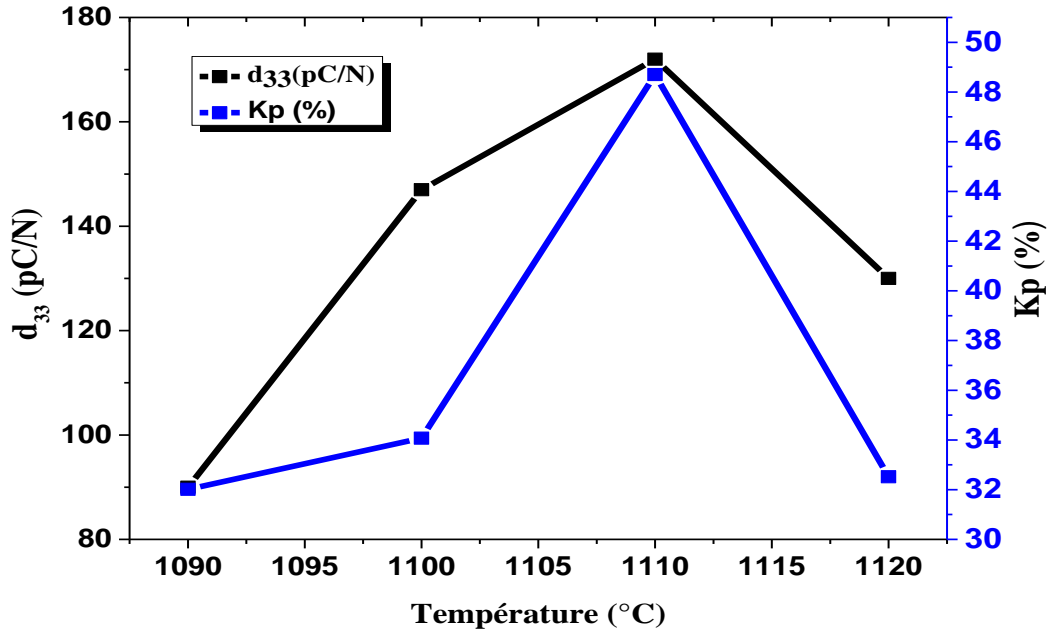


Figure IV.11: Évolution de K_p et d_{33} en fonction de la température de frittage pour la composition NKLNT

IVI.4.5.b. Évolution de Q_m en fonction de la température de frittage

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la température de frittage est illustrée sur la figure IV.12.

Le facteur de qualité mécanique Q_m croît avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint une valeur maximale à 1100°C, puis il diminue.

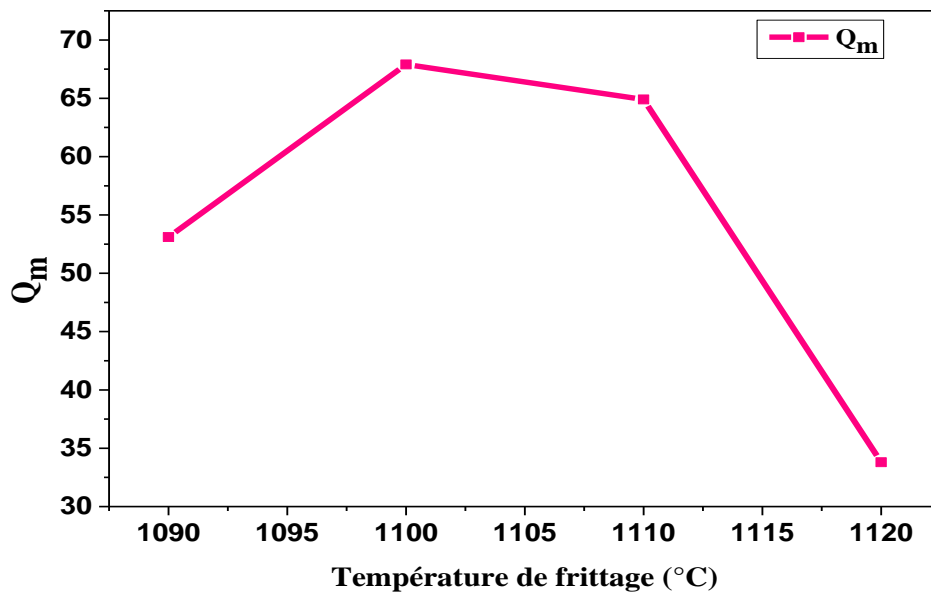


Figure IV.12: Évolution de Q_m en fonction de la température de frittage.

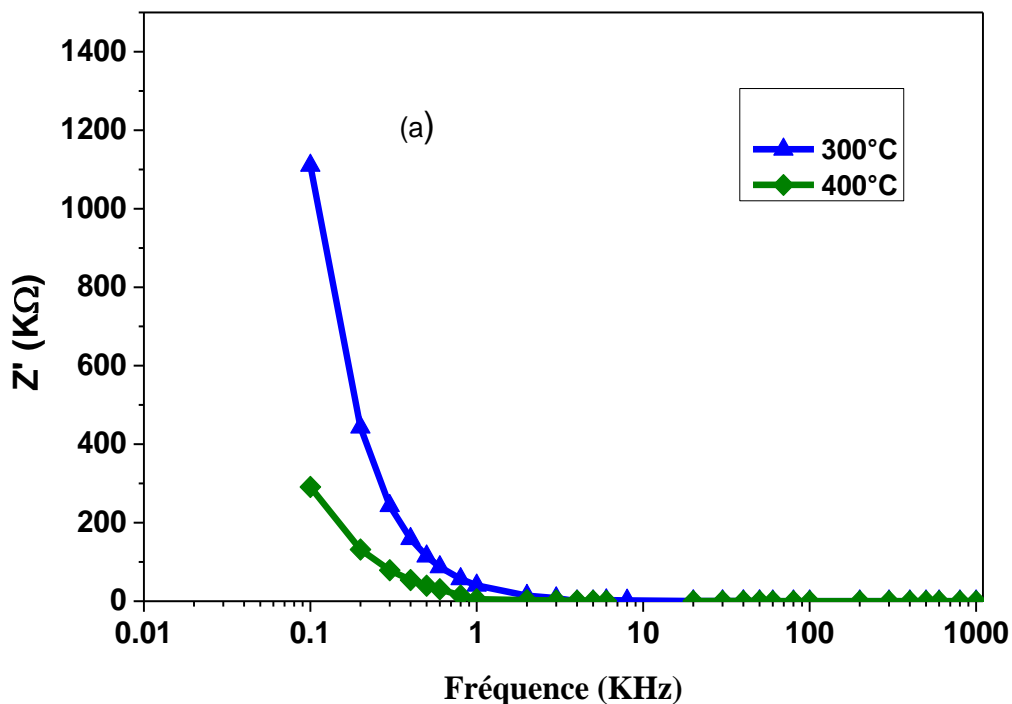
IV.5. Etude des propriétés électriques du matériau fritté à 1110°C pendant deux heures :

Les courbes de Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence et à différentes températures sont représentées sur la figure IV.13.

Les courbes (a) montrent que la partie réelle de l'impédance (Z') diminue en fonction de la fréquence et de la température pour s'annuler à hautes fréquences.

D'après la figure (b), on constate que Z' est dépendant de la température et indépendant de la fréquence jusqu'à une valeur seuil à partir de laquelle, elle diminue pour s'annuler à des grandes fréquences, ce qui est due à la polarisation de charge d'espace [12,13].

A basses fréquences on remarque aussi que (Z') diminue quand la température augmente, ce qui indique que le coefficient de résistance de température de ce matériau est négatif (type NTCR) [14,15].



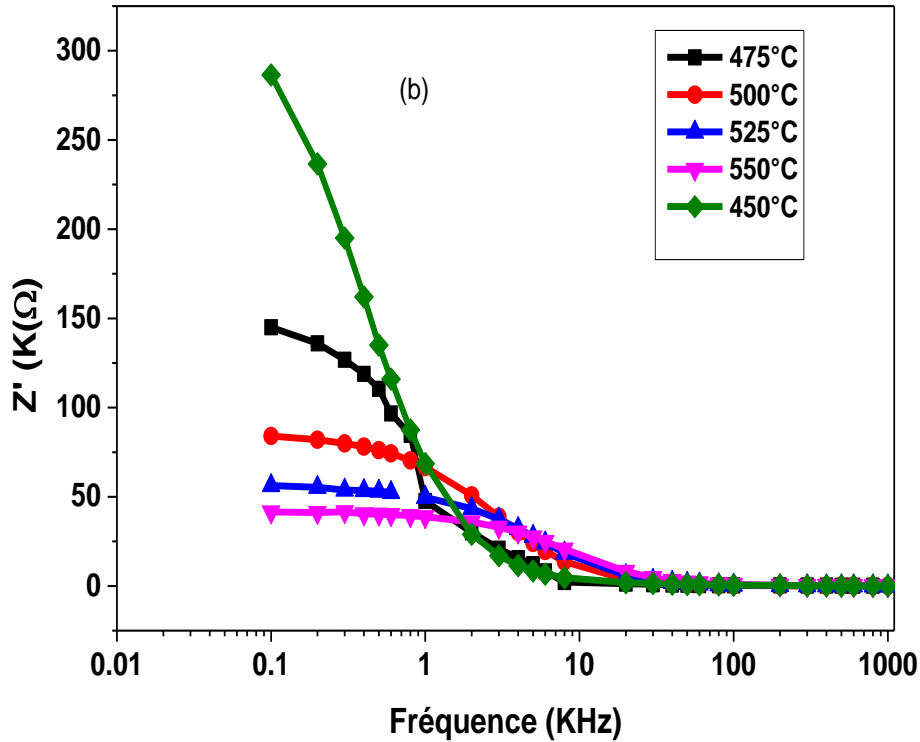


Figure IV.13: Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z') de NKLNT en fonction de la fréquence et à différentes températures

Les courbes de Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence et à différentes températures sont illustrées sur la figure IV.14.

Pour des températures $\leq 400^\circ\text{C}$, Z'' diminue quand la température augmente et converge vers de valeurs constantes, pour des hautes valeurs de fréquences, ce qui est due à l'accumulation de charges d'espaces dans le matériau.

Les courbes (IV.14 -b) montrent que les diagrammes de l'impédance (Z'') présentent des pics maximaux pour des températures $\geq 425^\circ\text{C}$, l'apparition de ces pics est dû au phénomène de relaxation dans le matériau.

On observe aussi que la position des pics se déplace vers des fréquences élevées, avec un élargissement asymétrique en augmentant la température. Cette caractéristique observée est due à un temps de relaxation diffuse qui dépend de la température [16].

En augmentant la température, les pics deviennent de plus en plus aplatis et plus larges, ceci traduit une relaxation plus importante à hautes températures.

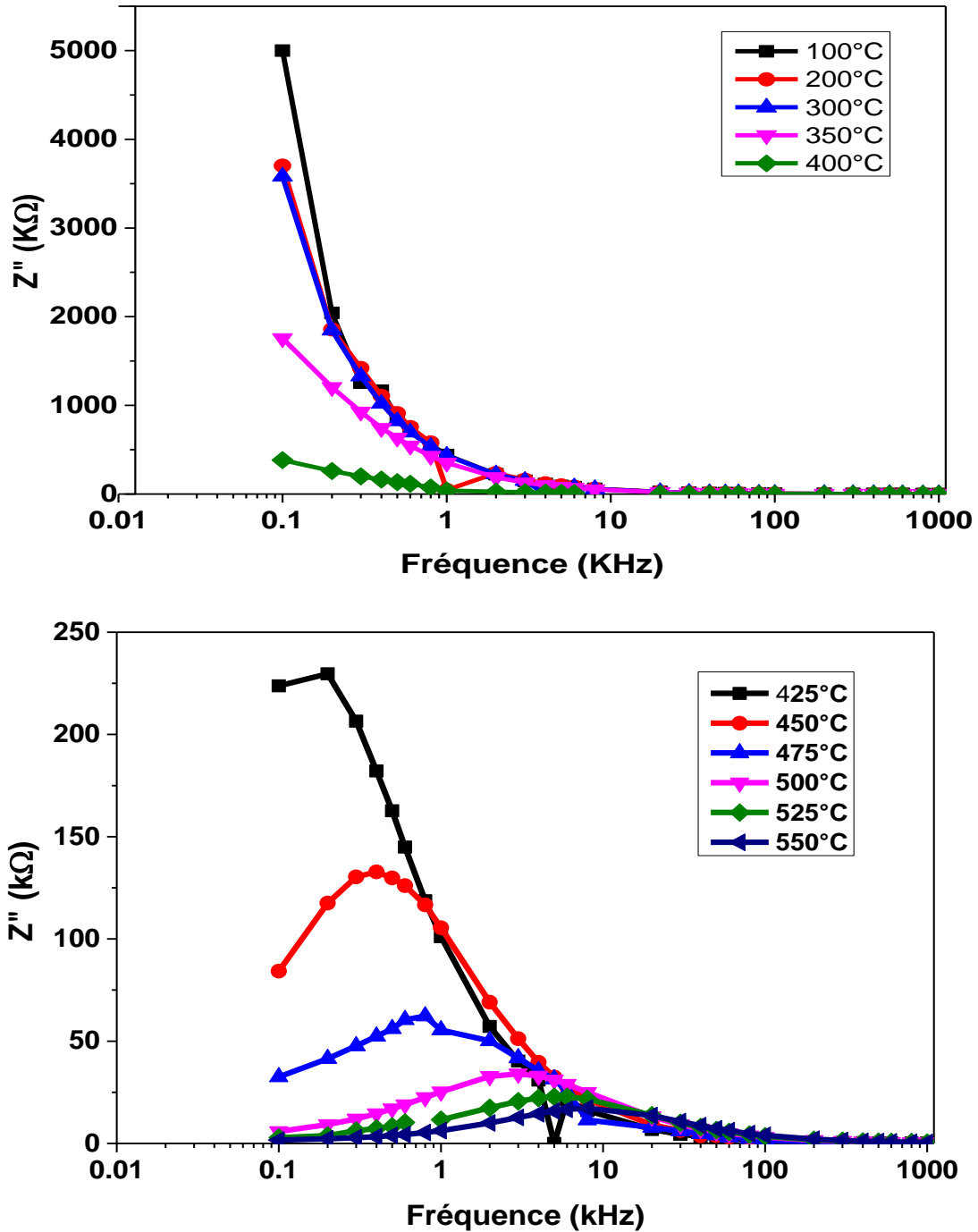


Figure IV.14: Courbes de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de la fréquence et à différentes températures

La figure (IV.15) présente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de sa partie réelle (Z'), à différentes températures.

A des hautes températures ($\geq 450^\circ\text{C}$), on observe l'apparition d'un seul demi-cercle pour tous les diagrammes de l'impédance, ce qui explique la contribution des grains dans les phénomènes électriques de ce matériau. Ces demi-cercles diminuent de plus en plus avec

l'augmentation de la température. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la conductivité dans ce matériau. La forme demi-circulaire de la courbe $Z''=f(Z')$ n'apparaît pas à basses températures, ceci est due à la valeur élevée de l'impédance.

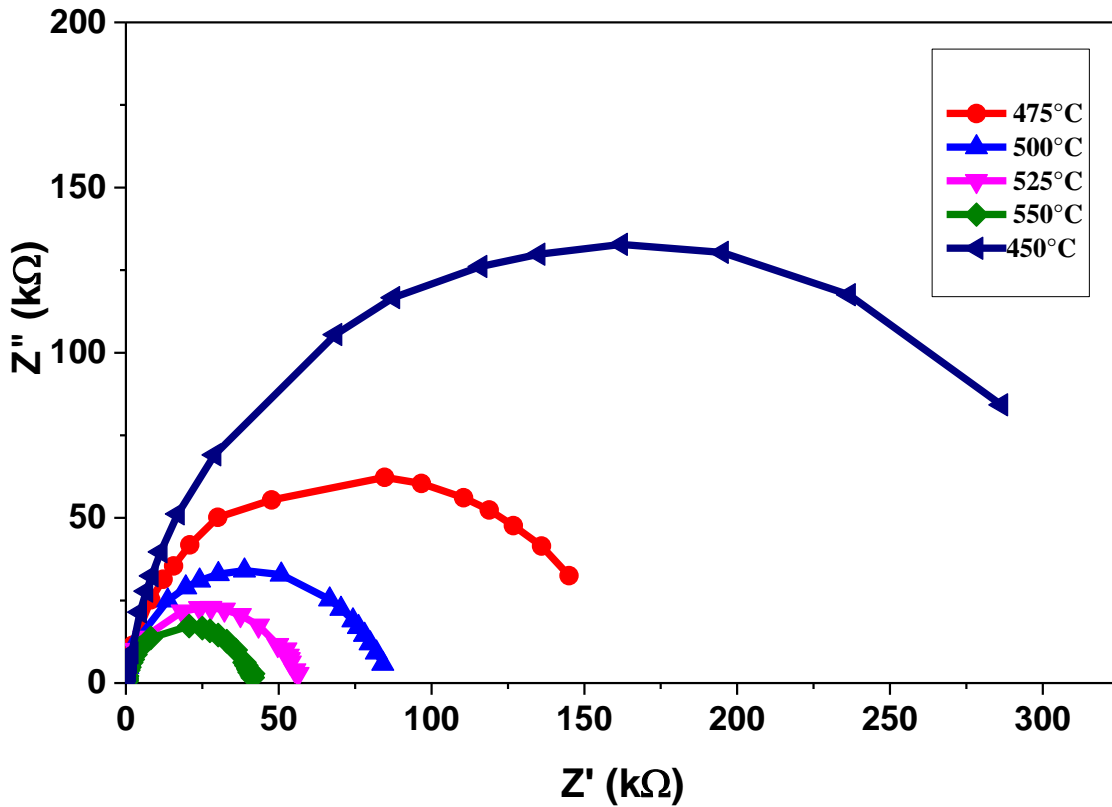


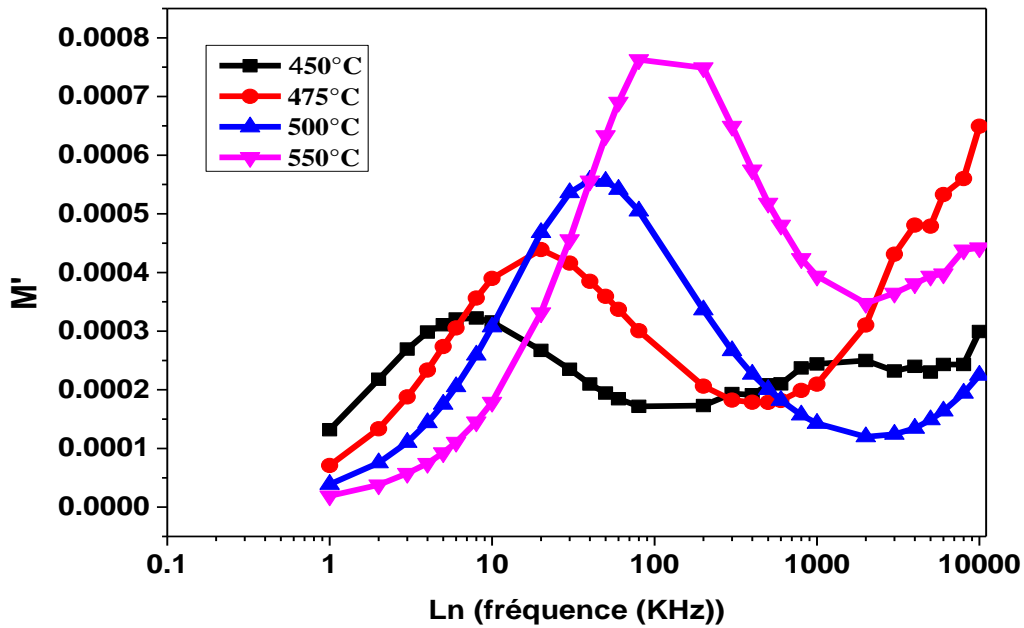
Figure IV.15: Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z') de NKLNT en fonction sa partie imaginaire

✓ **Module électrique**

La variation de la partie imaginaire du module électrique (M'') de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures est représentée sur la figure VI.16. On observe que le maximum de module (M''_{max}) augmente avec l'augmentation de la température et se déplace vers des fréquences plus élevées, ce comportement suggère que le temps de relaxation est thermiquement activé.

La région où les fréquences sont inférieures à celle qui correspond au pic maximum M''_{max} , c'est-à-dire f_{max} représente l'intervalle où les porteurs de charges sont mobiles sur de longues distances. Pour des fréquences supérieures à f_{max} , les porteurs de charge sont piégés dans des puits de potentiel et sont mobiles sur de courtes distances [16]. Comme la synthèse

est réalisée à température légèrement élevée 1110°C, une légère perte d'oxygène peut se produire et peut être exprimée par la notation de Kroger-Vink [17].



FigureIV.16: Variation de la partie imaginaire du module (M'') de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures

La figure IV.17, montre l'apparition d'un seul demi-cercle à des températures supérieures à 425°C, ce qui signifie que l'interface électrode- matériau et les murs de domaines ne contribuent pas à la réponse électrique et confirme la contribution unique des grains aux phénomènes électriques dans la composition NKLNT.

On observe aussi que les diamètres des demi-cercles augmentent avec l'augmentation de la température, L'asymétrie des demi-cercles indique la distribution du temps de relaxation avec différentes constantes de temps, donc la relaxation est de type non-debye.

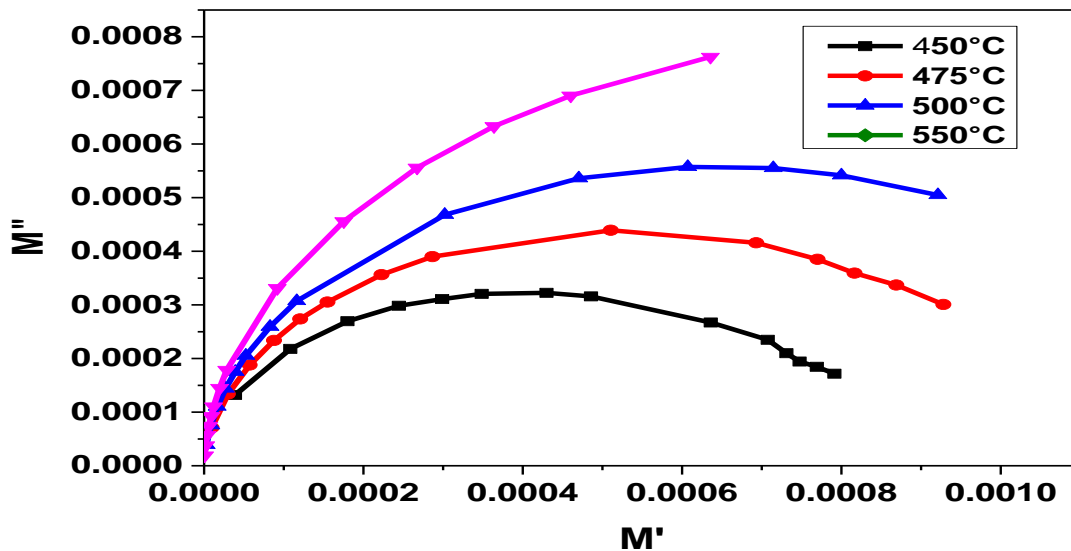


Figure IV.17: Variation de la partie réelle du module (M'') de NKLNT en fonction de la fréquence à différentes températures

La variation de $M''/M'_{\max} = f(\log(f/f_{\max}))$ en fonction de la température est illustré sur la figure IV.18. Cette figure montre que toutes les courbes présentent un pic maximum (M''/M'_{\max}). Ce pic divise l'intervalle des fréquences en deux régions ; régi fréquences inférieures à la fréquence correspondant à cette région représente la gamme de fréquence pour laquelle les porteurs de charges peuvent se déplacer à longues distances. Par contre, la région haute fréquences, représente la gamme de fréquence dans laquelle les porteurs de charges sont piégés dans des puits de potentiel.

Cette figure montre aussi que toutes les courbes obtenues à différentes températures se superposent, cela indique que tous les mécanismes de relaxation possibles survenant à différentes fréquences présentent la même énergie d'activation thermique, et le processus dynamique est indépendant de la fréquence [18,19].

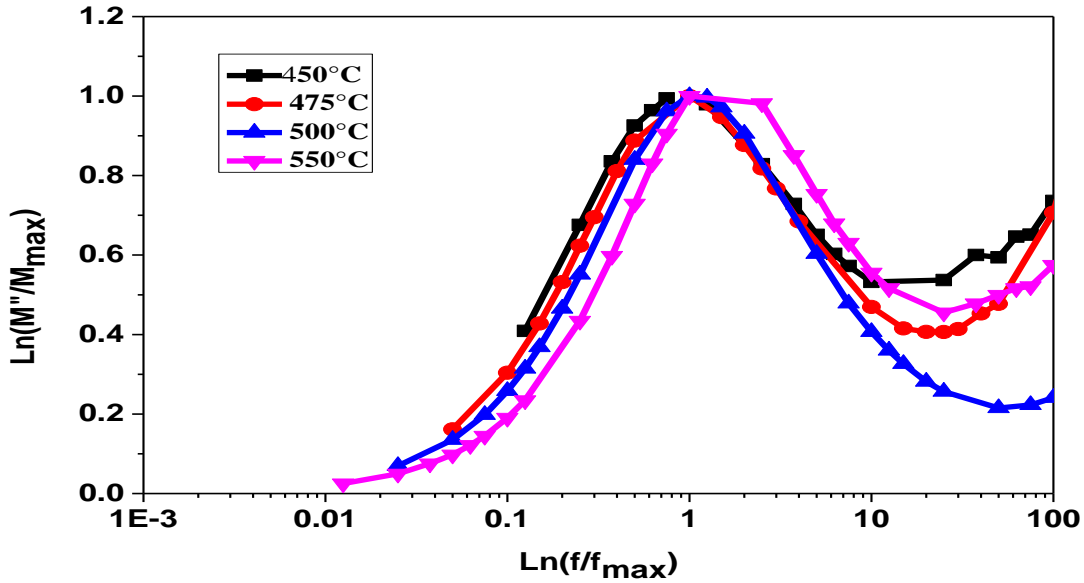


Figure IV.18: variation de M''/M''_{max} en fonction de $\log(f/f_{\text{max}})$ en fonction de la température

Conclusion

Dans cette partie du travail nous avons élaboré par la méthode combustion des céramiques de type NKLNT, et nous avons étudié l'influence de la température de frittage sur la microstructure et les propriétés électriques de ce matériau.

Cette étude montre que :

Pour obtenir l'optimum de la densité apparente de cette céramique, il faut augmenter la température, mais une température trop élevée peut entraîner une évaporation des alcalins ou causer l'apparition de phase secondaire. C'est pourquoi l'étude n'a pas été conduite à plus haute température.

Les céramiques élaborées frittées à 1110°C sont les plus denses par rapport à celles frittées à 1090°C, 1100°C et 1120°C, elles présentent un taux de densification de l'ordre de 98%.

L'étude des différents coefficients diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température.

Le matériau fritté à 1110°C/ 2 heures présente de très bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r=7300$ et de faibles pertes diélectriques 3%), ferroélectriques avec une polarisation

rémanente de $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un faible champ coercitif ainsi que de bonnes propriétés piézoélectriques ($d_{33}=172 \text{ pC}/\text{N}$, $K_p=48.7\%$ et $Q_m=64$).

Donc la température de frittage a un effet non négligeable sur la microstructure, la densification, les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de la céramique de type NKLNT.

Enfin, nous avons étudié les propriétés électriques de l'échantillon fritté à 1110°C pendant 2 heures par spectroscopie d'impédance.

Références bibliographiques

- [1] J.Xu, , D. Xue, , C. Yan, Chemical Synthesis of NaTaO₃ Powder at Low-Temperature Materials Letters 59 (2005) 2920 – 2922.
- [2] C. C. Hwang, T. Y. Wu, , J. Wan, , J. S. Tsai, , Development of a Novel Combustion Synthesis Method for Synthesizing of Ceramics Oxide Powders, Materials Science and Engineering: B (2004) 49- 56
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Nature 84, (2004) 432.
- [4] A. Norwick and B. S. Berry , anelastic relaxation in crystalline solids, academic press, New York, (1972)1-3.
- [5] D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, Rep. Prog. Phys, vol 61, No9, (1998)1267-1324.
- [6] P. Zhao et al. Enhanced dielectric and piezoelectric properties in LiTaO₃-doped lead-free (K,Na)NbO₃ ceramics by optimizing sintering temperature, Scripta Materialia 58 (2008) 429–432 .
- [8] C.M. Lonkar, D.K.Kharat, H.H. Kumar,&Parasad 13. S. Effect of Zr /Ti ratio on properties of pb(Ni_{1/2}Sb_{2/3})O₃ ceramics. Ceram, Int.37(8) (2011).
- [9] R.Laishram,O.P.Thakur,D.K. Bhattacharya, &Hatsh. 20, Dielectric and piezoelectric properties of La doped lead zink niobate_ lead zirconium titanate ceramics prepared frommechano-activated powders-.Mater. Sci. Eng. B.172 (2) (2010) 172-176.
- [10] Ming, Chen ; Xi, Yao .& Liangying, Zhang .Grain size dependence of dielectric and field indexed strain properties of chemical prepared (pb, La) (Zr, Sn, Ti)O₃ antiferroelectric ceramics. Ceram. Int, 28 (2),(2002) 201-207.
- [11] S. Zhai;R.Bouaziz, &N. Abdessalem, A dielectric and 24. Piezoelectric properties of PbZrO₃-PbTiO₃-Pb (Ni_{1/3}Sb_{2/3})O₃ ferroelectric ceramic system. Ceram. Int., 29(1), (2003) 35-39.
- [12] H. Dhaouadi, A. Madani, F. Touati, Mater. Lett. 64 (2010) 2395–2398.
- [13] V.D. Nithya, R.S. Kalai, Physica B 406 (2011) 24–29.
- [14] S.K. Patri, R.N.P. Choudharya, M.M. Rajab, J. Alloys Compd. 478 (2009) 9–13.
- [15] I.S. Yahiaa, M. Fadel, G.B. Sakr, S.S. Shenouda, F. Yakuphanoglu, W.A. Farooq, Acta Phys. Pol. A 120 (2011) 563–566.
- [16] B. Behera, P. Nayak, and R. N. P. Choudhary, *Mat. Res. Bull.* 43, 401 (2008).
- [17] S. Selvasekarapandian and M. Vijaykumar, Mater. Chem. Phys.80, (2003) 29-33.
- [18] P.K. Padmasree, D.K. Kanchan, A.R. Kuulkarni, Solid State Ionics, (2006), 177- 475.
- [19] S.Saha, T.P.Sinha, phys, Rev.B65, (2002) 134103.

Chapitre V

Étude des céramiques synthétisées par voie sol gel

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons choisis d'élaborer le matériau NKLNT par la méthode sol gel.

Au cours du chamottage des produits issus de cette technique, les phénomènes de diffusion conduisant à la formation de la phase recherchée peuvent donner lieu à la formation d'agrégats (agglomérats durs difficile à désagglomérer à l'aide d'un simple mortier en agate) ou d'agglomérats. Ces agrégats au sein des poudres peuvent conduire le plus souvent à une compacité hétérogène des matériaux crus. Cette hétérogénéité peut induire aussi un frittage différentiel, et de ce fait, le développement de larges pores et de fissures dans les matériaux frittés [1]. C'est pourquoi, au lieu de désagglomérer simplement la chamotte dans un mortier en agate, nous avons envisagé de la broyer au broyeur planétaire et d'étudier l'effet du broyage de la chamotte sur la microstructure, la densité, les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition NKLNT.

V.2. Préparation des poudres par voie sol-gel

V.2.1. Choix des précurseurs

Les réactifs de départ utilisés sont le nitrate de Sodium NaNO_3 , le nitrate de Potassium KNO_3 , Le nitrate de Lithium, l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 . et l'éthylène glycol.

Les étapes utilisées pour la synthèse des poudres de type $(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.966}\text{Li}_{0.058}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ nommées NKLNT sont schématisées dans l'organigramme de la figure III.1.

V.2.2. Technique d'élaboration des poudres $(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.966}\text{Li}_{0.058}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$

Les sels de nitrates sont pesés dans des proportions rigoureusement stœchiométriques, puis dissous dans l'éthylène glycol sous forte agitation à une température de 80°C . Les oxydes sont ensuite ajoutés en maintenant la forte agitation et la même température pendant trois heures. Le mélange réactionnel est séché dans une étuve à 150°C pendant 12 heures puis à 250°C pendant 1 heure, afin d'obtenir un xérogel de couleur grise. Celui-ci est finalement broyé dans un mortier en agate pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité. La poudre obtenue est calcinée à $800^\circ\text{C}/2$ heures.

Chapitre V : Etude des céramiques synthétisées par voie sol gel

Dans le tableau ci-dessous, sont regroupées les matières premières utilisées pour la synthèse des poudres NKLNT.

Tableau V.1 : Caractéristiques des matières premières utilisées

Nom du composé	Formule chimique	Masse molaire	Pureté %
Éthylène glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	68.95	
Nitrate de potassium	KNO ₃	101.11	98
Nitrate de Sodium	NaNO ₃	84.99	99
Nitrate de Lithium	LiNO ₃		≥98
Oxyde de Tantale	Ta ₂ O ₅	441.89	99.99
Oxyde de Nobium	Nb ₂ O ₅	265.81	99.5

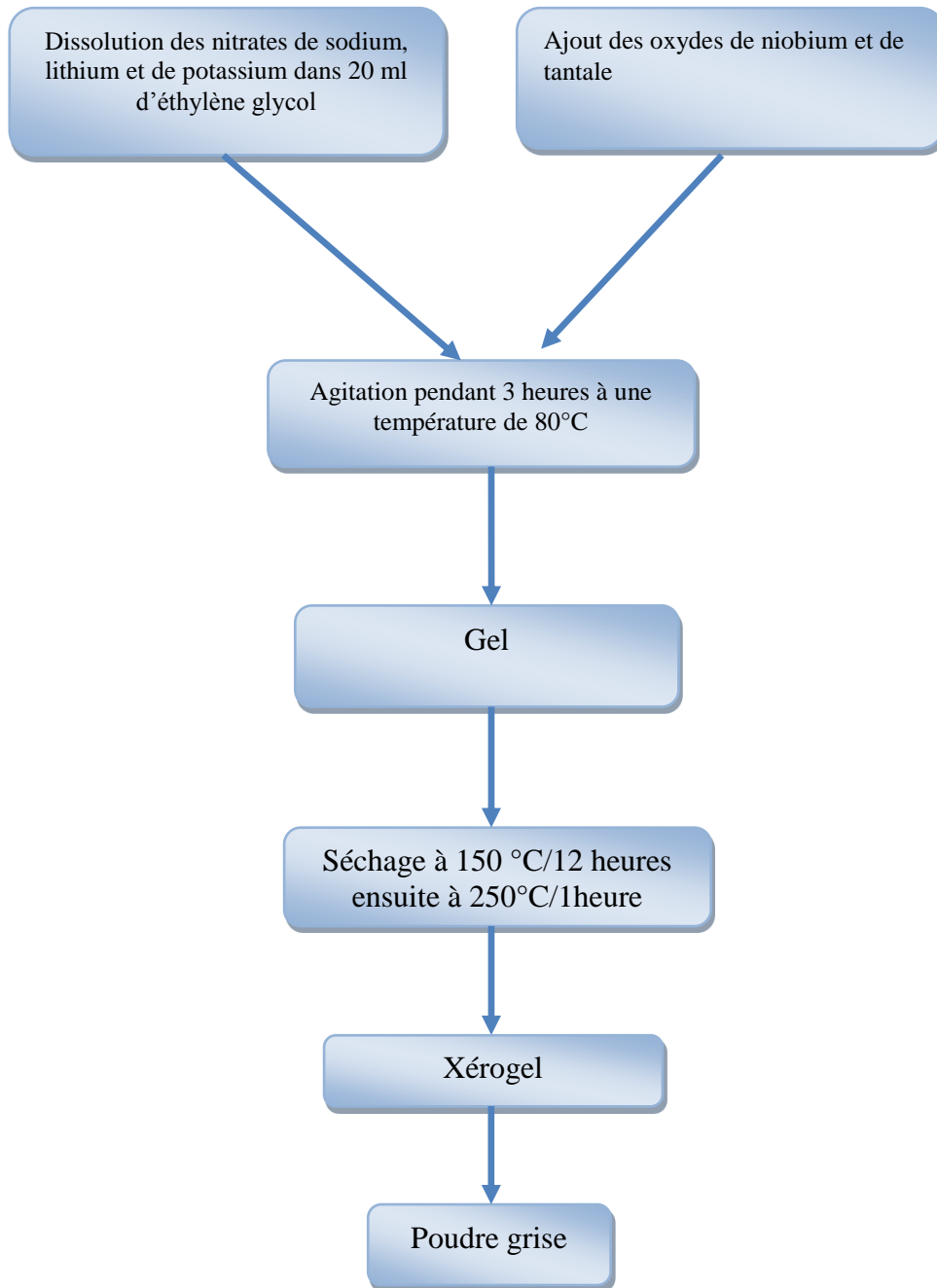


Figure V.1 : Organigramme de préparation des poudres NKLNT par voie sol-gel

V.3. Caractérisations structurales des poudres du gel

V.3.1. Caractérisation par spectroscopie I-R à transformée de Fourier

Le spectre IR de la poudre crue de NKLNT (Figure V.3) présente une série de bandes d'absorption:

La première est marquée par une bande large de vibrations à 3500 cm^{-1} caractéristique de la vibration des groupements OH-CH₃. [2] [3, 4, 5].

- Ce spectre montre la présence d'une bande très intense à 1384 cm^{-1} et une bande à 825 cm^{-1} caractéristiques des ions NO₃⁻ [6].

- Les bandes situées à 2871 et 2943 cm^{-1} correspondent aux vibrations CH₃ [7].

Les autres bandes d'absorption d'intensité moins importante repérées à 1624 cm^{-1} , 724 cm^{-1} , 620 cm^{-1} sont probablement dues respectivement à l'existence des groupements H-O-H [3],

La petite bande située à 1758 cm^{-1} caractérise la bande de vibration de la liaison C=O d'un ester [8].

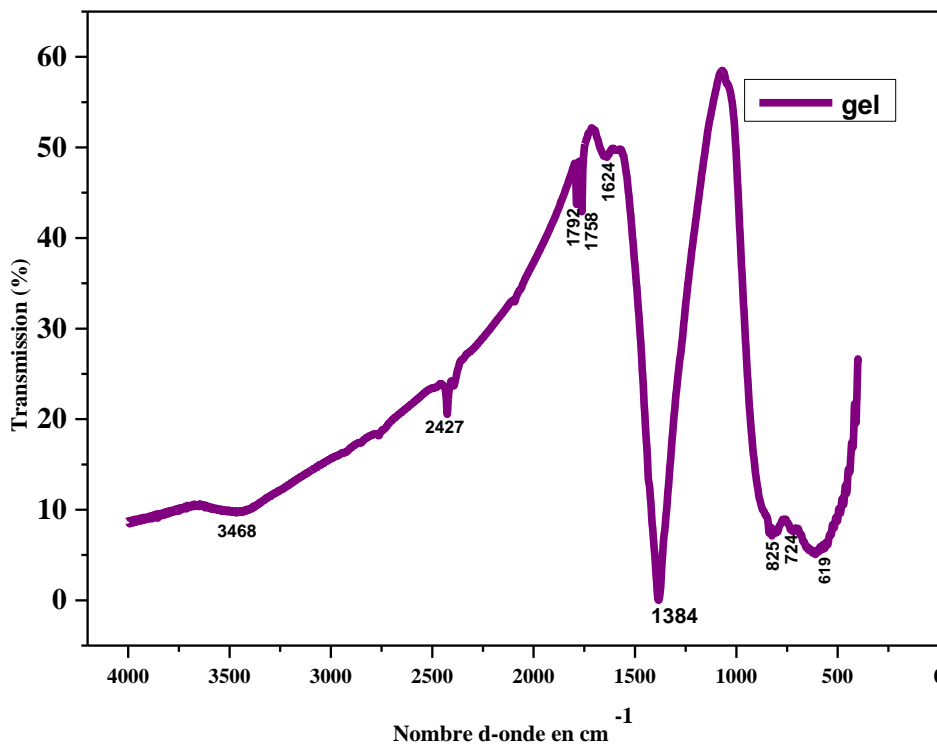


Figure V.2 : Spectre infra rouge de la poudre du gel séchée à 200°C

L'analyse en infrarouge des xérogels traités à différentes températures pendant une heure représenté sur la figure V.3, nous renseigne sur le départ des différents groupements organiques et la formation de la structure pérovskite, par l'évolution des différentes bandes d'absorption en fonction de la température de traitement.

Les spectres IR, des poudres NKLNT calcinées à 600, 700 et 800°C pendant 2h ont été enregistrés dans un intervalle de longueur d'onde allant de 4000cm⁻¹ à 500 cm⁻¹.

Le spectre de la poudre NKLNT pure calcinée à 800°C (Figure III.18) montre une disparition presque totale des bandes d'absorption des composés organiques. Les bandes situées en dessous de 1000 cm⁻¹ se sont transformées à 700°C en une seule bande spectrale centrée à 650cm⁻¹. Cette bande caractéristique de la phase cristalline de NKLNT indique la vibration métal-oxygène des octaèdres TaO₆ et NbO₆.

Cette bande devient plus intense à 800°C, ceci permet de confirmer qu'à 800°C, la cristallisation de la poudre NKLNT est complète.

A 800 °C on observe toujours la bande large à 3460 cm⁻¹ mais moins intense, elle correspond aux vibrations de la liaison O-H [6] qui est due aux groupements OH piégés dans la porosité fermée de la poudre

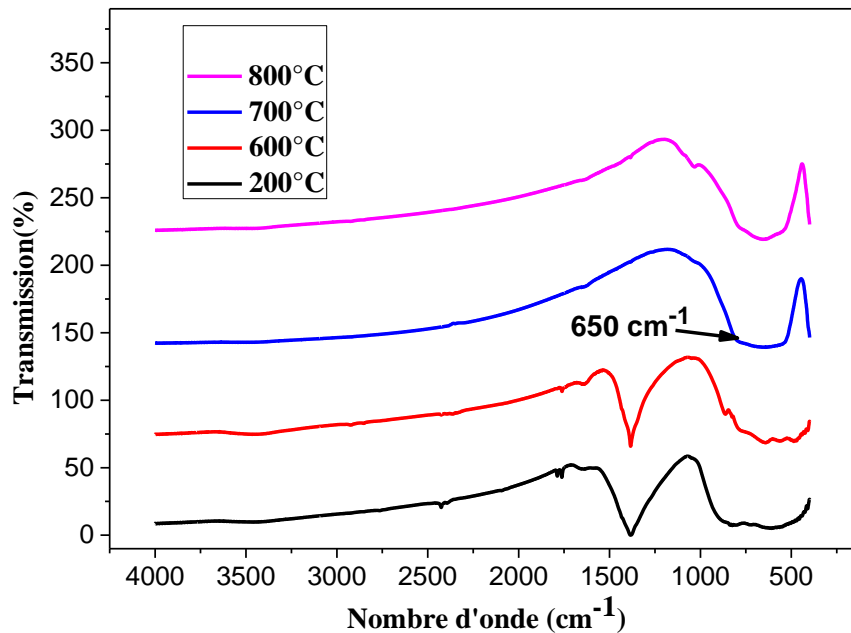


Figure V.3: Spectre infrarouge des poudres du gel traitées à 200, 600, 700 et 800°C

V.3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des poudres du système NKLNT calcinées à différentes températures

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudres calcinées à différentes températures. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure(V.4).

Cette figure rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de précurseurs et des échantillons calcinés à 600, 700 et 800°C pendant 2 heures. Le

diffractogramme de la poudre de précurseurs calcinée à 600°C présente des pics correspondants à des phases secondaires. Le diffractogramme enregistré pour la poudre calcinée à 800°C confirme que la phase pérovskite NKLNT est bien cristallisée avec l'absence de toute phase secondaire.

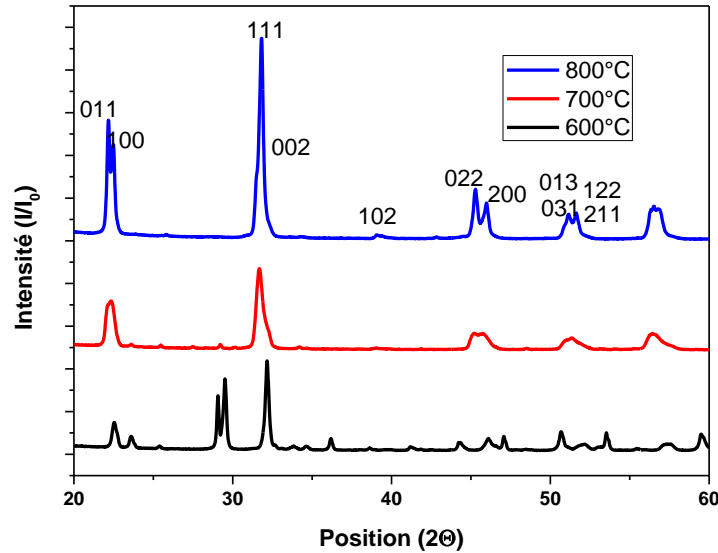


Figure V.4: Diagramme de RX des poudres calcinées à différentes températures

Dans le tableau ci-dessous, nous résumons la taille des cristallites en fonction de la température de calcination:

Tableau V.2 : Taille des cristallites des poudres calcinées à différentes températures

Température de calcination (°C)	Taille des cristallites
600	683
700	754
800	983

V.4: Cycle de calcination de la poudre

Elle consiste en un traitement thermique suivant trois étapes: une augmentation de la température par une vitesse de 5 °C/min jusqu'à 800 °C (inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée du matériau), suivie d'une stabilisation à 800 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique, puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante (Figure V.5).

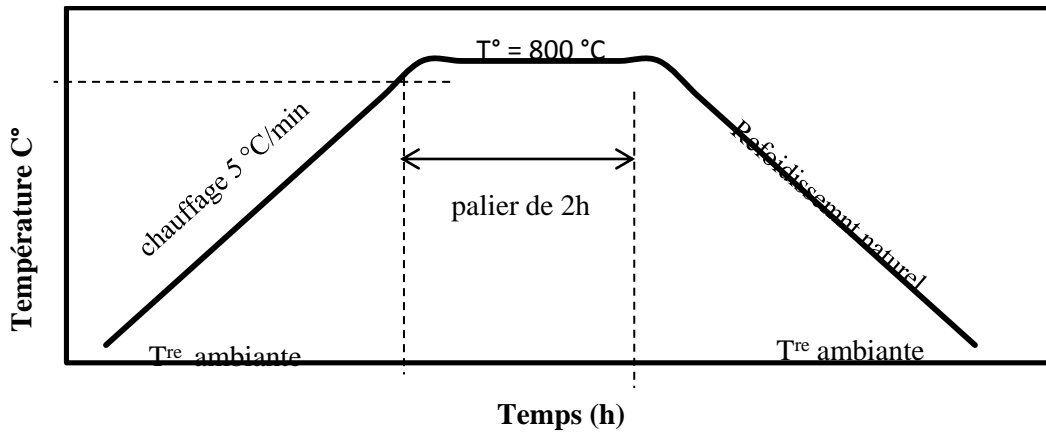


Figure V.5: Cycle thermique de calcination

V.5: Caractérisation morphologique et granulométrique des poudres

La figure V.6, présente l'analyse au microscope électronique à balayage des différentes poudres calcinées à 600°C, 700°C et 800°C.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons de NKLNT préparés à 600, 700 et à 800°C (figure V.6) permet de préciser la morphologie des poudres. du micron. D'après ces micrographies, nous constatons que La taille des agglomérats augmente considérablement avec la température de synthèse. A 800°C on voit clairement que la forme des grains est cubique..

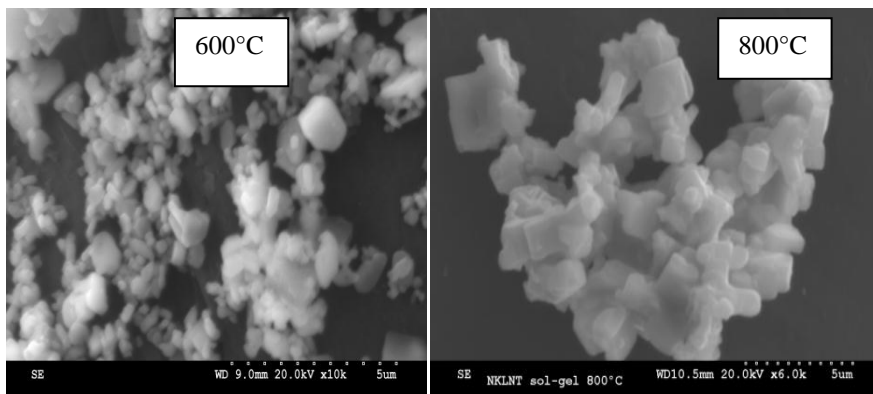


Figure V.6 : Effets de la température sur la morphologie des grains après chamottage

La chamotte formée à 800°C est constituée aussi d'agglomérats (Figure V.b). Elle est alors broyée pour diminuer la taille des grains en milieu alcoolique (isopropanol) avec un broyeur planétaire pendant 3 heures, ensuite séchée à l'étuve à 100°C pendant 12 heures.

La figure (V.7), présente les morphologies des chamottes de NKLNT. Les deux poudres présentent une distribution morphologie cubique en taille de grains de l'ordre de micron

D'après cette figure on constate que la poudre non broyée et fortement agglomérée, contrairement à celle broyée.

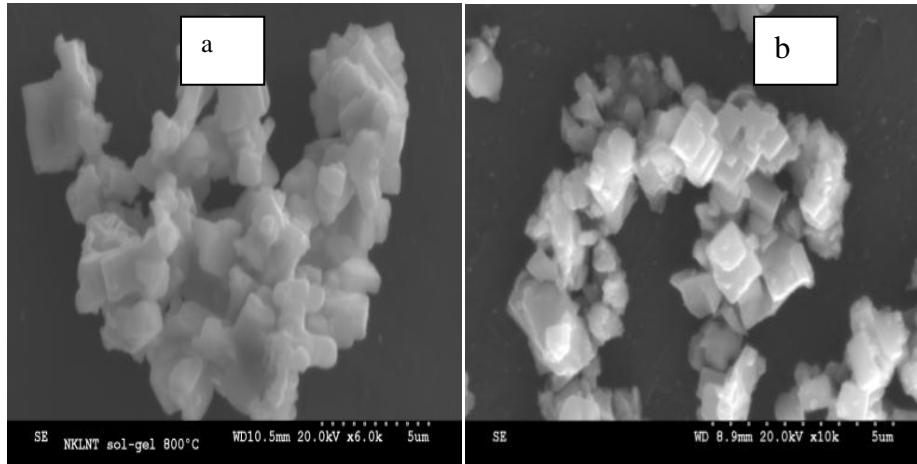


Figure V.7: Morphologie des poudres des compositions du système NKLNT calcinées à 800°C/2heures

(a)- non broyée (b)- broyée pendant 3 heures

La figure(V.8), présente les courbes granulométriques de la chamotte broyée et non broyée. Les mesures des distributions granulométriques des poudres montrent que le diamètre médian de la chamotte non broyée passe de 143µm à une valeur comprise 7.32µm avec le broyage.

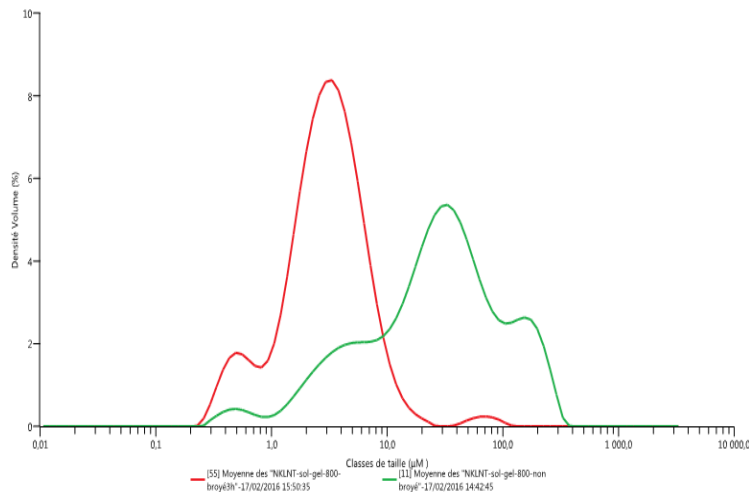


Figure V.8: Courbes granulométriques des poudres NKLNT broyée et non broyée

Tableau (V.3) : Diamètres des particules de poudres NKLNT broyée 3H et non broyée

Diamètre (μM)	NKLNT broyée	NKLNT non broyée
D*(10)(μM)	0.815	3.24
D*(50)(μM)	2.96	28
D*(90)(μM)	7.32	143

D*(10) : diamètre correspondant à 10% de la population

D*(50) : diamètre correspondant à 50% de la population

D*(90) : diamètre correspondant à 90% de la population

Structure

La figure (V.9), présente les diffractogrammes des rayons X des deux poudres. On peut constater que le broyage de la chamotte semble ne pas influencer la nature de la phase formée (orthorhombique)

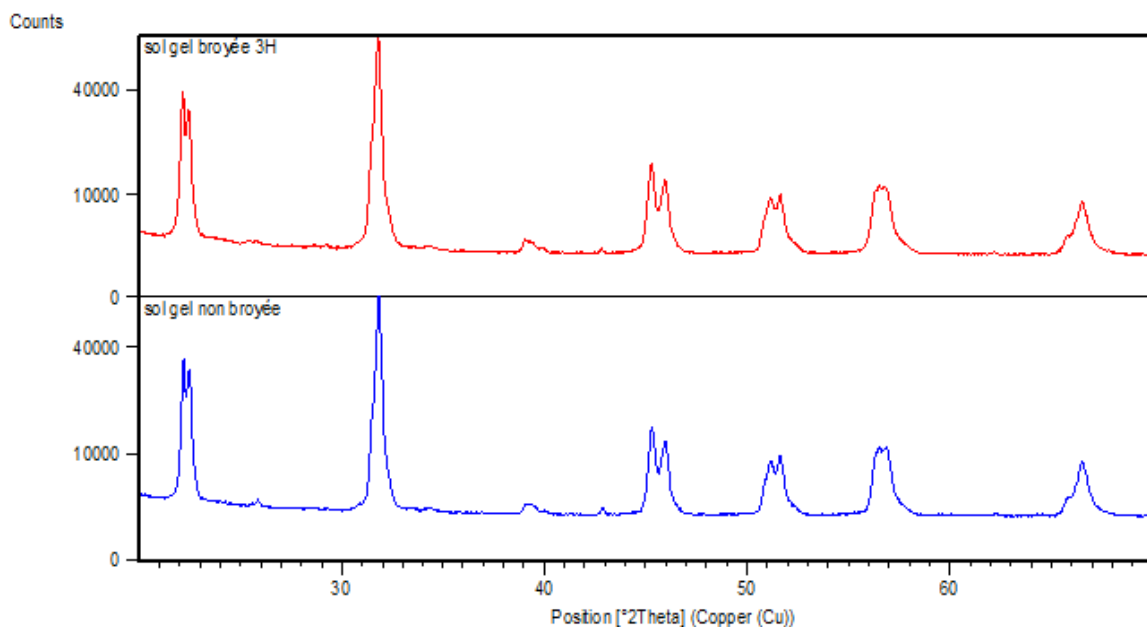


Figure V.9: Diagramme des rayons X la poudre NKLNT broyée et non broyée calcinées à 800°C

V.6. Elaboration des céramiques

Pour la mise en forme des pastilles pour le frittage, la poudre est pressée uniaxialement à l'aide d'un moule en acier de 13 mm de diamètre. Une quantité de poudre d'environ 0.80 g est mélangée avec du PVA (polyvinyle alcool 5%), liant organique, séchée puis insérée dans le moule. Une pression de 30 KN est appliquée sur le piston du moule. Les pastilles obtenues sont posées dans la barquette en alumine.

V.7. Effet du broyage

V.7.1: Structure et microstructure

Les diffractogrammes de RX des deux échantillons issus des poudres NKLNT broyée fritté à 1100°C et non broyée fritté à 1150°C pendant 2 heures, sont rassemblés dans le diagramme de la figure(V.10) suivante.

D'après cette figure, nous constatons que les deux échantillons cristallisent dans une structure pérovskite pure de symétrie orthorhombique, sans aucune phase secondaire, sauf que celui réalisé sur la pastille de la poudre broyée est mieux cristallisé.

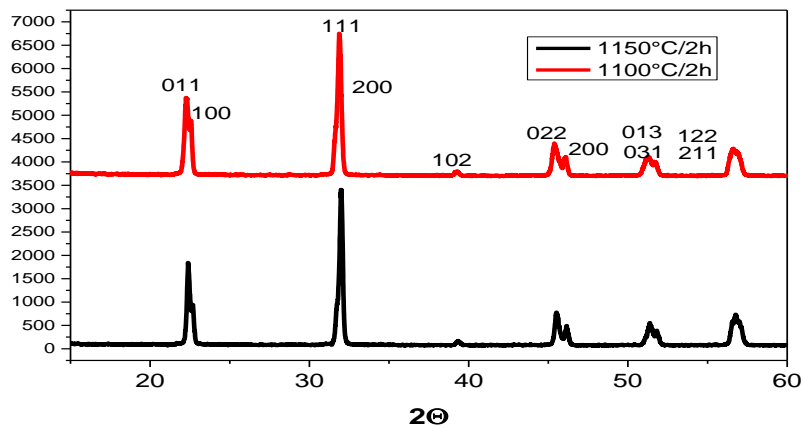


Figure V.10: Diffractogramme de rayons X des céramiques frittées

Les figures suivantes présentent les micrographies MEB des céramiques de poudre NKLNT frittée à 1100°C/2h obtenue à partir des chamottes broyées et celle frittée à 1150°C/2h obtenue à partir des chamottes non broyées. Ces clichés sont obtenus après une étape de révélation thermique à 1040°C pendant 15 minutes après polissage des coupes des échantillons.

Ces micrographies révèlent de gros et de petits grains de forme pseudocubique, la présence de gros grains peut être attribuée à la présence de la phase liquide [9].

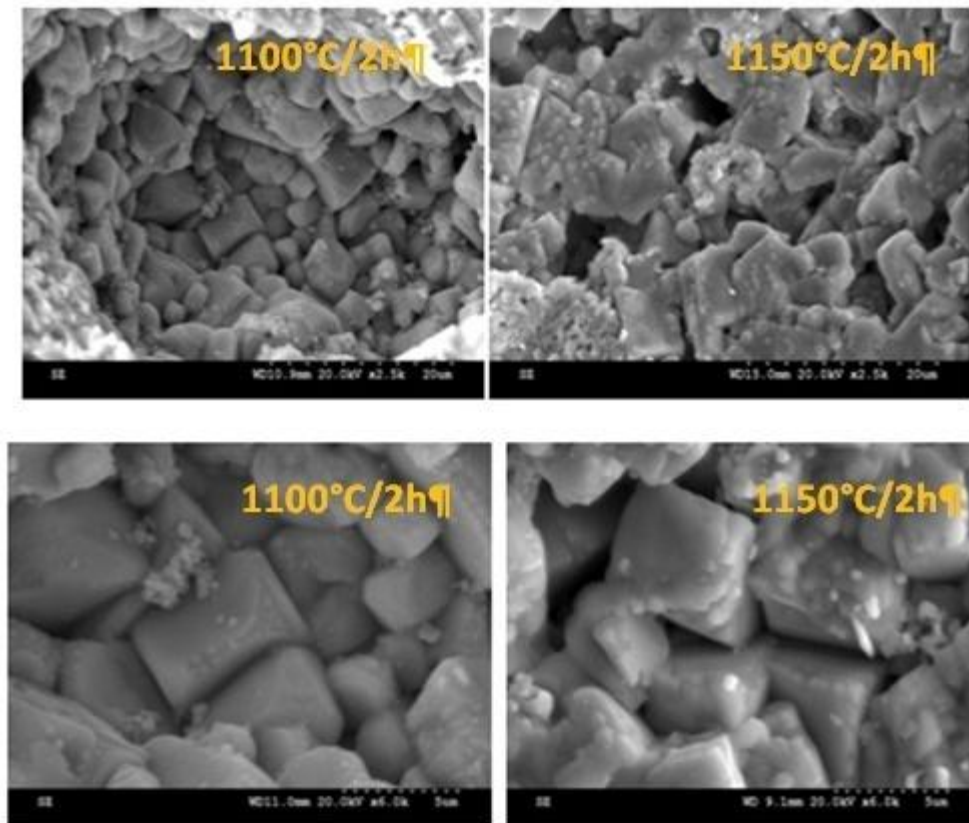


Figure V.11 : Micrographies des échantillons frittés à 1100 et 1150°C/2h

Les densités mesurées sont représentées dans le tableau V.4.

D'après les valeurs représentées sur le tableau on peut constater que le broyage de la poudre nous a permis de baisser la température de frittage de 50°C avec une densification meilleure de 96%.

Tableau V.4 : Densité des échantillons NKLNT fritté à 1100 et 1150°C pendant 2 heures

Échantillon	Température de frittage (°C)	Densité (g/cm ³)	Taux de densification(%)
NKLNT avec broyage	1100		96
NKLNT sans broyage	1150		89

V.7.2. Propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques sont effectuées sur des céramiques des poudres de compositions NKLNT (broyée et non broyée) élaborées par la méthode sol gel frittées respectivement à 1100 et 1150°C pendant deux heures.

La figure V.12, présente la variation thermique de la permittivité relative de NKLNT obtenue à partir des chamottes broyée et non broyée frittées à 1100 et 1150 respectivement à une fréquence de 1KHz.

. Deux pics majeurs sont observés dans les deux courbes, ce qui indique que les échantillons sont soumis à deux transitions de phases.

La température de transition entre 50°C à 90°C correspond à la température de dépolarisation (T_d), qui est due à la transition de phase orthorhombique - tétragonale, La seconde transition observée à la température de curie (T_m) vers 400°C, correspond à la transition de phase tétragonale à cubique ou la permittivité (ϵ_r) atteint le maximum.

Les résultats montrent que la permittivité augmente avec l'augmentation de la température. À haute température la valeur élevée de ϵ_r est probablement due à la contribution de la polarisation de charges d'espaces.

D'après ces courbes on observe que la valeur maximale de la constante diélectrique (ϵ_r) est voisine de 7300 obtenue pour les céramiques (NKLNT broyée) frittées à 1100°C/2H et même à l'ambiante sont supérieures à celles de la céramique (NKLNT non broyée). Ce qui peut être due à la bonne densification de cet échantillon (96%).

Pour les pertes diélectriques, on remarque qu'elles diminuent entre la température ambiante et 200°C, au-delà de 400°C elles augmentent très rapidement, ce qui peut être due à un accroissement considérable de la conductivité électrique à haute température. On observe aussi que les pertes diélectriques de l'échantillon fritté à 1100°C/ 2h, issus de la chamotte broyée, sont faibles à la température ambiante ce qui justifie sa bonne densification [10].

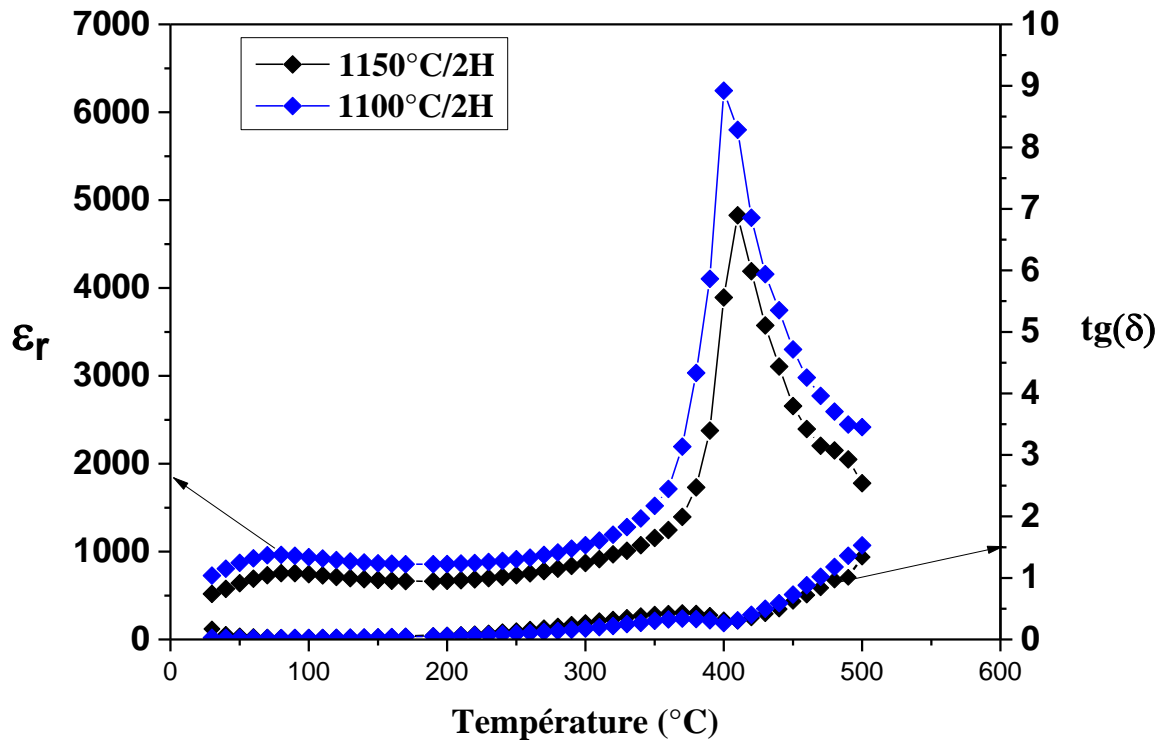


Figure V.12 : Évolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux frittés à 1100°C (NKLNT broyée) et 1150°C (NKLNT non broyée)

Pour les pertes diélectriques elles sont faibles inférieure à 4%.

L'évolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques des différentes compositions NKLNT à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz) est représentées sur les figures (V.13)

Les courbes obtenues révèlent une dispersion en fonction de la fréquence. La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de chaque courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit, ce phénomène est déplacée vers les basses températures. La même évolution est observée pour la température de dépolarisation (T_d). La diminution de cette température (T_d) induit une diminution de la stabilité des domaines ferroélectriques [11].

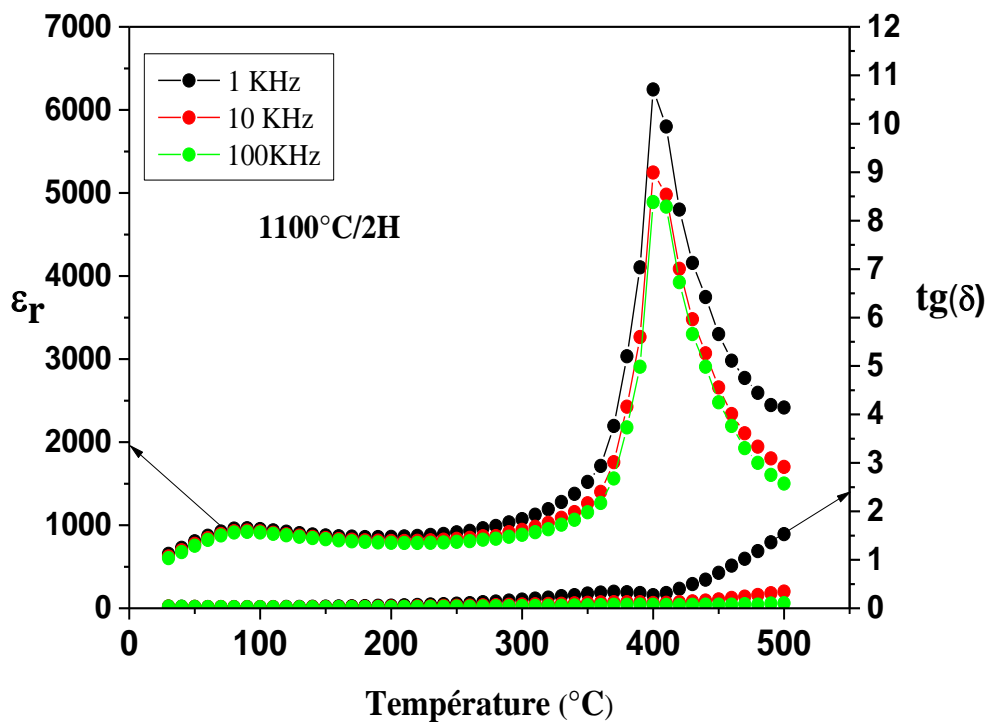
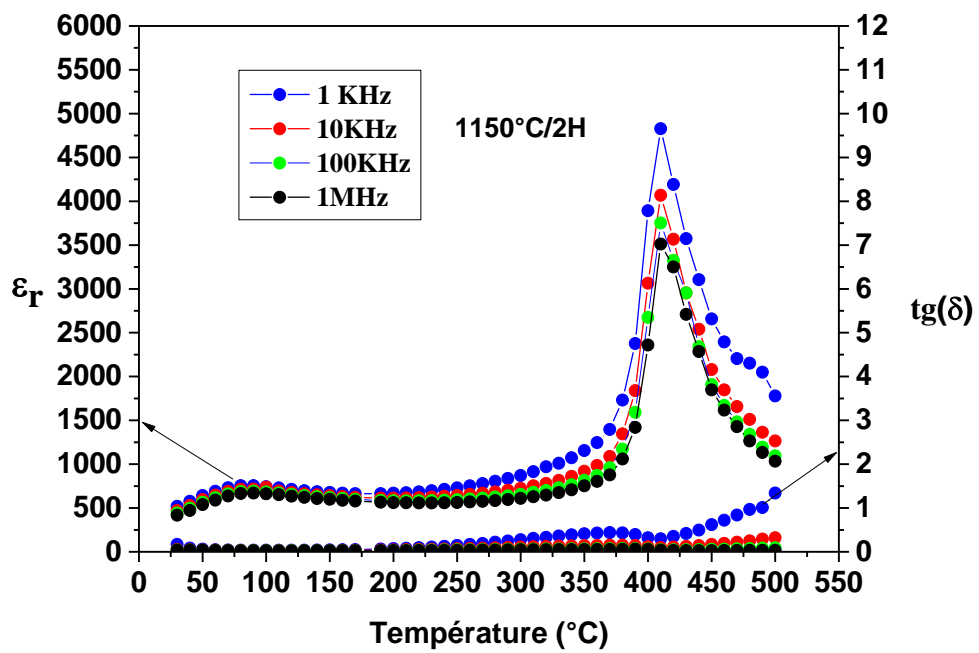


Figure V.13: Évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température du NKLNT broyé et non broyé pour différentes fréquence

V.7.3. Propriétés ferroélectriques (Cycles d'hystérésis)

La figure V.14, montre les cycles d'hystérésis $P=f(E)$ de la céramique NKLNT, mesurés à température ambiante obtenue de la poudre broyée, frittée à 1100°C pendant deux heures. De cette figure on observe très clairement que la polarisation rémanente augmente avec la tension appliquée. On remarque aussi que la polarisation rémanente (P_r) de l'échantillon fritté à 1100°C /2 heures possède un $P_r = 32\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (avec broyage) qui est supérieure de celui des céramiques frittées à 1150°C/2 ($P_r=15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sans broyage)).

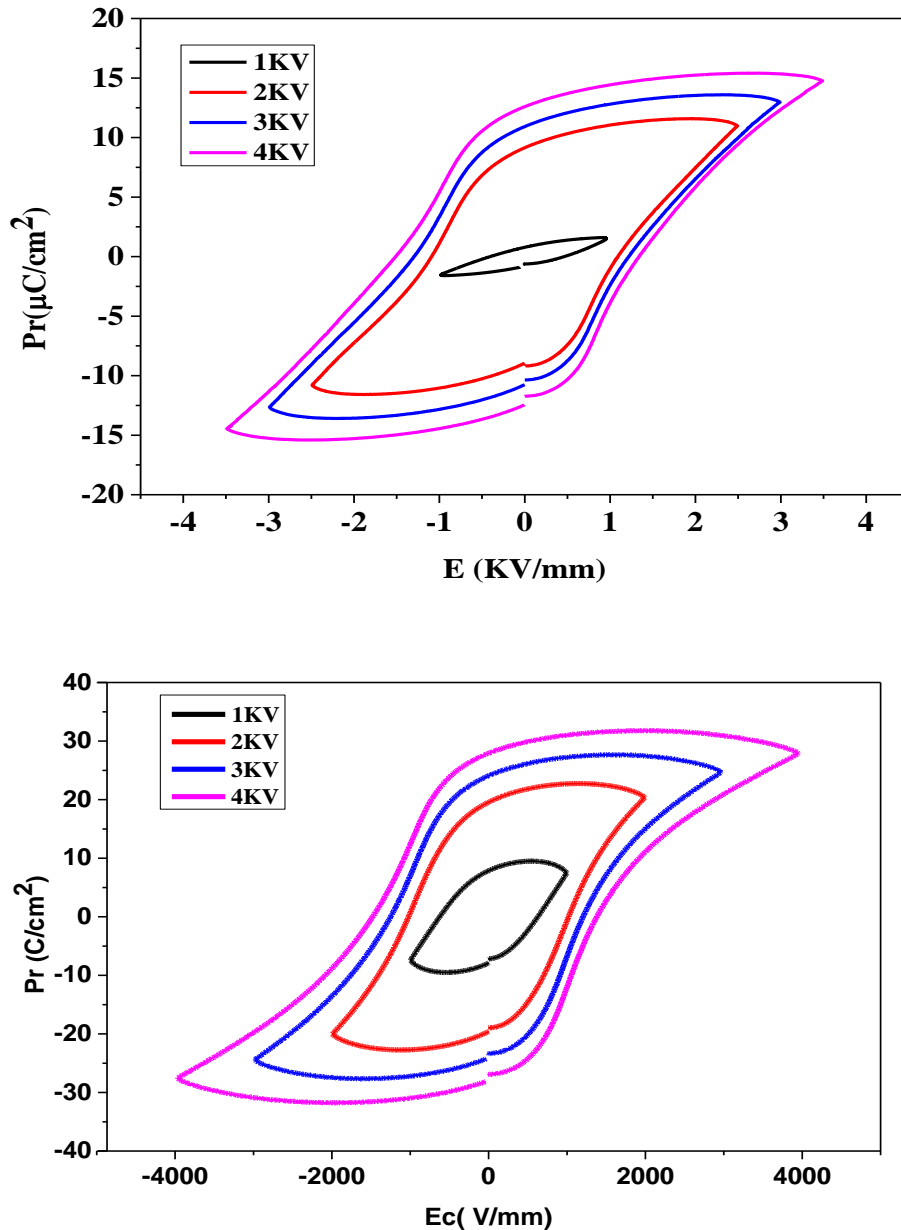


Figure V.14: Cycles d'hystérésis de NKLNT fritté à 1150°C et 1100°C pendant deux heures

V.7.4. Propriétés piézoélectriques

Les constantes piézoélectriques d_{33} des deux échantillons sont représentées dans le tableau ci-dessous : La constante piézoélectrique de la composition issue de la chamotte broyée est plus élevée que celle de la céramique obtenue de la chamotte non broyée, ceci peut être expliqué par la bonne homogénéité chimique ainsi que la microstructure dense et fine des céramiques obtenues de la poudre broyée.

Tableau V.5 : Les constantes piézoélectriques des deux matériaux

Compositions	d_{33} (pC/ N)
NKLNT broyée frittée à 1100°C/2h	127
NKLNT non broyée frittée à 1150°C/2h	89

V.8: Etude des propriétés électriques de NKLNT broyée par spectroscopie d'impédance :

La figure V.16 montre la variation de la partie réelle (Z') de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Les courbes de la figure (V.15.a) montrent une diminution de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence et de la température. A des basses fréquences, on a des valeurs élevées de (Z') donc on a une résistance élevée. A des hautes fréquences, les valeurs de (Z') convergent vers des valeurs constantes, ce qui explique l'augmentation de la conductivité, qui est due aussi à la libération des charges d'espace dans le matériau. A des basses fréquences on remarque aussi que (Z') diminue en fonction de la fréquence ce qui indique que le coefficient de résistance de température est négatif (NTCR) de ce matériau, un comportement similaire de celui des semi-conducteurs.

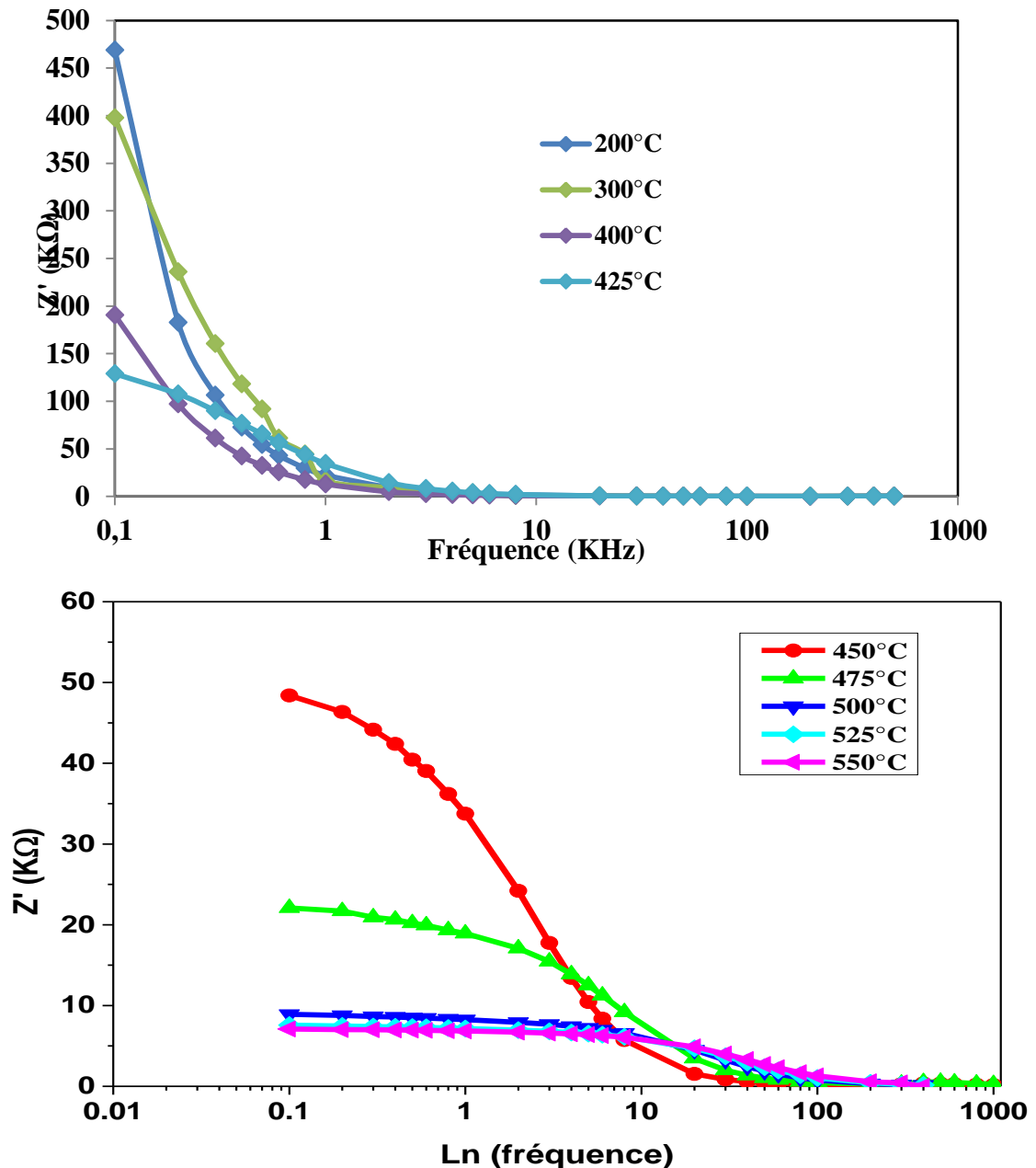


Figure V.15 Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence et à différentes températures

La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de la fréquence et à différentes températures est représentée sur la figure V.16

A basses fréquences, Z'' diminue quand la fréquence augmente pour des températures inférieure ou égale à 425°C, puis à hautes fréquences, elles convergent vers des valeurs constantes. Cette convergence est expliquée par l'accumulation de charges d'espaces dans le matériau. A des températures supérieures à 425°C, on observe l'apparition d'un pic, qui se déplace vers des fréquences élevées quand la température augmente. On observe aussi que ces

pics présentent une variation asymétrique avec une augmentation de l'élargissement lorsque la température augmente.

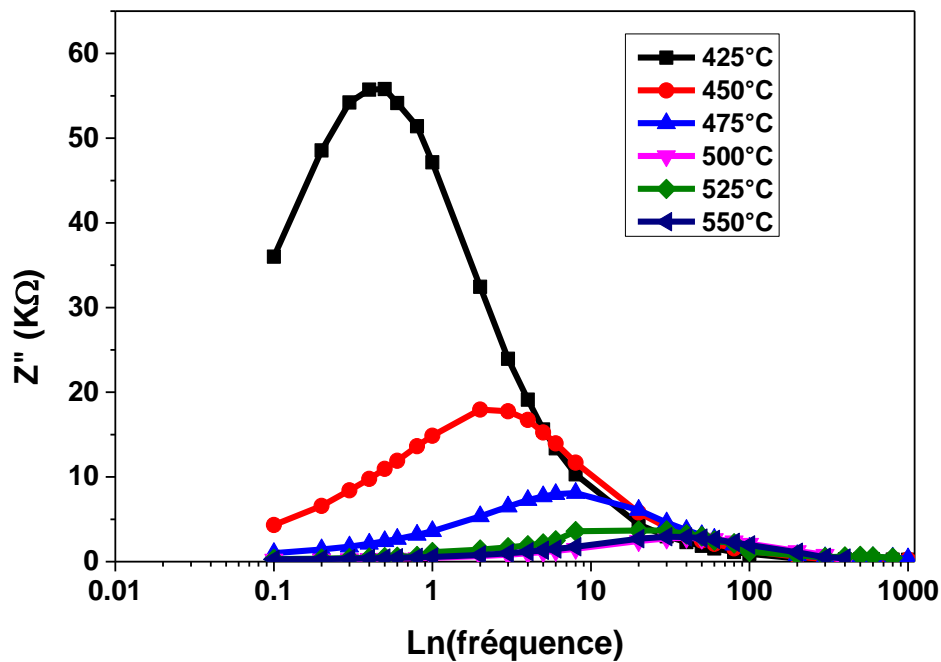
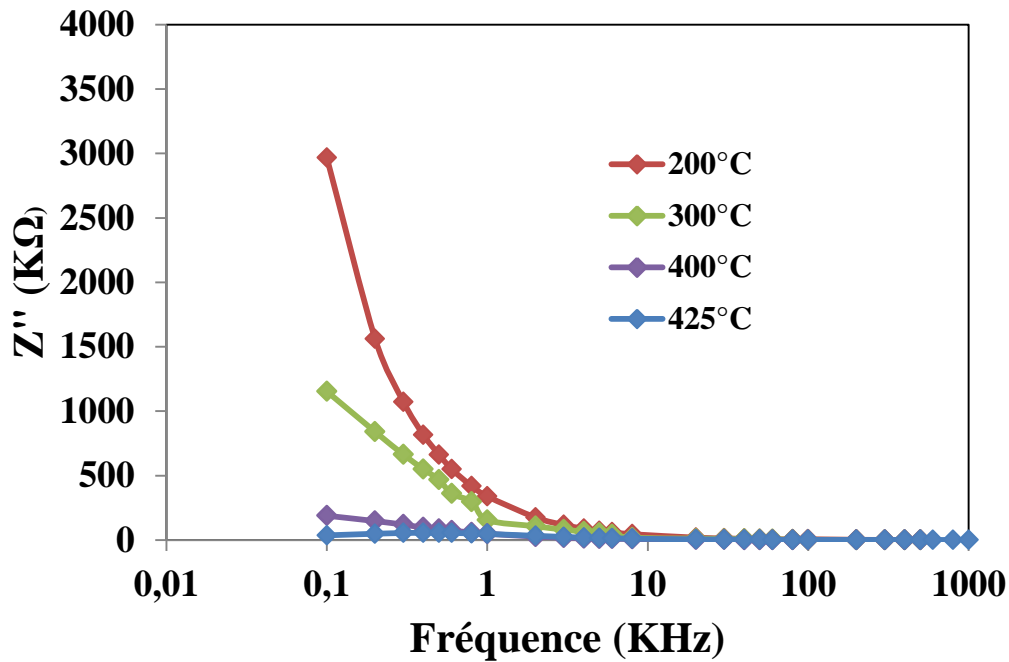


Figure V.16: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de la fréquence et la température

. La figure V.17 (a) présente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de sa partie réelle (Z'), à différentes températures.

À des températures élevées ($\geq 425^\circ\text{C}$), on observe l'apparition d'un demi-cercle, ce qui explique la contribution des grains dans les phénomènes électriques de ce matériau [12,13].

Les diamètres des demi-cercles diminuent de plus en plus avec l'augmentation de la température. Cette variation s'explique par une augmentation de la conductivité de ce matériau.

A basse température ($\leq 400^{\circ}\text{C}$), nous n'avons pas obtenus de demi-cercle, à cause de la valeur élevée de l'impédance.

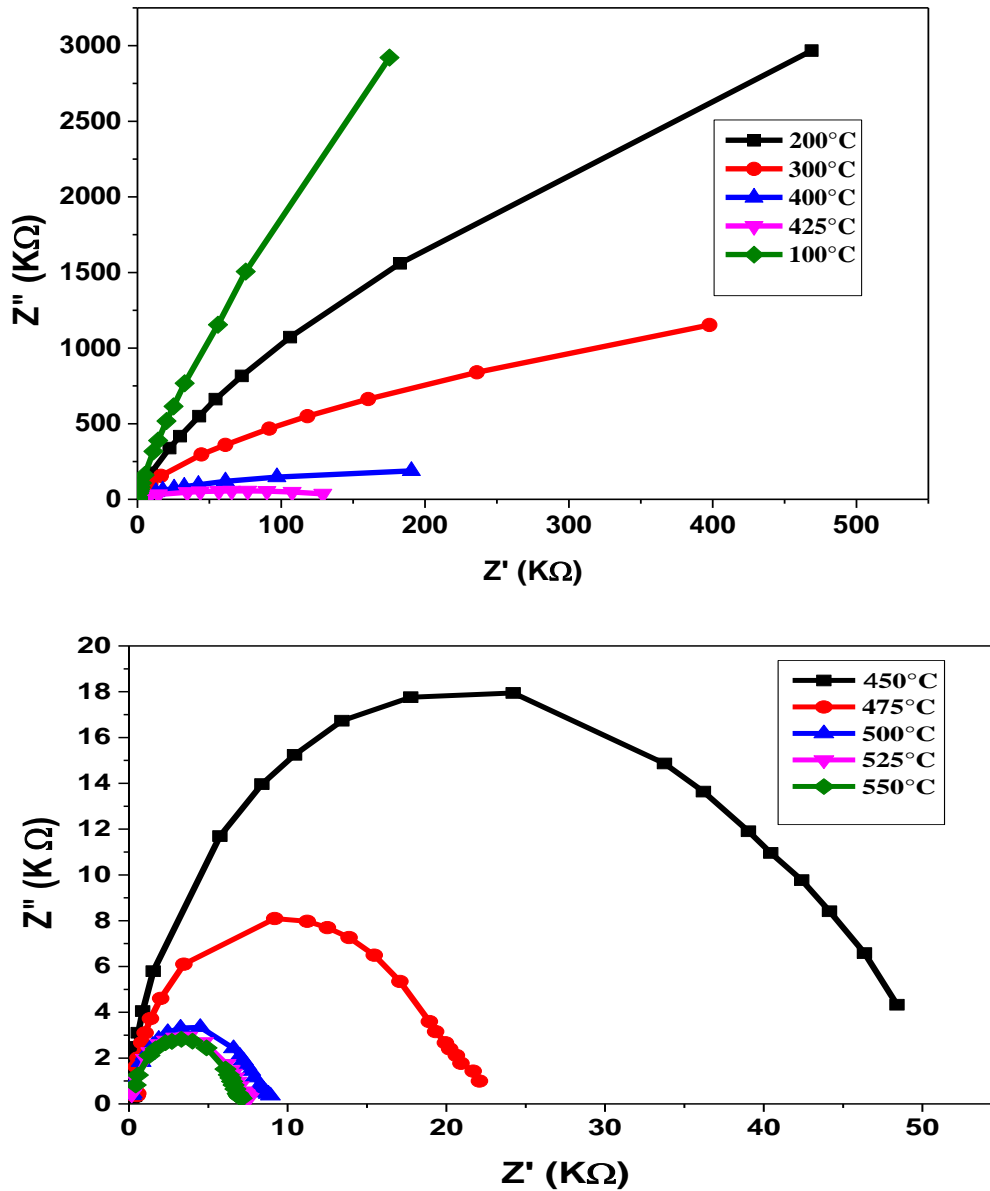


Figure V.17: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NKLNT en fonction de la partie réelle (Z'), à différentes températures.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que :

- Les analyses thermiques effectuées sur le gel et les études en température réalisées sur les poudres indiquent que la température optimale de calcination est de 800°C.
- Les caractérisations électriques réalisées sur des céramiques obtenues de la chamotte (NKLNT broyée) synthétisées à 1100°C démontrent que ces derniers présentent de bonnes propriétés diélectriques, ferroélectriques avec un P_r de 32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et piézoélectriques avec un d_{33} de 127 pC/N.
- Nous avons mis en évidence le bénéfice apporté par le broyage de la chamotte sur la densification. Ainsi, le taux de densification est de 89 % lorsque la chamotte n'a pas été broyée alors qu'il est d'environ 96 % lorsque la chamotte a été broyée pendant 3 heures.
- Le broyage de la chamotte nous a permis un gain de 50°C en température de frittage, avec amélioration des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

Références bibliographiques

- [2] S. Singh, O.P. Thakur, C. Prakash, *Materials Chemistry and Physics* 94, (2005) 7-12.
- [3] C.T. Lin and al. *RMB*, Vol. 7, n°9, (1992) 2546-2554.
- [4] Zu Oyan Peng and al. *Thin Solid Film* 265, (1995) 10-14.
- [5] Z. Fu, R. Zhu, D. Wu, A. Li, Preparation of (1-x %)(Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃-x % SrTiO₃ thin films by a sol-gel method for dielectric tunable applications, *J. Sol-Gel Sci Technol* 49(2009) 29-34.
- [6] E. Mercadelli, A. Sanson, C. Capiani, A. L. Costa, C. Glassi, Influence of the synthesis route on the properties of BNBT ceramics, *Processing and Application of Ceramics* 3 [1-2], (2009)73-78.
- [7] Z. Fu, R. Zhu, D. Wu, A. Li, Preparation of (1-x %)(Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃-x % SrTiO₃ thin films by a sol-gel method for dielectric tunable applications, *J. Sol-Gel Sci Technol* 49,(2009) 29-34.
- [8] F. Chaput. Thèse Doctorat, Université de Limoges, n° 34-88, (1998).
- [9] Y. Zhen and J. F. Li, Normal sintering of (K, Na)NbO₃-based ceramics: influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society* 89, (2006) 3669.
- [10] Z. Yao, H. Liu, M. Cao, H. Hao Effects of Nb doping on the microstructures and electrical properties of _{0.44}Bi(_{0.75}Sc_{0.25})O₃-0.56PbTiO₃ piezoelectric system, *Journal of Alloys and Compounds*, xxx, (2010) xxx-xxx.
- [11] B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li, Q.R. Yin: *J. European Ceramics Soc.* 22, (2002) 2115.
- [12] J.T.C. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West *Electr Ceramics ; Characterization by impedance Spectroscopy studies*, *Adv .Mater .Sci* .41 (2006) 369-375.
- [13] S. Selvasekarapandian and M. Vijayakumar, The ac impedance spectroscopy studies on LiDyO₂, *Mater; Chem Phys*.80 (2009) 29-33.
- [14] A. K. Jonscher, *The Universal Dielectric Response Nature* 267, (1977) 673-679.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation physico-chimique des céramiques piézoélectriques exemptes de plomb de la composition $[(Na_{0.535} K_{0.480})_{0.966} Li_{0.058}] (Nb_{0.90} Ta_{0.10}) O_3$ (notée: NKLNT) et à l'étude de l'influence de la méthode d'élaboration et des conditions de synthèse dans le but d'obtenir des matériaux de propriétés optimales.

L'influence des différents paramètres de synthèse comme la température de frittage, le broyage, le pressage et la méthode de synthèse sur la morphologie, les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques du matériau synthétisé a été étudiée en détail. Dans la première partie, nous avons élaborés des céramiques NKLNT par voie solide ; dans la seconde la méthode, de combustion et dans la troisième partie nous avons opté pour la méthode sol-gel.

Les poudres issues de **la méthode solide** ont été caractérisées par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Ensuite, nous avons étudié l'influence des conditions de frittage (température, durée de palier et l'atmosphère de frittage) et de type de pressage sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques élaborées.

Le frittage dans un lit du matériau NKLNT, nous a permis d'obtenir d'excellentes propriétés ferroélectriques ($P_r=32 \mu C/cm^2$), diélectriques ($\epsilon_r=11000$) et piézoélectriques avec un d_{33} de 203 pC/N. De même, l'augmentation du temps de frittage nous a permis d'améliorer la densification de ce matériau et ses propriétés.

Les poudres synthétisées (NKLNT) par **méthode de combustion** ont été caractérisées par DRX, MEB et ATD/ATG. Les céramiques élaborées ont été frittées à différentes températures ensuite, caractérisées du point de vue structurales, microstructurales et propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques, dans le but d'étudier l'influence de la température sur la densification et les propriétés de ce matériau.

Les poudres issues de **la voie sol gel** ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses (infra rouge à transformé de fourrier, par diffraction des rayons X (DRX), analyses thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)).

La chamotte obtenue par cette méthode est fortement agglomérée, pour cela nous avons envisagé de la broyer avec broyeur planétaire et d'étudier l'effet du broyage. Les caractérisations par spectroscopies d'impédance électrique et par piézomètre réalisées sur des

Conclusion générale et perspectives

céramiques issues de la chamotte NKLNT broyée et frittées à 1100°C montrent que ces derniers présentent de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r=7495$ et $\tan\delta=0.04$), ferroélectriques avec un P_r de 32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et piézoélectriques avec un d_{33} de 127 pC/N.

Dans cette partie de la thèse nous avons mis en évidence les bienfaits apportés par le broyage de la chamotte sur la densification ; on note une augmentation du taux de densification de 89 %, pour une céramique issue d'une chamotte non broyée, à 96 % d'environ pour une céramique issue d'une poudre broyée pendant 3 heures.

Les différentes voies de synthèse adoptées dans ce travail de thèse modifient légèrement les propriétés de notre matériau céramique NKLNT. Les résultats de cette étude comparative sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau : Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques NKLNT

Méthode de synthèse	Méthode solide	Méthode combustion	Méthode sol gel
Densité relative (%)	96	98	96
Propriétés diélectriques	$\epsilon_r=7390$ $\tan\delta=3\%$ $T_c=370^\circ\text{C}$ $T_d=90^\circ\text{C}$	$\epsilon_r=7289$ $\tan\delta=3\%$ $T_c=400^\circ\text{C}$ $T_d=30^\circ\text{C}$	$\epsilon_r=7495$ $\tan\delta=4\%$ $T_c=370^\circ\text{C}$ $T_d=90^\circ\text{C}$
Propriétés ferroélectriques	$P_r=18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $E_c=2.3 \text{KV}/\text{cm}$	$P_r=18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $E_c=1.35 \text{KV}/\text{cm}$	$P_r=32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $E_c=1.52 \text{KV}/\text{cm}$
Propriétés piézoélectriques	$d_{33}=130 \text{pC}/\text{N}$ $K_p=30.2\%$	$d_{33}=172 \text{pC}/\text{N}$ $K_p=48.7\%$	$d_{33}=127 \text{pC}/\text{N}$
Température de frittage ($^\circ\text{C}$)	1100	1110	1100

Ces trois méthodes sont économiques en terme d'énergie, de temps de réalisation et faible coups des précurseurs, mais la voie combustion semble meilleure puisqu'elle ne nécessite pas un rebroyage.

Enfin, pour satisfaire notre curiosité scientifique, nous avons étudié l'effet des additifs de frittage sur la densification et les propriétés finales du matériau NKNLT substitué avec 0.06 mole de Sb dans le site de Nb ; noté NKNLST. Ce matériau présente d'excellentes propriétés mais une température de frittage assez élevée ($T_{\text{frittage}}=1120^\circ\text{C}$). Pour abaisser cette

température, nous avons étudié l'influence de l'ajout de CuO seul et combiné avec Mn₂O₃ sur la densification, les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ces céramiques. Cette étude a montré que l'ajout de 1% molaire d'oxyde de cuivre seul permet d'abaisser la température de frittage jusqu'à 950°C (un gain de 170°C en terme d'énergie), tout en améliorant ses propriétés.

Perspectives

Le matériau céramique de type NKLNT semble être un candidat prometteur pour remplacer les matériaux à base de Plomb dans les applications piézoélectriques.

L'expérience acquise lors de la préparation de cette thèse, dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation des matériaux, nous permet d'envisager l'application des matériaux piézoélectriques sans plomb de type NKLNT dans la réalisation des nouvelles structures composites flexibles performantes à base polymère (PU) + NKLNT+ charges (qui est le graphène). Ces structures flexibles ont des applications dans plusieurs domaines tels que: la récupération d'énergie, nano-générateurs, capteurs tactiles,...etc.