

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : CHIMIE (OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX)

Présentée par :

ZIDI Naima

Sujet :

RECHERCHE DE NOUVELLES COMPOSITIONS
CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES PERFORMANTES
EXEMPTES DE PLOMB

Soutenu publiquement le 21/11/2016

LAMROUS Omar	Professeur	UMMTO	Président
CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Rapporteur
COURTOIS Christian	Professeur	U-Valenciennes (France)	Co-Rapporteur
AYADI Azzedine	Professeur	UMBB	Examineur
BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Examinatrice
BOUMCHEDDA Khaled	Professeur	UMBB	Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (L.C.A.G.C) de l'UMMTO en collaboration avec le Laboratoire des matériaux céramiques et des procédés associés (L.M.C.P.A) de Maubeuge, sous le financement du Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (programme PNE de bourses de formation et du perfectionnement à l'étranger au profit des Enseignants- Chercheurs).

Je remercie tout d'abord M^{me} ANNE LERICHE, directrice du (L.M.C.P.A), et M^r TAZKRATT SAID, directeur de (L.C.A.G.C), pour m'avoir accueilli et mit à ma disposition les moyens nécessaires pour mener à bien mes travaux de thèse.

Mes premiers remerciements vont à mon directeurs de thèse Monsieur A. CHAOUCHI, Professeur à l'UMMTO, pour m'avoir confié ce travail, Je lui suis également reconnaissante pour ces conseils avisés et pour le temps qu'il a consacré à diriger cette recherche.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse M^r, CHRISTIAN COURTOIS, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, qui a grandement participé à l'avancement de mes travaux de recherche grâce à sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de mon stage au LMCPA, je le remercie aussi pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury de ma soutenance.

Je remercie Monsieur O. LAMROUS, Professeur à l'U.M.M.T.O, de m'avoir fait l'honneur de présider et d'examiner cette soutenance de thèse.

Mes remerciements vont également à Mr, A. AYADI, Professeur à l'UMBB, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Madame N. BENBRAHIM, Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur K. BOUMCHEDDA, Professeur à l'UMBB, me fait l'honneur de participer à ce jury de thèse, qu'il en soit remercié.

Une grande partie de ce travail a été effectuée au LMCPA de Maubeuge, je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé en mettant à ma disposition le matériel et les appareillages dont j'avais besoin et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir.

*Je suis très reconnaissante envers M^{elle} **SOPHIE D'ASTORG**, M^r **LORGUILLOUX YANNICK**, et M^r **RGUITI MOHAMMED**, pour leurs discussions scientifiques enrichissantes et l'aide qu'ils m'ont apportés tout au long de ma formation au LMCPA.*

Je voudrais remercier tous les membres du (L.C.A.G.C) de l'UMMTO, aussi toute l'équipe de (LMCPA) permanents et doctorants, qui ont beaucoup contribué d'une manière ou d'une autre à la réussite de cette thèse. Vous êtes tellement nombreux que je ne citerai pas des noms de peur d'en oublier. Trouver ici toute ma reconnaissance.

Mes plus profonds remerciements vont naturellement à ma famille en particulier mes parents, mes frères et mes sœurs qui m'ont soutenu et encouragé depuis toujours et sans lesquels je ne serais pas parvenu à accomplir ce travail. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de tous leurs efforts et le témoignage de ma profonde reconnaissance et affection.

Sommaire

	Page
LISTE DES FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	ii
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE.I: GENERALITES

I.1. La Piézoélectricité.....	3
I.2. Les coefficients piézoélectriques	4
I.3. Les matériaux piézoélectriques.....	6
I.3.1. Les céramiques.....	7
I.3.2. Les polymères	7
I.3.3. Les Composites	7
I.3.4. Les cristaux	8
I.4. La pyroélectricité.	8
I.5. La ferroélectricité	8
I.5. 1. Les domaines ferroélectriques	9
I.5.2. Types de polarisations.....	10
<i>a. Polarisation électronique</i>	10
<i>b. Polarisation ionique</i>	10
<i>c. Polarisation dipolaire</i>	10
<i>d. Polarisation par charge d'espace</i>	11
I.5. 3. Le cycle d'hystérésis	12
I.5. 4. La température de curie.....	13
I.5. 5. Type et ordre de transition ferroélectrique-paraélectrique.....	14
I. 5. 6. Ferroélectriques classiques et ferroélectriques relaxeurs.....	15
I.6. Antiferroélectricité	17
I.7. Applications des céramiques piézoélectriques.....	18
I.8. Composés ferroélectriques à structure pérovskite	19
1.8.1. Description de la structure pérovskite	19
I.8.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite:	20
<i>Le facteur de tolérance de Goldschmidt</i>	20

<i>L'iconicité des liaisons cation-anion:</i>	20
I. 9. Frontière de phase morphotropique	21
I.10. La famille des titano-zirconates de plomb Pb (Zr _{1-x} Ti _x) O ₃ (PZT)	22
I.11. Matériaux piézoélectrique sans plomb à structure pérovskite	23
I.11.1. K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃	23
I.11.2. BaTiO ₃	23
I.11.3. (1-x) (Bi _{0,5} Na _{0,5}) TiO _{3-x} BaTiO ₃ (BNT-BT).....	25
I.11.4. (1-x) Ba (Ti _{0,8} Zr _{0,2}) O _{3-x} (Ba _{0,7} Ca _{0,3}) TiO ₃	28
Références	32

CHAPITRE. II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Techniques d'élaboration.....	39
II.1.1. Synthèse des poudres	39
II.1.1.1. Synthèse par voie solide	39
<i>II.1.1.1. a. Pesée</i>	40
<i>II.1.1.1. b. Mélange et broyage</i>	40
<i>II.1.1.1. c. Premier traitement thermique : calcination</i>	41
<i>II.1.1.1. d. Deuxième broyage</i>	42
<i>II.1.1.1. e. Ajouts de frittage</i>	42
II.1.1.2. Synthèse par la voie sol gel (méthode citrate)	43
II.1.2. Elaboration des céramiques	44
II.1.2.1. Mise en forme	44
<i>II.1.2.1. a. Pressage isostatique</i>	44
<i>II.1.2.1. b. Pressage uniaxial</i>	45
II.1.2.2. Frittage	45
<i>II.1.2.2. a. Frittage en phase solide</i>	46
<i>II.1.2.2. b. Frittage en phase liquide</i>	46
II.1.2.3. Découpe et rectification	47
II.1.2.4. Métallisation	47
II.2. Techniques de caractérisation.....	48
II.2.1. Diffraction des RX:.....	48
Méthode Rietveld	48
Calcul de la taille des cristallites	50

II.2.2. Mesures de densité:.....	50
II.2.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG) :	51
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB):	52
II.2.5. Spectroscopie IR.....	53
II.2.6. Caractérisation électrique	53
II.2.6. a. Mesures de propriétés diélectriques :	53
II.2.6. b. Cycle d'hystérésis:.....	55
II.2.7. Mesures des constants piézoélectriques et mécaniques: d_{33} , K_p , Q_m	55
II.2.7. a. Polarisation des céramiques.....	55
II.2.7. b. Mesure de d_{33}	55
II.2.7. c. Mesure des constants K_p et Q	56
II.2.8. Analyse par spectroscopie d'impédance complexe:	57
a. Principe de la méthode.....	58
b. Interprétation des diagrammes d'impédance.....	58
c. Dispositif expérimental.....	59
Références	60

CHAPITRE. III: ELABORATION ET CARACTERISATION

DE $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$

III.1. Elaboration et caractérisation de BCTZ par voie solide	62
III.1.1. Synthèse des poudres.....	62
III.1.2. Caractérisation des poudres.....	63
III.1.2.1. Diffraction des Rayons X.....	63
III.1.2.2. Microscopie électronique à balayage	65
III.1.3. Caractérisation des céramiques	65
III.1.3.1. DRX sur céramiques frittées	65
III.1.3. 2. Mesures de densités.....	68
III.1.3. 3. Microscopie électronique à balayage	68
III.1.3.4. Mesures diélectriques	71
III.1.3. 5. Cycles d'hystérésis	73
III.1.3. 6. Caractérisation piézoélectrique	75
III.2. Elaboration et caractérisation de BCTZ par voie sol gel	72
III.2.1. Synthèse des poudres	72

III.2. 2. Caractérisation des poudres.....	79
III.2.2.1. ATD-ATG	79
III.2.2.2. Spectroscopie Infra-Rouge	80
III.2.2.3. Diffraction des Rayon X (DRX)	80
III.2.2.4. MEB sur poudre	81
III.2. 3. Elaboration et Caractérisation des céramiques	82
III. 2. 3. 1. Diffraction des RX	82
III. 2. 3. 2. MEB sur céramiques frittées	84
III. 2. 3. 3. Mesures diélectriques	85
III. 2. 3. 4. Cycle d'hystérésis.....	87
III. 2. 3. 5. Mesures piézoélectriques	88
Références	89

**CHAPITRE. IV: ETUDE DE LA COMPOSITION BCTZ-x%K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃
(x=0, 0.08, 0.1, 0.25, 0.5%)**

IV.1. Diffraction des RX	92
IV.2. Mesures de densités	98
IV.3. Microscopie électronique à balayage	99
IV.4. Mesures diélectriques	100
IV.5. Cycles d'hystérésis	107
IV.6. Propriétés piézoélectriques et mécaniques	109
IV.6. 1. Le coefficient piézoélectrique de charge d ₃₃	109
IV.6.2. Le facteur de couplage électromécanique planaire K _p	110
IV.6.3. Le facteur de qualité mécanique Q _m	111
IV.7. Etude de BCTZ0.25%BKT par spectroscopie d'impédance complexe	111
a. Z'=f (fréquence).....	111
b. Z''=f (Fréquence).....	113
c. Z''=f (Z')	115
d. Conductivité AC	119
e. Module électrique	120
Références	123

CHAPITRE. V: ETUDE DE LA COMPOSITION BCTZ-x% CuBi₂O₄

(x=0, 0.06, 0.08, 0.1, 1%)

V.1. Diffraction des rayons X	125
V.2. Influence de l'addition de CuBi ₂ O ₄ sur la densité des céramiques	131
V.3. Microscopie électronique à balayage	131
V.4. Mesures diélectriques	133
V.5. Cycles d'hystérésis	139
V.6. Mesure des constantes piézoélectriques	142
IV-6. 1. Le coefficient piézoélectrique de charge d ₃₃	142
IV.6.2. Le facteur de couplage électromécanique planaire K _p	143
IV.6.3. Le facteur de qualité mécanique Q _m	143
Références	145

CHAPITRE. VI: ETUDE DE SYSTEME NBTS-x%CuO

(x=0, 0.25, 0.5%)

VI.1. Synthèse des poudres et élaboration des céramiques	147
VI.2. Diffraction des rayons X	148
VI.3. Microscopie électronique à balayage	151
VI.4. Mesures diélectriques	153
VI.5. Mesures ferroélectriques	156
VI.6. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe	157
a. La conductivité AC	163
b. Module électrique	164
c. Temps de relaxation	167
Références	169
CONCLUSION GENERALE	171
Annexes.	173

Liste des figures

Chapitre. I

Figure I. 1: Schéma de l'effet piézoélectrique direct (a) et l'effet piézoélectrique inverse (b)	3
Figure. I. 2 : Classes cristallines et propriétés électriques	4
Figure. I.3: Notations tensorielles	5
Figure 1.4: Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire ...	9
Figure 1.5: Représentation de l'orientation des domaines ferroélectriques (a) sans champ électrique; (b) sous l'action d'un champ électrique externe.....	9
Figure.I.6 : Représentation schématique de la polarisation électronique	10
Figure.I.7 : Représentation schématique de la polarisation ionique	10
Figure.I.8 : Représentation schématique de la polarisation dipolaire	11
Figure.I.9 : Représentation schématique de la polarisation de charge d'espace.....	11
Figure. I.10: Réponse diélectrique des différents types de polarisation avec la fréquence	12
Figure 1.11: Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines au cours d'un cycle d'hystérésis	13
Figure. I.12: Cycle d'hystérésis d'un matériau (a) ferroélectrique, (b) paraélectrique.....	13
Figure. I.13: Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche)	14
Figure.I.14: Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite	14
Figure.I.15 : Evolution de P_S en fonction de la température pour une transition de 1er ordre et de 2ème ordre.....	15
Figure. I.16: Cycle d'hystérésis d'un matériau anti-ferroélectrique	18
Figure. I.17 : Applications des matériaux ferroélectriques.....	18
Figure. I. 18 : Maille élémentaire de structure pérovskite ABO_3	19
Figure.I.19 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	20
Figure I.20: Dispositions des axes de polarisation spontanée dans les différents systèmes cristallins a) Quadratique (6 directions) b) Rhomboédrique (8directions)	21
c) Orthorhombique (12directions possibles)	
Figure .I.21: Diagramme de phase de la solution solide $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$	22
Fig.1.22 : Transitions de phases de $BaTiO_3$	24
Figure.I.23 : La structure de $BaTiO_3$ à $T > T_c$, et $T < T_c$	24

Chapitre. II

Figure II-1: Etapes de l'élaboration d'une céramique	39
Figure.II.2 : Etapes de synthèse des poudres	40
Figure.II.3 : Schéma de l'attriteur	41
Figure. II.4 : Cycle thermique calcination des poudres	41
Figure.II.5 : Représentation schématique de la méthode citrate	43
Figure .II.6 : Formule semi-développée de l'acide citrique	44
Figure.II.7: Schéma de principe d'un pressage isostatique et photo de la presse.....	45
Figure II.8: Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre	45
Figure.II.9 : Cycle thermique de frittage des céramiques	47
Figure.II.10: Balance équipée d'un appareil de pesée hydrostatique	51
Figure.II.11 : Schéma d'une céramique diélectrique	53
Figure II.12: Diagramme de phase entre l'intensité et la tension aux bornes d'un condensateur	54
Figure II. 13: Schéma du montage Saywer – Tower	55
Figure II.14: Piézomètre	56
Figure.II.15 : L'impédancemètre HP 4194	56
Figure II.16: Evolution du module et de la phase de l'admittance d'un matériau ferroélectrique	57
Figure.II.17 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau Poly cristallin.....	58
Figure II.18: (a) schéma de la Cellule de mesure, (b) photo de impédancemètre HP 4284A	59

Chapitre. III

Figure.III. 1: Schéma du procédé d'élaboration des poudres BCTZ pur par voie solide..	62
Figure.III.2 : (a) Diffractogrammes des rayons X des poudres BCTZ calcinées à 1250, 1280 et 1300°C, (b) Diffractogramme élargit à 45°C	63
Figure.III.3 : Diffractogramme de rayons X d'une poudre BCTZ calcinée à 1280°/2h après affinement Rietveld.....	64
Figure.III.4 : Images MEB des poudres BCTZ calcinées à (a)1250, (b) 1280 et	

(c) 1300°C	65
Figure.III.5: Les diffractogrammes de rayons X des céramiques BCTZ issues des poudres calcinées à (a)1250°C, (b) 1280°C) et (c)1300°C et frittées à 1400, 1450, 1500, 1550°C .	67
Figure. III.6 : Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage des céramiques calcinées à 1250, 1280, et 1300°C	68
Figure. III.7 : Variation des tailles des grains en fonction de la température de frittage pour céramique calcinée à 1250, 1280, et 1300°C	69
Figure.III.8 : Les images MEB des céramiques BCTZ calcinées et frittées à différentes températures	70
Figure.III.9 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition BCTZ calcinée à1250°C et frittées à différentes températures	72
Figure.III.10 : Effet de la température de calcination sur les cycles d'hystérésis des céramiques frittées à 1450°C.....	74
Figure.III.11 : Effet de la température de frittage sur les cycles d'hystérésis des céramiques calcinée à 1280°C.....	75
Figure. III.12 : Evolution des constantes piézoélectriques en fonction de la température de frittage (a)d ₃₃ , (b) k _p ,(c)Q _m des céramiques BCTZ pour les températures de calcination :1250 ,1280 et 1300°C	76
Figure.III.13: Cycle de calcination de la poudre	78
Figure.III.14 : Organigramme de synthèse BZT-BCT par voie citrate	78
Figure III.15: Courbe ATD-ATG du gel BZT-BCT séché à 150°C/2h	79
Figure. III.16 : Spectre Infrarouge réalisé sur un comprimé	80
Figure. III.17: Diffractogramme des RX sur poudre de BZT-BCT calcinée à 700°C pendant 2h.....	81
Figure.III.18 : Images MEB des poudres BCTZ synthétisées par voie citrate et calcinées à 700°C/2H	82
Figure.III.19 : Cycle de frittage des céramiques BCTZ	82
Figure.III.20 : DRX sur céramique frittée	83
Figure.III.21 : Diffractogramme de rayons X d'une poudre BCTZ calcinée à 1280°/2h après affinement Rietveld	84
Figure.III.22 : Image MEB d'une céramique BCTZ frittée à 1400°C et la distribution granulométrique	85
Figure.III.23 : Variation de permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences.....	86

Figure.III.24 : Variation de l'inverse de permittivité en fonction de la température à 1kHz.....	86
Figure.III.25 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$	87
Figure.III.26 : Cycle d'hystérésis	88

Chapitre. IV

Figure. IV.1 : Diffractogrammes des RX des céramiques BCTZ-x%KBT	93
Figure.IV.2 : Deconvolution des pics	94
Figure.IV.3 : Evolution de taux des phases rhomboédrique et quadratique en fonction de la teneur en KBT.....	95
Figure.IV.4 : Evolution de taux des phases rhomboédrique et quadratique en fonction de la teneur en KBT.....	96
Figure IV.5 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la teneur en KBT.....	98
Figure IV.6 : Evolution de la densité en fonction de la composition	98
Figure.IV.7 : Images MEB des céramiques BCTZ-x%KBT (x=0, 0.08, 0.1, 0.25et 0.5%)	100
Figure. IV.8 : Evolution des constantes diélectriques en fonction de la température des céramiques BCTZ-x% KBT à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz)	102
Figure IV. 9 : Inverse de la permittivité relative en fonction de la température de la composition BCTZ-x% KBT frittée à 1180°C.....	105
Figure IV. 10 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BZT-x% KBT.....	106
Figure IV. 11 : Cycle d'hystérésis de BCTZ-x% BKT.....	109
Figure.IV.12 : Variation de la constante de charge en fonction de x% KBT	110
Figure IV.13 : Variation du facteur de couplage k_p en fonction x% BKT.....	110
Figure IV.14 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition (KBT%).....	111
Figure.IV.15 : Variation de Z' en fonction de la fréquence de BCTZ-0.25% BKT	113
Figure. IV.16 : Variation de Z'' en fonction de la fréquence de BCTZ-0.25% BKT	114
Figure.IV.17 : Variation de Z'' en fonctionde Z'	116
Figure .IV.18 : Circuit équivalent au diagramme de Nyquist.....	117
Figure.IV.19 : Variation de la conductivité des grains et des joints de grains	

en fonction de l'inverse de la température	119
Figure.IV.20 : Variation de la conductivité AC en fonction de la fréquence	120
Figure.IV.21 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') de BCTZ-0.25% BKT en fonction de la fréquence à différentes températures.....	121
Figure.IV.22 : Variation de la partie réelle de module (M') de BCTZ-0.25% BKT en fonction de la fréquence à différentes températures.....	122
Figure.IV.23 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') en fonction de sa partie réelle (M') de BCTZ-0.25% BKT à différentes températures	123

Chapitre. V

Figure.V. 1 : Diffractogrammes des RX des céramiques BCTZ-x% CuBi_2O_4	126
Figure. V.2 : Deconvolution des pics.....	127
Figure.V.3 : Evolution de taux des phases rhomboédrique et quadratique en fonction de la teneur en CuBi_2O_4	128
Figure.V.4 :Diagramme observé, calculé et leur différence, issus d'un affinement par la méthode Rietveld pour BCTZ-0.06 CuBi_2O_4	129
Figure.V.5 : Evolution des paramètres de la maille (a) et de volume de la maille(b) en fonction du taux de CuBi_2O_4	130
Figure. V.6 : Variation de la densité des céramiques BCTZ-x% CuBi_2O_4	131
Figure.V.7 : Images MEB et distribution des taille des particules.....	133
Figure.V.8 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition BCTZ-x% CuBi_2O_4 à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz).....	135
Figure .V. 9 : Inverse de la permittivité relative en fonction de la température de la composition BCTZ-x% CuBi_2O_4 frittée à 1180°C.....	137
Figure.V. 10 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BZT-x% CuBi_2O_4	139
Figure.V.11 : Cycles d'hystérésis mesuré pour BCTZ-x% CuBi_2O_4	141
Figure.V.12 : variation de la constante de charge d_{33} en fonction de la composition.....	142
Figure IV.13 : Variation du facteur de couplage k_p en fonction de la composition x% CuBi_2O_4	143
Figure IV.14 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition (% CuBi_2O_4).....	144

Chapitre.VI

Figure.VI.1 : Diffractogrammes des RX des céramiques NBTS-x% CuO(x=0,0.25et 0.5%)	149
Figure. VI.2 : Microstructures des céramiques NBTS-x%CuO(x=0,0.25et 0.5%)	151
Figure. VI.3 : Histogrammes de la taille moyenne des particules des céramiques NBTS=x%CuO	152
Figure. VI.4 : Variation de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NBTS- x%CuO (x=0, 0.25et 0.5) en fonction de la température à 1kHz, 10kHz et 100kHz	154
Figure. VI.5 : La variation de $\ln [(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)]$ en fonction de $\ln (T - T_m)$ de NBTS-x% CuO (x=0, 0.25 et 0.5)	156
Figure.VI.6 : Cycles hystérésis des compositions NBTS-x% CuO(x=0, 0.5)	157
Figure. VI.7 : Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures	158
Figure. VI.8 : Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures	159
Figure. VI. 9 : Impédance complexe (Diagramme de Nyquist) de NBTS-0.5%CuO	160
Figure.VI.10 : Modèle électrique équivalent utilisé pour modéliser la réponse aux fréquences imposées du matériau étudié	161
Figure. VI.11 : Variation de la conductivité (DC) des grains en fonction de $1000/T$ pour NBTS-0.5%CuO	162
Figure. VI.12 : Variation de logarithme de la conductivité σ_{ac} de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures	164
Figure.VI.13 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures	165
Figure.VI.14 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') en fonction de sa partie réelle (M') de NBTS-0.5% CuO à différentes températures	166
Figure.VI.15 : La courbe normalisée de module électrique de NBTS-0.5% CuO à différentes températures	167
Figure.VI.16 : Diagramme d'Arrhenius de temps de relaxation, $\ln (\tau_z'')$ et $\ln (\tau_M'')$ en fonction de $1000/T$	168

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Pages

Chapitre. I

Tableau. I.1: Différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique.	6
Tableau. I.2: Constantes physiques de quelques matériaux piézoélectriques.....	8
Tableau. I.3 : Comparaison entre ferroélectrique classique et ferroélectrique relaxeur	17

Chapitre. III

Tableau.III.1 : Caractéristiques des poudres utilisées pour la synthèse de BCTZ par voie solide	62
Tableau.III.2 : Evolution avec la température de calcination des tailles moyennes des cristallites.....	64
Tableau.III.3 : Paramètres de maille des céramiques BCTZ frittées à différentes températures	67
Tableau. III.4 : Les propriétés diélectriques des céramiques BCTZ calcinées à 1250°C et frittées à plusieurs températures, issues de la poudre calcinée à 1250°C	73
Tableau.III. 5 : Caractéristiques des précurseurs utilisées pour la synthèse de BCTZ par voie citrate	77
Tableau.III.6: Résultats d'affinement rietveld de la céramique BCTZ frittée à 1400°C ..	84
Tableau.III.7 : Constantes piézoélectriques mesurée sur une céramique BCTZ frittée à 1400°C/2h.....	88

Chapitre.IV

Tableau. IV.1 : Les paramètres de maille et le volume de la maille calculés à partir de l'affinement rietveld des céramiques BCTZx%KBT	96
Tableau.IV.2 : Taille moyenne des grains de céramiques BCTZ-x%KBT	100
Tableau.IV.3: Température de curie weiss (T _{cw}), température de déviation à la loi de curie Weiss(T _d), l'écart à la loi de curie Weiss, degré de difusivité(γ)	107
Tableau.IV.4 : Les valeurs de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de pourcentage en KBT	109

Tableau.IV.5 : Résultats de l'affinement utilisant le logiciel Z view	118
--	------------

Chapitre. V

Tableau.V.1 : Les paramètres de maille et le volume de la maille calculés à partir de l'affinement rietveld	129
--	------------

Tableau.V.2 : Température de curie weiss (T _{cw}), température de déviation à la loi de curie Weiss(T _d), l'écart à la loi de curie Weiss, degré de difusivité(γ)	139
---	------------

Tableau. V.3 : Les valeurs de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de pourcentage en CuBi ₂ O ₄	141
---	------------

Chapitre. VI

Tableau. VI.1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres NBTS-x%CuO	147
--	------------

Tableau. VI. 2 : Les paramètres de maille et la quadraticité des céramiques NBTSx% CuO.....	150
--	------------

Tableau. VI.3 : Résultats de l'affinement utilisant le logiciel Zview	161
--	------------

Liste d'abréviations et de symboles:

BT: BaTiO₃

PZT: Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃

BCTZ: (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃

BZT-0.5BCT: (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃

BZT-BCT: (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃

NBT-BT : (1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-xBaTiO₃

PVDF: Fluorure de Polyvinylidène.

PVDF-TrFE : fluorure de polyvinylidène-trifluoro éthylène.

PVA: Acool polyvinélique.

Quartz: SiO₂.

T_c: Température de curie.

θ: Angle de bragg .

DRX: Diffraction des rayons X.

a, b, c : Paramètres de maille.

t: facteur de tolerance.

°C: Degré celcius.

ε_r: Permittivité relative.

ε₀: permittivité de vide.

ΔT_m: Degré de déviation à la loi de Curie-Weiss.

T_{cw}: Température de Curie-Weiss.

C: Constante de Curie.

ρ: résistivité

σ: conductivité électrique

tgδ : facteur de dissipation.

S: Surface

e: Epaisseur.

d₃₃: Constante piézoélectrique.

T_m: Température maximale qui correspond à une permittivité maximale (dans un relaxeur).

P_r: Polarisation rémanente.

P_s: Polarisation à saturation.

E_c: champ coercitif.

γ : Constante de diffusion.

MPB: Frontière de phase morphotropique.

Liste d'abréviations et de symboles:

Å: Angström.

eV: Eletron volt

MEB: Microscopie électronique à balayage.

ATD: Analyse thermique différential.

ATG: Analyse thermogravimétrique.

SIC: Spectroscopie d'impédance complexe.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La Piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

Les matériaux piézoélectriques de structure pérovskite ABO_3 présentent un grand intérêt en raison de leur structure relativement simple et leurs propriétés physiques intéressantes qui peuvent être modifiées par substitution ou par formation de solutions solides avec d'autres compositions.

Parmi les matériaux piézoélectriques de structure pérovskite, la solution solide $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) avec une composition proche de la zone morphotrope $x=0.48\%$ est la plus utilisée dans plusieurs domaines d'application en raison de ces bonnes caractéristiques piézoélectriques et son excellent coefficient de couplage électromécanique. Elle est utilisée dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement ou moteurs piézoélectriques. Cette composition, présente l'inconvénient de contenir plus de 60% de plomb, qui est nocif pour l'homme et l'environnement.

Ainsi, les travaux actuels sont orientés vers la recherche de nouvelles compositions piézoélectriques sans plomb performantes susceptible de remplacer le PZT.

Parmi les matériaux piézoélectriques sans plomb, les familles $(1-x) Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{3-x}$ ($Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ (BCTZ) et $(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_{3-x}BaTiO_3$ (NBT- BT) apparaissent comme des alternatives possibles aux matériaux à base de plomb.

Dans ces composés, des réponses piézoélectriques élevées ont été observées en relation avec la présence d'une zone morphotrope, comme pour le PZT.

Cependant ces deux compositions souffrent de deux inconvénients : une température de frittage élevée, et une température de curie faible pour la composition $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}TiO_3$ ce qui limite son application dans plusieurs domaines.

L'objectif de ce travail, est l'optimisation de procédé d'élaboration par voie solide des céramiques BCTZ, et l'étude de l'effet des méthodes de synthèse sur les propriétés structurales et électriques de cette composition.

D'autre part, nous avons utilisé la voie solide pour préparer les céramiques $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94-x}Ba_{0.06}TiO_3 + 0.03.\%Sm_2O_3 -x\% CuO$ et BCTZ avec les ajouts: $CuBi_2O_4$ et $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques élaborées telles que la diffraction des RX, la microscopie électronique à balayage, la

spectroscopie infra rouge et la spectroscopie d'impédance complexe, cette dernière est une technique d'analyse puissante qui permet de simplifier l'interprétation des phénomènes physico-chimiques des matériaux étudiés tel que l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques des céramiques par la modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon analysé.

Cette thèse s'articule autour de six chapitres principaux.

Le premier chapitre aborde les principes fondamentaux de la piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité, des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite ainsi que leurs principales applications. De même, il traite des divers matériaux ferroélectriques sans plomb, notamment BCTZ et NBT-BT, matériaux qui constituent l'objet de ce travail de thèse.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse des poudres et l'élaboration des céramiques par voies solide et sol gel et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structural et électriques des matériaux synthétisés.

Le troisième chapitre est dédié dans une première partie à l'étude de l'effet des conditions de synthèse (calcination et frittage) des poudres et des céramiques par voie solide de la composition $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ pur sur les propriétés électriques. La deuxième partie est consacrée à la synthèse de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ par voie sol gel et la caractérisation structurale et électriques des céramiques.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'effet de $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ sur les propriétés structurales et électrique de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ synthétisé par voie solide.

Dans le cinquième chapitre nous présentons l'effet de $CuBi_2O_4$ sur la température de frittage et sur les propriétés électriques de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$

Le sixième chapitre, est consacré à l'étude de l'effet de l'ajout CuO sur la structure la microstructure et les propriétés ferroélectriques de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}-Ba_{0.06}TiO_3 + 0.03.\%Sm_2O_3(NBTS)$.

Chapitre I

Généralités

I.1. La Piézoélectricité

La piézoélectricité a été découverte pour la première fois par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 [1], ils ont observés que l'application d'une contrainte mécanique sur certains cristaux tels que le quartz (SiO_2) ou les sels de la Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$), fait apparaître des charges électriques en surface : c'est l'effet piézoélectrique directe (Figure.I.1(a)).

En 1881 Lippmann suggère l'existence de l'effet piézoélectrique inverse (déformation d'un matériau sous l'action d'un champ électrique (Figure.I.1 (b)) qui est vérifié expérimentalement par les frères Curie au cours de la même année [2].

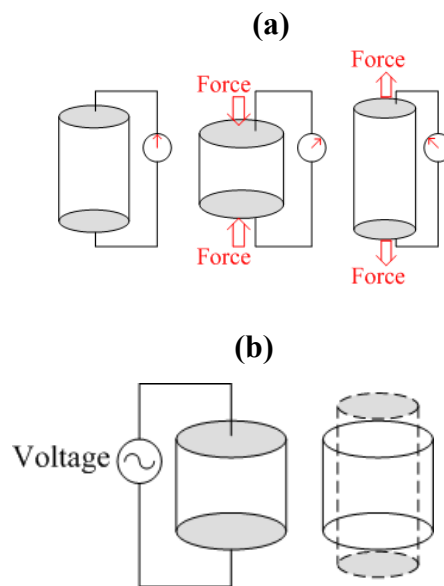


Figure I. 1: Schéma de l'effet piezoelectric direct (a) et l'effet piézoélectrique inverse (b)

L'effet piézoélectrique dans un matériau est directement lié à sa structure cristalline, Pour qu'un cristal soit piézoélectrique il faut que sa structure soit dépourvue de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines existants, 21 ne présentent pas de centre de symétrie, mais parmi celles -ci, 20 seulement sont piézoélectriques [3]. (figure.I.2).

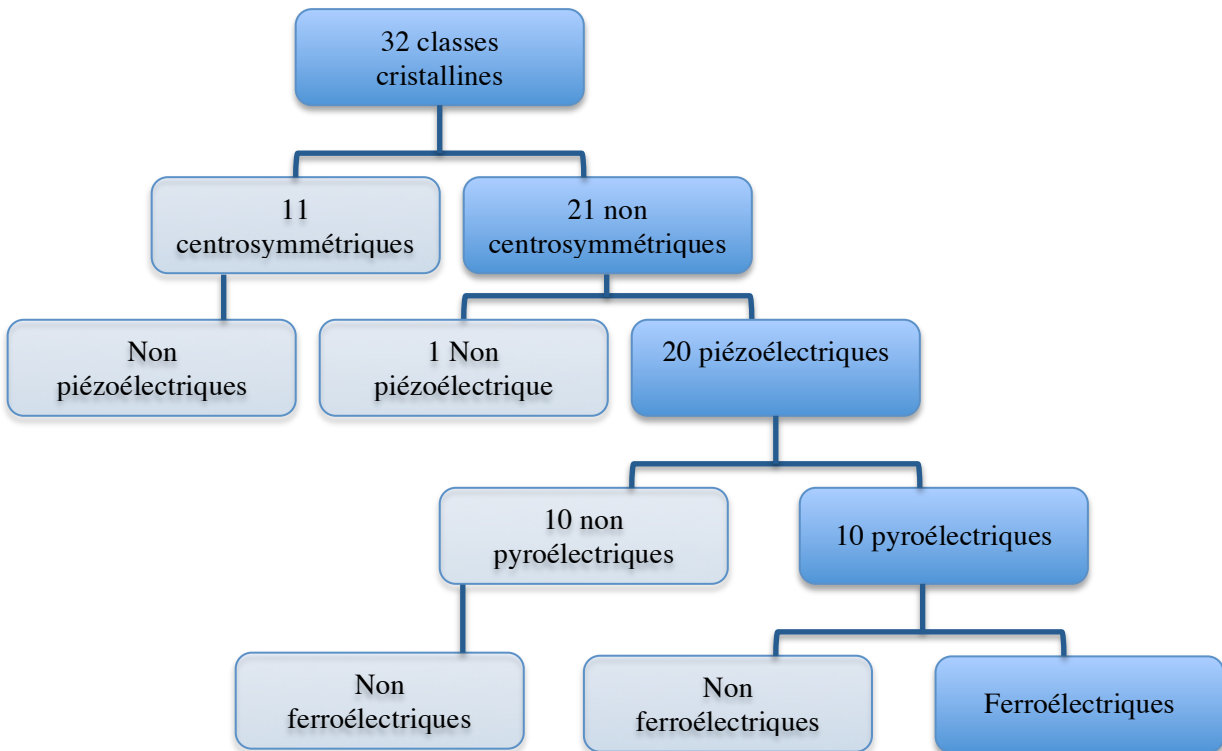


Figure. I. 2 : Classes cristallines et propriétés électriques.

I.2. Les coefficients piézoélectriques

Les caractéristiques piézoélectriques traduisent le couplage entre les variables mécaniques (déformation S ou contrainte T) et électriques (induction électrique D ou champ électrique E). On compte quatre modules piézoélectriques différents formant un tenseur d'ordre 3, et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques:

$$\left. \begin{aligned}
 \mathbf{d}_{mi} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{nm}^T \cdot \mathbf{g}_{ni} = \mathbf{e}_{mi} \cdot \mathbf{S}_{ji}^E \\
 \mathbf{g}_{mi} &= \boldsymbol{\beta}_{nm}^T \cdot \mathbf{d}_{mi} = \mathbf{h}_{mi} \cdot \mathbf{S}_{ji}^D \\
 \mathbf{e}_{mi} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{nm}^S \cdot \mathbf{h}_{ni} = \mathbf{d}_{mi} \cdot \mathbf{C}_{ji}^E \\
 \mathbf{h}_{mi} &= \boldsymbol{\beta}_{nm}^T \cdot \mathbf{e}_{ni} = \mathbf{g}_{mi} \cdot \mathbf{S}_{ji}^D
 \end{aligned} \right\} M, n=1 \text{ à } 3 \text{ et } i, j=1 \text{ à } 6$$

\mathbf{d}_{mi} : La constante de charge ($C.N^{-1}$).

$\boldsymbol{\varepsilon}_{nm}^T$: La permittivité diélectrique à contrainte constante ($F.m^{-1}$).

$\boldsymbol{\varepsilon}_{nm}^S$: La permittivité diélectrique à déformation constant ($F.m^{-1}$).

\mathbf{g}_{ni} : La constante de tension $m.V.N^{-1}$ ou $m^2.C^{-1}$.

\mathbf{e}_{mi} : La constante piézoélectrique (C.m^{-2} ou $\text{N.m}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

\mathbf{S}_{ji}^E : La souplesse à champ électrique constant ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$).

β_{nm}^T : L'impérmeabilité diélectrique à contrainte constant ($\text{m} \cdot \text{F}^{-1}$).

\mathbf{h}_{mi} : La constante piézoélectrique (N.C^{-1}).

\mathbf{S}_{ji}^D : La souplesse à déplacement électrique constant ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$).

ϵ_{nm}^S : La permittivité diélectrique à déformation constant (F.m^{-1}).

\mathbf{C}_{ji}^E : La rigidité à déformation constant (N.m^{-2}).

Les notations tensorielles sont représentées dans la **figure I.3 [4]**.

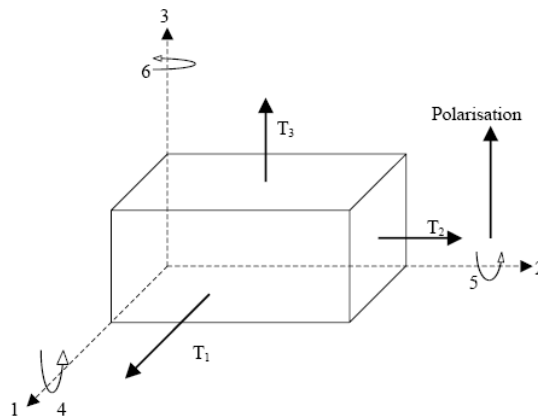


Figure. I.3: Notations tensorielles.

- **Constante de charge « d »**: traduit la liaison entre la contrainte et l'induction électrique à champ nul ou constant (en C/N ou m/V).

- **Constante de tension « g »**: indique la relation entre la contrainte mécanique et le champ électrique à induction nulle ou constant (en Vm/N ou m^2/C)

- **Constante piézoélectrique « e »**: indique la relation entre la déformation et l'induction électrique à champ nul ou constant (en C/m^2 ou N/Vm).

- **Constante piézoélectrique « h »**: traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ électrique à induction nulle ou constante (en V/m ou N/C).

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique K . Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le

matériau piézoélectrique [5]

$$K = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}}$$

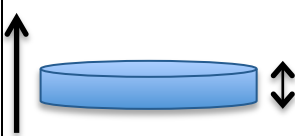
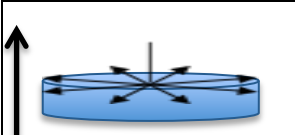
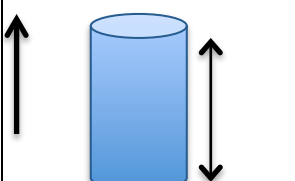

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration.

Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Les différents modes de vibration d'un piézoélectrique sont représentés dans le tableau. I.1

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.

Tableau I.1: Différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique [6].

Forme de l'échantillon	Mode de vibration	Conditions	Coefficient de couplage
	Épaisseur	$\frac{d}{t} > 10$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^S \cdot C_{33}^D}}$
	Radial	$\frac{d}{t} > 10$	$k_p = K_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{S_{12}^E}{S_{11}^E}}}$
	Longitudinal	$d < \frac{h}{2.5}$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot S_{33}^E}}$
	Transversal	$e, l < \frac{L}{5}$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{S_{11}^E \cdot \epsilon_{33}^T}}$
Direction de polarisation: \longrightarrow direction de déformation: \longleftrightarrow <i>d: est le diamètre, e: l'épaisseur, L: la longueur, l: la largeur et h: la hauteur.</i>			

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

$$Q_m = \frac{\text{énergie emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

I.3. Les matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques peuvent être classés en quatre grandes familles : Les céramiques, les polymères, les composites et les cristaux :

I.3.1. Les céramiques

Sont des matériaux piézoélectriques à fort couplage électromécanique et haute densité. La propriété de piézoélectricité est liée à la structure cristalline des céramiques. La maille cristalline possède un dipôle permanent qui confère à ces matériaux des valeurs de permittivité diélectrique élevées. Les céramiques piézoélectriques les plus connues sont le titanate de baryum (BaTiO_3) et le titanate zirconate de plomb (PZT), qui restent les plus utilisés dans l'industrie en raison de leurs très bonnes propriétés piézoélectriques et la maîtrise de leur fabrication.

I.3.2. Les polymères

Tels que le PVD, le PVDF-TrFE, les polyamides impairs possèdent des propriétés piézoélectriques, qui proviennent de la présence de dipôles intrinsèques au polymère. Les propriétés piézoélectriques dans ce type de polymères sont très fortement liées à la présence des zones cristallines.

Afin d'améliorer leur couplage électromécanique, des procédés de traitement thermique et d'étirement mécanique permettent d'augmenter le taux de cristallinité ou de donner une orientation préférentielle aux cristallites.

La polarisation de ces polymères nécessite l'application de champs élevés ce qui présente une contrainte pour leur application.

I.3.3. Les Composites

Le terme composite signifie l'association de deux ou plusieurs éléments à l'échelle macroscopique dans le but d'élaborer un nouveau matériau ayant de nouvelles propriétés, ces matériaux ont fait leur apparition au début des années 80.

Leur origine provient du constat selon lequel aucun matériau existant n'avait à la fois une impédance acoustique assez faible pour bien transmettre son énergie aux tissus biologiques et une valeur de k_t élevée. En effet, les céramiques souffrent d'une impédance acoustique, trop élevée et les polymères d'une valeur de k_t trop faible. L'idée est donc née qu'il fallait utiliser à la fois une céramique à k_t élevée, associée à un matériau de faible impédance acoustique de sorte que le matériau résultant ait une impédance acoustique plus faible tout en gardant un k_t comparable avec celui d'une céramique.

I.3.4. Les cristaux

Le cristal piézoélectrique le plus connu est le quartz mais ses propriétés sont peu attrayantes pour les applications de transducteurs médicaux : son impédance acoustique est relativement élevée et son coefficient de couplage très faible.

D'autres cristaux, tel que le niobate de lithium (LiNbO_3) ou le tantalate de lithium (LiTaO_3) présentent des valeurs de k_t plus élevées.

Le coût élevé et la fragilité de ces cristaux expliquent que l'on ne les retrouve que très peu dans les produits industriels actuels.

Les propriétés des différents matériaux piézoélectriques sont regroupées dans le tableau.I.2.

Tableau. I.2: Constantes physiques de quelques matériaux piézoélectriques

	BaTiO₃	PZT	PVDF	Quartz	LiNbO₃
Masse volumique (g/cm ³)	5.7	7.5	1.76	2.65	4.64
Permittivité diélectrique relative ϵ_r	1250-10000	500-6000	12	4.5	40
Coefficient piézoélectrique d_{33} (Pc/N)	110	600	-20	2.3	15
Température de curie (°C)	130	350	180	573	1210

I. 4. La pyroélectricité

La pyroélectricité traduit la capacité d'un matériau à changer sa polarisation sous l'action d'une variation de température. Cependant cet effet est assez limité par rapport à l'effet piézoélectrique, et le coefficient de couplage électrothermique obtenu dans le cas de la pyroélectricité ne dépasse que rarement les 10% [7].

Malgré la forte similitude entre la piézoélectricité et la pyroélectricité, plusieurs points différencient les deux phénomènes : Premièrement, la piézoélectricité peut se manifester selon plusieurs axes (d'où une notation tensorielle), ce qui n'est pas le cas de la pyroélectricité, qui ne nécessite pas une notation matricielle (la température θ est un scalaire). De plus la

conversion pyroélectrique dépend fortement du point de fonctionnement, ce qui s'explique par un travail autour d'une température non nulle. De manière analogue, on retrouverait un comportement similaire dans le cas piézoélectrique en appliquant une précontrainte au matériau [8].

I. 5. La ferroélectricité

Une substance ferroélectrique est une substance qui possède une polarisation spontanée et permanente en l'absence de champ électrique extérieur appliqué. La direction de la polarisation d'une telle substance peut être inversée sous l'action d'un champ électrique de sens opposé [9, 10].

L'existence de la polarisation spontanée dans ces matériaux est liée à leur structure non centro-symétrique, c'est-à-dire à leur anisotropie et au fait que le barycentre de leurs charges électriques positives et négatives n'est pas confondu [11]. La figure.I.4 schématise une maille non polaire et une maille polaire.

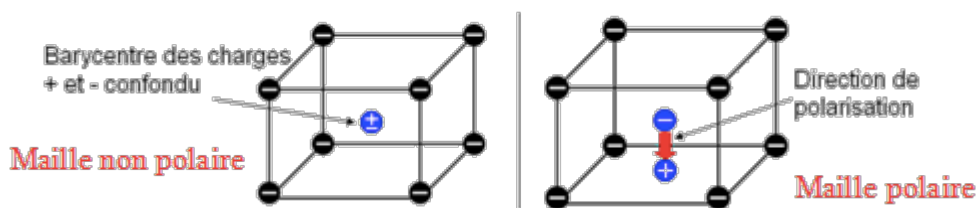


Figure I.4: Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire

I.5. 1. Les domaines ferroélectriques

A l'échelle macroscopique, Les céramiques ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Le grain est composé de regions homogènes appelées: domaines [12] séparées par des parois. Chaque domaine possède un vecteur polarisation de sens différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines.

Sous l'action d'un champ électrique externe, les murs de domaines peuvent se déplacer en agrandissant un domaine dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ appliqué et en diminuant le volume d'un autre [13].

La figure.I.5 montre une représentation simplifiée de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique externe.

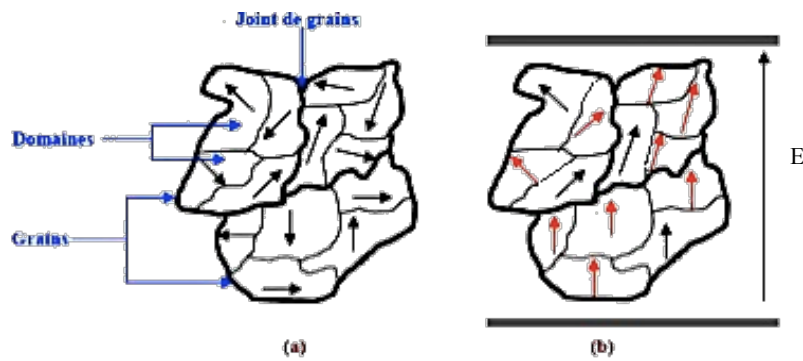


Figure 1.5: Représentation de l'orientation des domaines ferroélectriques (a) sans champ électrique; (b) sous l'action d'un champ électrique externe (E).

En absence de champ électrique extérieur, le vecteur de polarisation qui caractérise chaque domaine est orienté aléatoirement de façon à conférer au matériau une propriété non polaire à l'échelle macroscopique lorsque tous les domaines sont pris en compte dans l'échantillon [14].

I.5.2. Types de polarisations :

Les céramiques ferroélectriques peuvent présenter 4 types de polarisation [15], Cette dernière dépend du type de matériau et du champ extérieur appliqué.

- **Polarisation électronique:** lorsqu'un champ électrique est appliqué à un atome, il y a un décalage d'électrons par rapport au noyau. Ceux-ci seront concentrés sur le côté opposé à la charge positive, les barycentres des deux types de charges ne coïncident plus, il y a donc naissance d'un dipôle induit, et par conséquent d'un moment dipolaire.

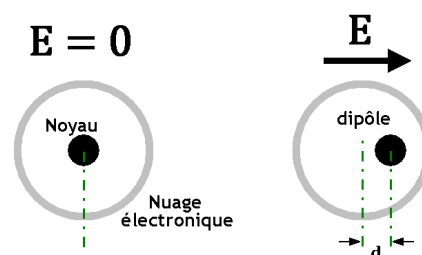


Figure.I.6 : Représentation schématique de la polarisation électronique

- **Polarisation ionique:** elle résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. Les ions étant relativement lourds, par rapport aux électrons, ce type de polarisation s'établit plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion et de son environnement. La polarisation ionique crée des dipôles induits et

disparaît avec la suppression du champ appliqué. Elle est présente dans la plupart des matériaux céramiques.

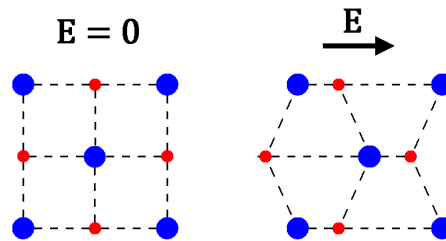


Figure.I.7 : Représentation schématique de la polarisation ionique

- **Polarisation dipolaire :** En l'absence du champ appliqué, ces types de dipôles sont initialement présents dans le matériau. Cependant, du fait de leur orientation spatiale aléatoire, la polarisation totale est nulle. Par l'application du champ, ces dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et la polarisation totale devient non nulle. Ce type de polarisation dépend fortement de la température.

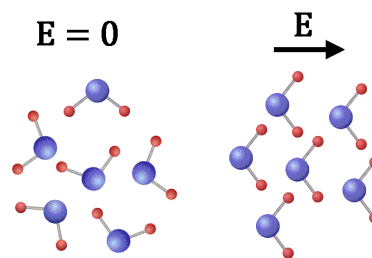


Figure.I.8 : Représentation schématique de la polarisation dipolaire

- **Polarisation par charge d'espace :** Cette polarisation résulte de déplacement de charges (déplacement d'ions, donc de matière) dans le matériau suite à l'application d'un champ électrique. La répartition des charges au niveau des interfaces entre le matériau et le milieu extérieur n'est plus équilibrée, et il en résulte ainsi l'apparition d'une polarisation.

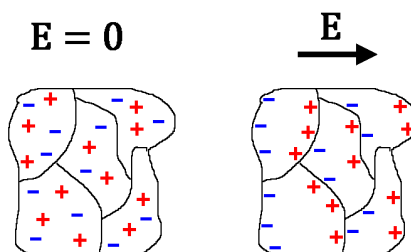


Figure.I.9 : Représentation schématique de la polarisation de charge d'espace.

Lors de l'application d'un champ électrique, ces types de polarisation apparaissent selon leur

temps de relaxation respectifs (figure I.10). Lorsque la fréquence augmente, les contributions de chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres suivies d'un pic qui apparaît à chaque fois sur la partie imaginaire de la permittivité correspondant à la relaxation de l'espèce concernée.

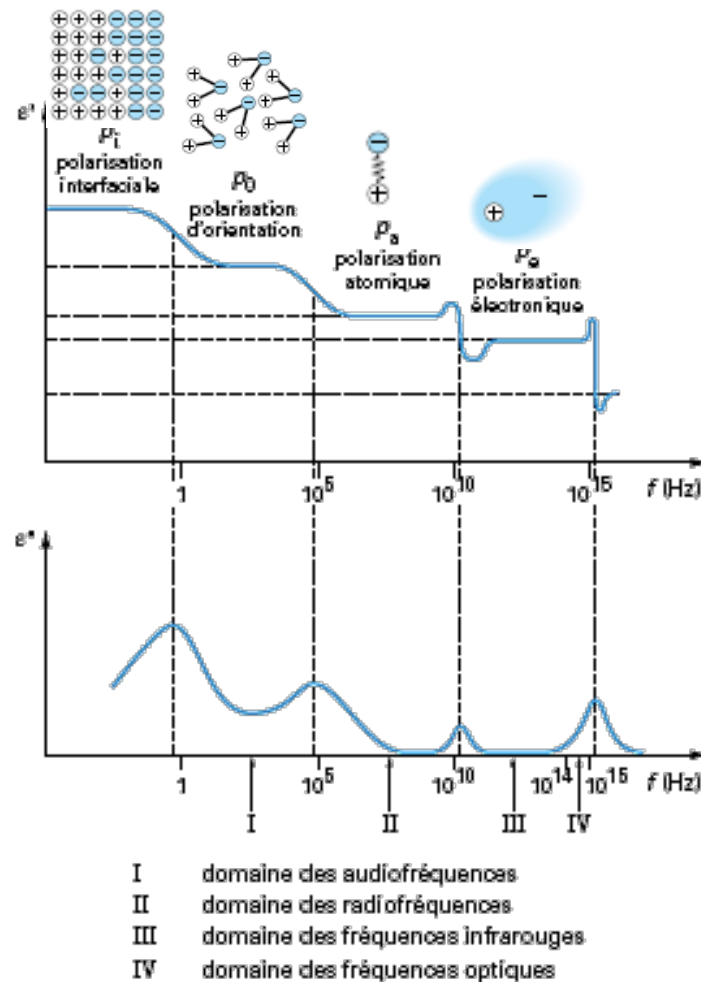


Figure. I.10: Réponse diélectrique des différents types de polarisation avec la fréquence

I. 5. 3. Le cycle d'hystérésis:

En appliquant un champ électrique, le déplacement des parois conduit à l'agrandissement des domaines qui sont polarisés dans le sens du champ électrique appliqué.

La variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué n'est pas linéaire, mais se présente sous la forme d'un cycle d'hystérésis (figure.I.11).

A l'état initial (champ extérieur nul), le matériau ne possède pas de polarisation macroscopique. L'application d'un champ électrique dans une direction et un sens donné conduit à la croissance des domaines ayant leur vecteur de polarisation dirigé dans le sens du champ électrique appliqué jusqu'à saturation, ce qui correspond à la polarisation de

saturation: P_{sat} . En diminuant le champ électrique appliqué jusqu'à champ nul, le matériau ferroélectrique reste polarisé, et pour un champ nul, la valeur de la polarisation correspond à la polarisation rémanente: P_r .

Pour une valeur de champ E_c (champ coercitif), la polarisation du matériau redevient nulle.

Au cours du cycle, on peut ainsi inverser la polarisation en inversant le champ appliqué.

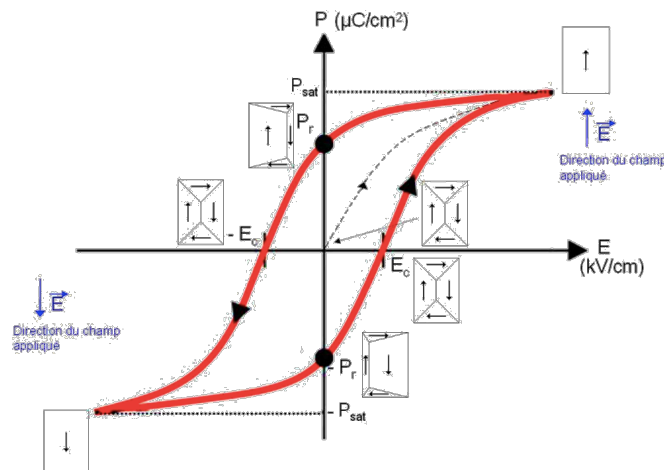


Figure 1.11: Représentation simplifiée de l'évolution de l'architecture des domaines au cours d'un cycle d'hystérésis

I.5. 4. La température de Curie

Les ferroélectriques constituent une sous classe des matériaux pyroélectriques, leur polarisation spontanée varie donc en fonction de la température. Au dessus d'une certaine température, appelée température de Curie T_C , la polarisation spontanée disparaît à cause de l'agitation thermique trop élevée, le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique (figure.I.12) [16], la permittivité relative ϵ_r du matériau atteint alors sa valeur maximale à la température T_C du matériau.

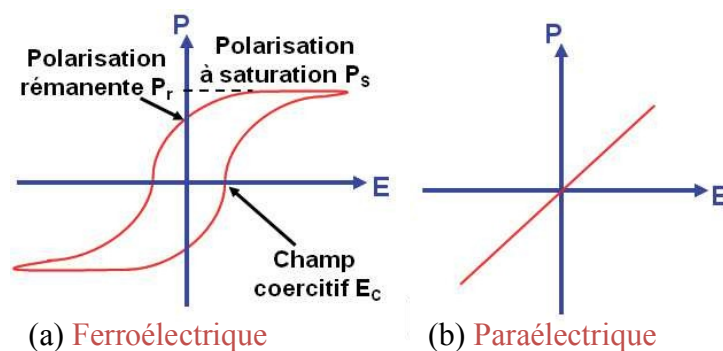


Figure. I.12: Cycle d'hystérésis d'un matériau (a) ferroélectrique, (b) paraélectrique.

I.5. 5. Type et ordre de transition ferroélectrique-paraélectrique

Du point de vue microscopique, on distingue les transitions de type ordre-désordre et les transitions de type displacives. .

- **la transition ordre-désordre** : la polarisation spontanée est due à un ordre dans l'orientation de molécules portant un moment dipolaire. Aux basses températures, les molécules sont alignées entre elles, alors qu'à hautes températures, l'agitation thermique rompt cet ordre. Le passage d'une phase à l'autre s'opérant de façon continue (pas de coexistence des deux phases), la transition de phase entre les états ferroélectrique et paraélectrique est ainsi du second ordre (Figure.I.13).

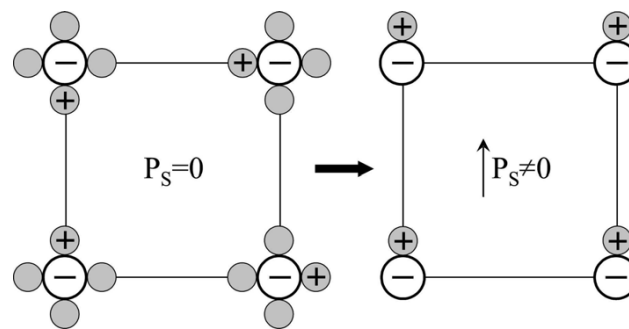


Figure. I.13: Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site

- **la transition displacive** (figure I.14), la phase haute température est centrosymétrique : il n'existe alors aucun dipôle. Lorsque la température diminue, la phase haute température devient instable. Lorsque la transition de phase a lieu, la distorsion de la maille cristalline engendre la déformation des octaèdres, ainsi que la différenciation des barycentres associés aux ions positifs et aux ions négatifs. Ces barycentres, ne coïncidant plus, créent un dipôle électrique élémentaire dans chaque cellule cristalline à l'origine d'une polarisation spontanée.

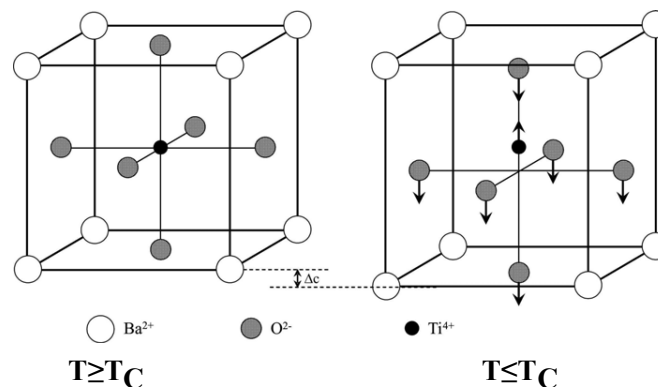


Figure.I.14: Transition de phase de type displacif dans BaTiO₃ de structure pérovskite.

D'un point de vue thermodynamique, une transition de phase peut être de 1^{er} ordre ou de 2^{ème} ordre:

- **Transition de premier ordre**

Dans ce type de transitions, les dérivées premières de l'énergie libre de Gibbs G présentent des discontinuités à la température de transition. Des grandeurs telles que la polarisation spontanée P_s , le volume V et l'entropie S varient de façon discontinue à la transition. La polarisation diminue d'une façon continue jusqu'à T_c où elle descend brutalement à 0 (figure.I.15.b). C'est le paramètre d'ordre de la transition. On trouve ce mécanisme dans des ferroélectriques modèles comme $BaTiO_3$.

- **Transitions du second ordre**

Ce sont les dérivées secondes de G qui sont discontinues. La polarisation spontanée P_s , le volume V et l'entropie S varient de façon continue à la transition qui se fait d'une manière continue. La polarisation diminue d'une façon continue jusqu'à T_c où elle s'annule (figure 1.15.a). On trouve cette transition de phase dans les systèmes magnétiques.

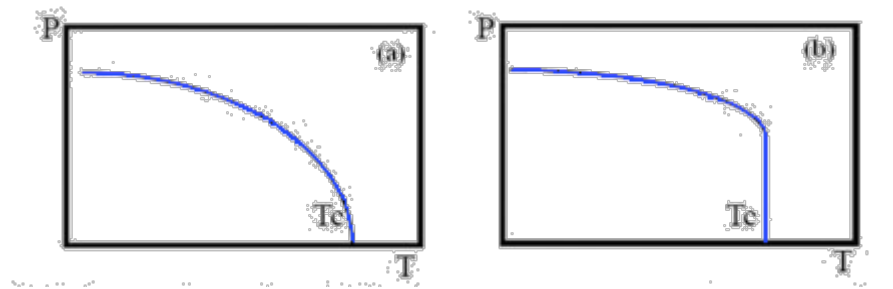


Figure.I.15 : Evolution de P_s en fonction de la température pour une transition de 1er ordre et de 2ème ordre.

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, de part les caractéristiques de leur transition mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques des ferroélectriques relaxeurs.

I. 5. 6. Ferroélectriques classiques et ferroélectriques relaxeurs

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés par une transition de phase abrupte de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique à T_c (tableau.I.3). De plus, les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique ne présentent aucune variation en fonction de la fréquence, la valeur de T_c est donc indépendante de la fréquence.

Au delà de la température de Curie, la polarisation spontanée disparaît, le matériau devient paraélectrique et la permittivité diélectrique ϵ suit la loi de Curie Weiss [17]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

C: Constante de Curie

T: température absolue (K)

T_0 : température de Curie-Weiss (K).

En générale pour $T > T_0$, et en negligean ϵ_0 devant $\frac{C}{T-T_0}$ on peut écrire :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité ϵ'_r se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (tableau.I.3).

Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus approprié [18].

Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle ϵ'_r associée à un maximum de la partie imaginaire ϵ''_r , cette relaxation a lieu dans la gamme de fréquence 10^3 - 10^6 Hz.

La variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température est alors décrite par une loi de type [19]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad 1 < \gamma < 2$$

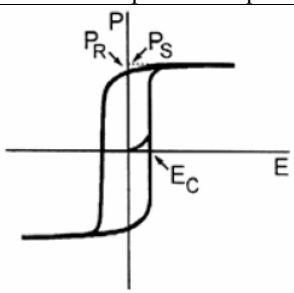
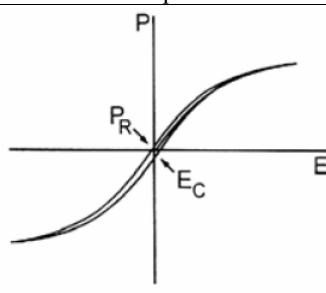
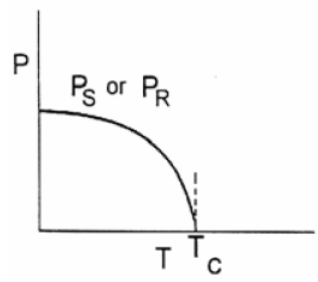
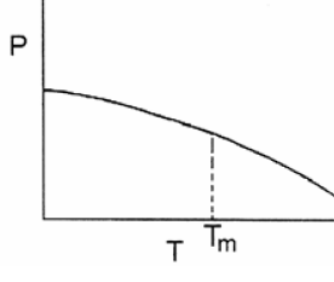
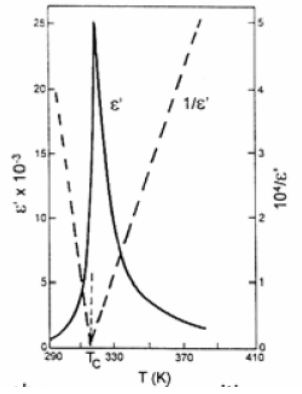
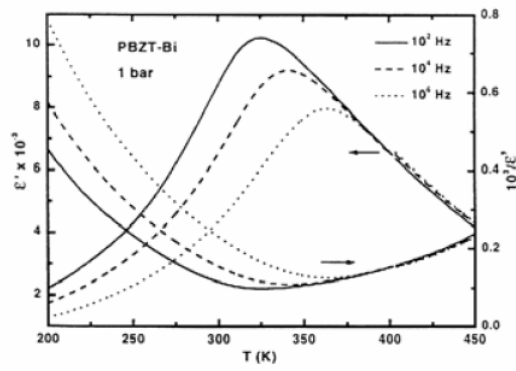
ϵ_m et T_m : permittivité et température au maximum de la courbe

C' : constante

Le comportement relaxeur est généralement observé dans les pérovskites complexes. Cette propriétés a été découverte pour la première fois en 1958 dans les composes $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ et $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ par Smollenskii [20].

Le tableau (I.3) montre les différences entre les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

Tableau. I.3 : Comparaison entre ferroélectrique classique et ferroélectrique relaxeur [21]

	Ferroélectriques classiques	Ferroélectriques relaxeurs
Cycle d'hystérésis	 <p>*domaines FE macroscopiques</p>	 <p>*domaines polaires nanométriques</p>
Polarisation spontanée	 <p>*Pas de domaines polaires au dessus de Tc</p>	 <p>*existence de domaine nanométriques polaires au dessus de Tm</p>
Permittivité diélectrique	 <p>*ϵ' (T) suit la loi de curie Weiss *pas de dispersion en fréquence</p>	 <p>*Pic large de ϵ' (T) *écart à la loi de curie Weiss *forte dispersion en fréquence</p>

I.6. Antiferroélectricité

Les matériaux anti ferroélectriques sont des matériaux anti polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux.

Ces matériaux ont un comportement non linéaire en fonction de champ électrique qui leur est appliqué. Contrairement aux ferroélectriques, leur polarisation s'annule en absence du champ

électrique (figure.I.16), cette courbe a la forme d'une double boucle caractéristique des antiferroélectriques

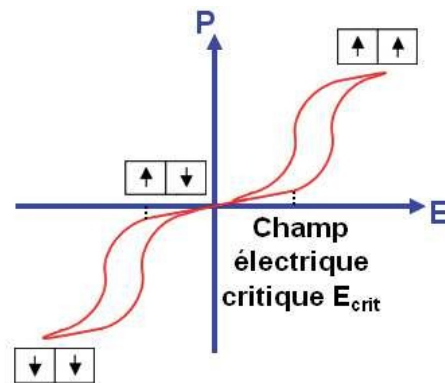


Figure. I.16: Cycle d'hystérésis d'un matériau anti-ferroélectrique.

I.7. Applications des céramiques piézoélectriques

Les céramiques piézoélectriques sont largement utilisées dans de nombreux domaines d'applications, car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, ou les deux effets comme le montre la figure I.17.

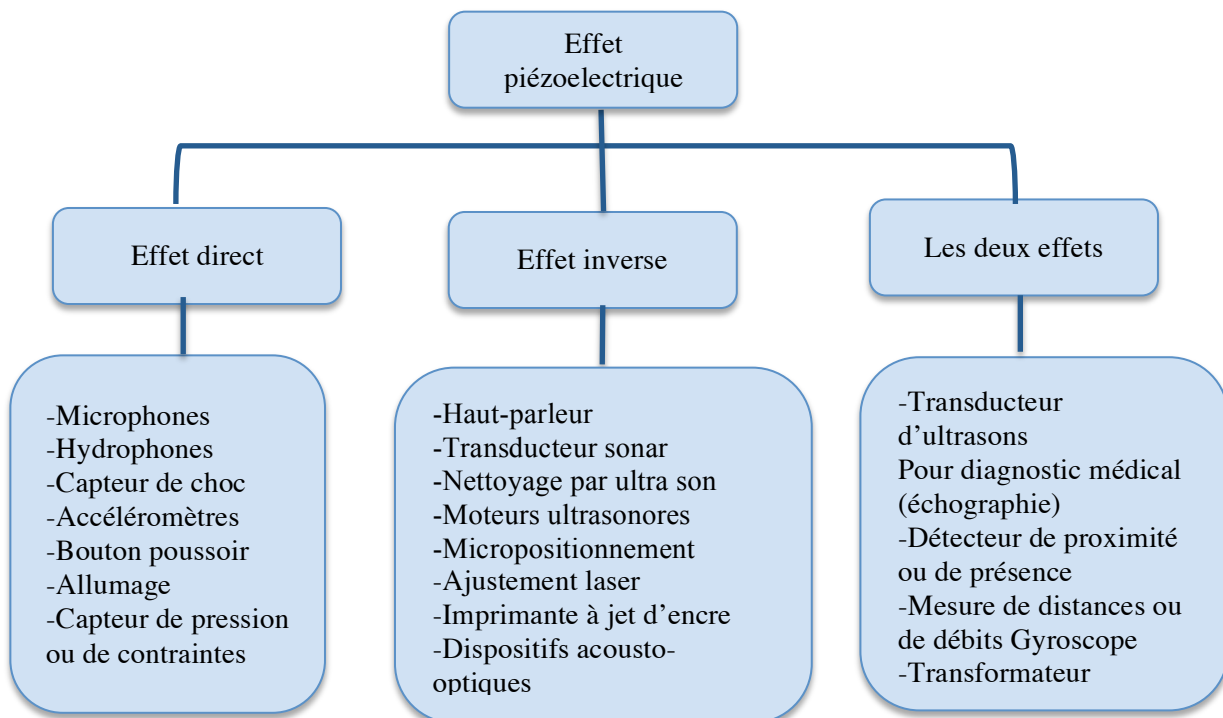


Figure. I.17 : Applications des matériaux piézoélectriques

I.8. Composés ferroélectriques à structure pérovskite

1.8.1. Description de la structure pérovskite

Les pérovskites sont des composés ioniques de formule générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques. La structure pérovskite idéale est de symétrie cubique simple de groupe spatiale $Pm\bar{3}m$. Les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les centres des faces. La structure pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliées entre eux par les sommets et entourés par les cations **A** (Fig.I.18).

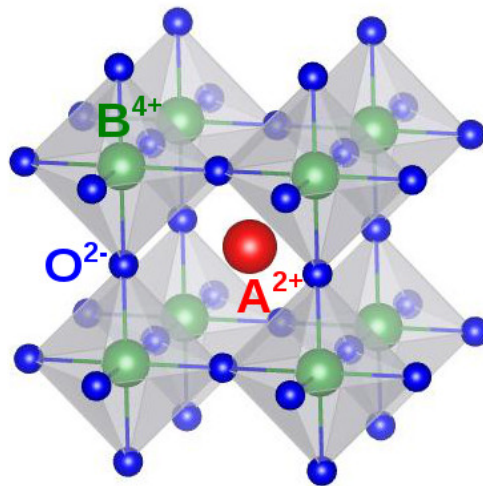


Figure. I. 18 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

On distingue deux types de pérovskites selon l'occupation des sites A et B.

-Les pérovskites simples ou les cations A et B sont occupées par un seul atome : $BaTiO_3$, $BaSnO_3$, $PbTiO_3$

-Les pérovskites complexes dont l'un ou les deux sites A et /ou B sont occupées par deux types d'atomes : $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$, $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$

Dans la symétrie $pm\bar{3}m$, les pérovskites sont non-polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectriques.

Dans certains cas, la maille peut être distordue mais non-polaire (ex: $CaSnO_3$).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin.

Ces directions sont schématisées sur la (Figure I.19)

- 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.

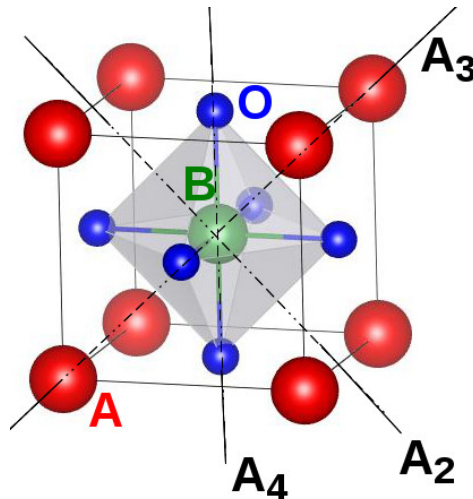


Figure.I.19 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

I.8.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs:

Le facteur de tolérance de Goldschmidt: donné par l'équation [22] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

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

Si $0,8 \leq t \leq 1,08$ la structure pérovskite est stable et elle l'est d'autant plus si t est proche de 1 [23]

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.

L'ionicité des liaisons cation-anion: Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité:

$$\bar{\chi} = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2$$

Où χ_{A-O} , χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [24].

I.9. Frontière de phase morphotropique

La zone morphotropique se caractérise par la coexistence de deux phases de même composition chimique mais de structures cristallographiques différentes.

Dans cette zone, le couplage électromécanique, la permittivité diélectrique et la polarisation à saturation passent par un maximum.

Plusieurs travaux ont été effectués pour expliquer l'origine de ces très bonnes propriétés ferroélectriques.

Soares [25, 26] montre que les phases rhomboédrique et quadratique coexistent et sont distribuées statistiquement dans un même grain. Ceci est rendu possible par des paramètres de maille très proches. Les distorsions de maille sont faibles et le changement de direction de polarisation est facile à plus faible énergie.

Cette forte activité piézoélectrique peut également être attribuée à la facilité de la polarisation sous faible champ électrique car elle peut se faire suivant l'une des 14 orientations permises par la coexistence des deux phases (figure I.11):

- 6 directions possibles pour la phase quadratique,
- 8 directions possibles pour la phase rhomboédrique

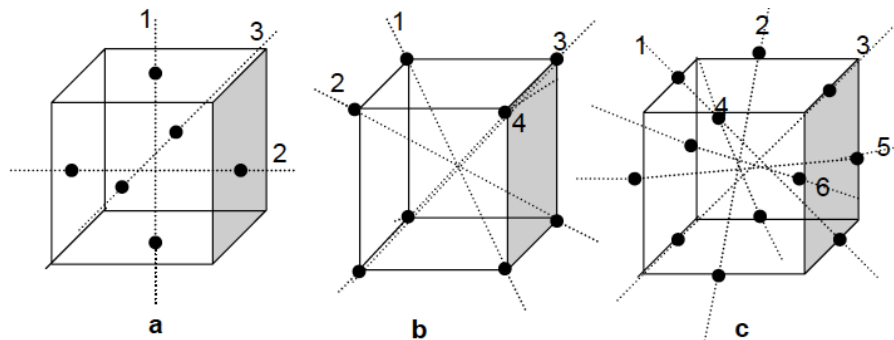


Figure I.20: Dispositions des axes de polarisation spontanée dans les différents systèmes cristallins **a) Quadratique (6 directions) b) Rhomboédrique (8 directions) c) Orthorhombique (12 directions possibles)**

I.10. La famille des titanate-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)

En raison de ces propriétés piézoélectriques exceptionnelles ($d_{33} \approx 400 - 450$ pC/N et $k_{33} \approx 70\%$), Le PZT (qui est une solution solide entre PbTiO_3 et PbZrO_3 , reste jusqu'à l'heure actuelle le matériau piézoélectrique le plus utilisé dans plusieurs domaines d'applications tels que: les capteurs, les actuateurs, sonars, etc [27-28].

Le titanate de plomb (PbTiO_3) est ferroélectrique de symétrie quadratique, $P4mm$ ($a = 3,899$ Å et $c = 4,153$ Å, $T_c = 490^\circ\text{C}$) [29]. Le zirconate de plomb PbZrO_3 est antiferroélectrique de symétrie rhomboédrique ($R3m$, $a = 5,886$ Å, $b = 11,749$ Å, $c = 8,248$ Å, $T_c = 230^\circ\text{C}$) [30].

Les PZT de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, cristallisent dans la structure perovskite ABO_3 où le site B est occupée par les cations Zr^{4+} et Ti^{4+} , et le site A est occupée par Pb^{2+} .

Le diagramme de phase du PZT est présenté sur la figure. I.21 [31]. Au-dessus de la température de Curie, (T_c), le PZT est de symétrie cubique qui est paraélectrique.

En dessous de T_c , PZT est ferroélectrique. Les compositions riches en titane sont de symétrie quadratique, tandis que les compositions riches en zirconium présentent des changements de symétrie plus complexes, (symétrie rhomboédrique) [32].

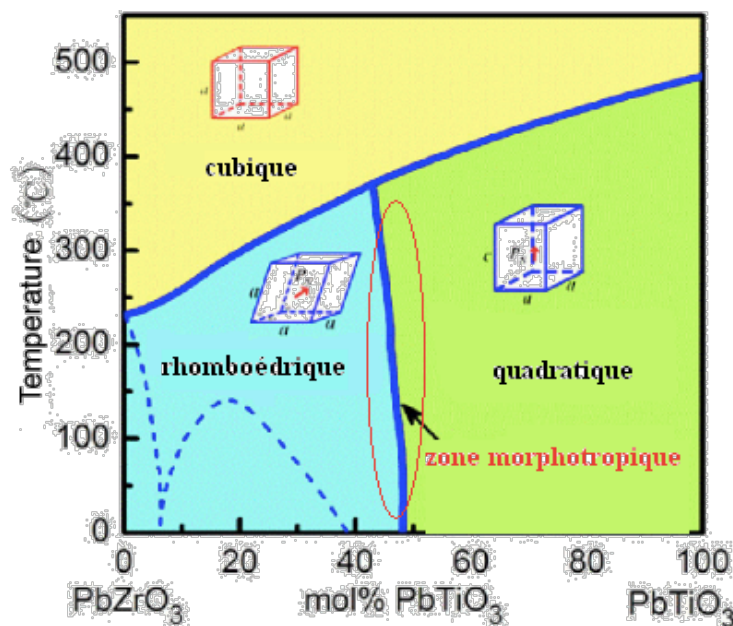


Figure .I.21: Diagramme de phase de la solution solide PbZrO_3 - PbTiO_3 .

PZT présente une zone morphotrope au voisinage de du rapport $\text{Ti}/\text{Zr} = 48/52$ [33, 34]

De nombreuses autres solutions solides à base de plomb ont été synthétisées et elles sont le plus souvent associées à PZT, afin d'améliorer les propriétés électriques.

I. 11. Matériaux piézoélectrique sans plomb à structure perovskite

Le PZT, est le matériau piézoélectrique le plus utilisé dans plusieurs domaines d'application industrielle et technologique [35], il présente l'inconvénient de comporter le plomb, qui est un élément polluant

Ainsi, de nombreux travaux de recherche sont menés pour trouver et synthétiser de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb, alternatifs qui peuvent éventuellement remplacer ceux à base de plomb [36].

Trois compositions principales ont suscités un grand interet à savoir le Sodium niobate de potassium (KNN) [37-40], Bismuth Sodium titanate (BNT) [41-45], titanate de barium BaTiO_3 (BT) [46-50], et les solutions solides à base de BaTiO_3 tels que (BCZT) [51-55].

I. 11.1. $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ est une solution solide entre KNbO_3 (KN) qui possède une structure similaire à celle de BaTiO_3 , et une température de curie très élevée, et NaNbO_3 (NN) qui est antiferroélectrique [56]. A température ambiante KN et NN sont de symétries orthorhombiques.

KNN possède une température de curie très élevée (environ 400°C), et des constantes diélectrique relativement faible ϵ_r (entre 200-et 500), k_p (de 20 à 40%) et d_{33} (entre 80-160 pC / N).

Le dopage de KNN améliore ces propriétés [57]. Par exemple, le dopage par Li, Ta, Sb ou la formation de solutions solides avec BT ou BNT contribue à l'amélioration de la permittivité, k_p et d_{33} (mais reste toujours inférieur à PZT).

I.11.2. BaTiO_3

Le titanate de baryum, de formule BaTiO_3 , a été découvert à la fin des années 1940 [58]. Il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité. Le titanate de baryum est très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes.

BaTiO_3 cristallise dans une structure de type pérovskite, il présente trois transitions de phases cristallographiques : cubique-quadratique à 120°C , quadratique-orthorhombique à 5°C , et orthorhombique-rhomboédrique à -90°C [59], ces transitions de phase sont représentées sur la (figue. I. 22).

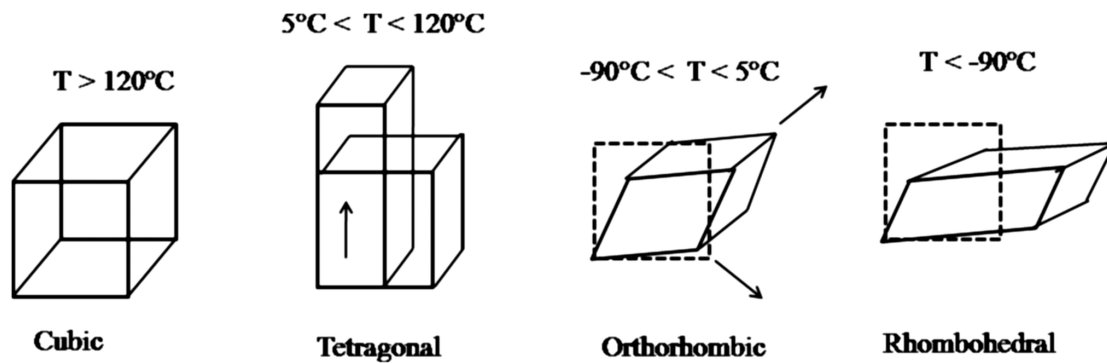


Fig.1.22 : Transitions de phases de BaTiO₃

Au dessus de 120 °C (température de Curie) et dans des conditions normales de pression le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 4,031 \text{ \AA}$ [60]. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO₃ dans l'état cubique est donc nul.

En dessous de la température de Curie, les octaèdres d'oxygènes s'allongent selon l'axe \vec{c} , et la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique (groupe d'espace P4mm), cette transition de phase est de type displacive, c'est-à-dire que les ions se déplacent dans la maille entraînant alors un changement de volume.

La position du titane devient noncentrosymétrique, et il existe alors deux positions possibles pour l'ion Ti⁴⁺ (selon \vec{c}), décalées dans un sens ou dans l'autre par rapport au plan médian de la maille (figure 1.13). Le barycentre des charges positives est alors décalé par rapport au barycentre des charges négatives. Ces deux configurations possibles correspondent à deux états de polarisation spontanée $\pm P_s$. Le matériau est dans un état ferroélectrique. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 3,993 \text{ \AA}$ et $c = 4,036 \text{ \AA}$ [61].

Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée, dirigée selon l'axe c , est de $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à température ambiante.

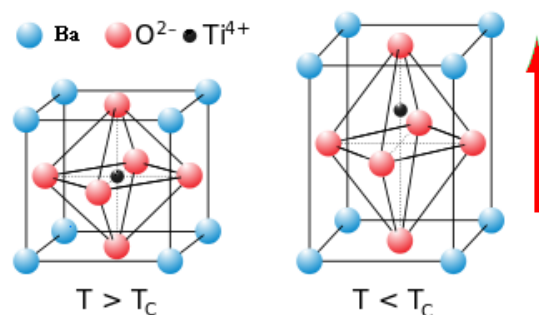


Figure.I.23 : La structure de BaTiO₃ à $T > T_c$, et $T < T_c$.

BaTiO₃ possède une forte constante diélectrique (jusqu'à 7700 à 1 kHz et une température de curie $T_c = 120$ °C), et de faibles pertes diélectriques (0,004 à 1 kHz). Mais ce composé possède également une très grande dépendance en température et en tension.

Cette dépendance en température est directement liée au changement de phase cristalline, en effet chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu à un maximum local dans l'évolution de la permittivité [62, 63].

I. 11. 3. (1-x)(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-xBaTiO₃ (BNT-BT)

(1-x) (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-xBaTiO₃ (BNT-BT) est une solution solide entre Bi_{0,5}Na_{0,5}O₃(BNT) et BaTiO₃(BT). Le BNT est ferroélectrique de symétrie rhomboédrique à température ambiante [64, 65]. Il présente une valeur de polarisation rémanente de l'ordre de 30 μC/cm² et un champ coercitif relativement élevé ($E_c=70-80$ kV/cm), et un coefficient piézoélectrique d_{33} se situant entre 60 et 90 pC/N [66]. BaTiO₃ est ferroélectrique classique de symétrie quadratique à température ambiante.

Cette solution solide a été étudiée pour la première fois par Takenaka et al. en 1991 [67]. Le diagramme de phase proposé (Figure.I.24) a été construit sur la base des mesures des propriétés diélectriques et des mesures de diffraction des Rayons X à température ambiante sur céramiques polarisées [67]. Cette composition présente d'excellentes propriétés piézoélectrique au voisinage de la phase morphotrope qui correspond aux compositions $x=0.06-0.07$ % mol. La frontière de phase morphotrope dans BNT-BT, qui sépare les phases rhomboédrique et quadratique est fortement dépendante de la température, contrairement à celle de PZT qui est indépendante de la température.

Le diagramme de phase de NBT-BT présente un état anti ferroélectrique intermédiaire au cours de la transformation ferroélectrique-paraélectrique

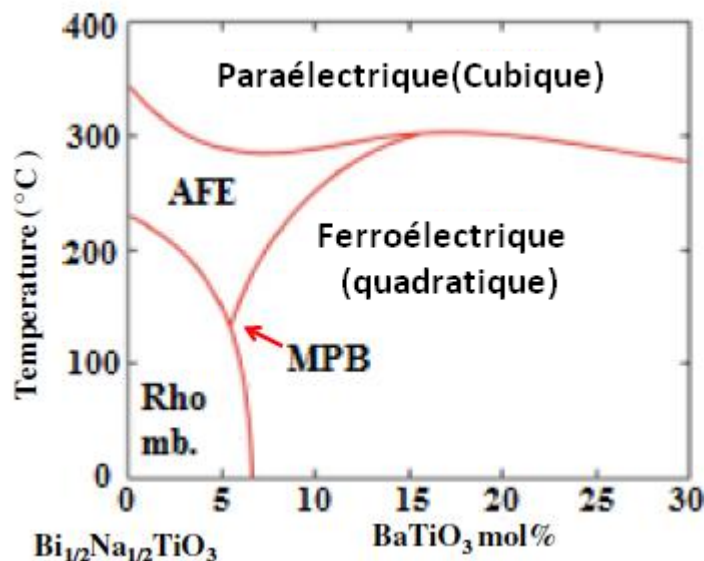


Figure. 1-24 : Diagramme de phase de BNT-BT reporté par Takenaka et al. Basé sur céramique polarisée [67]

F: ferroelectric; AF: antiferroelectric; and P: paraelectric.

Suchanicz et al, ont décrit la région antiferroélectrique comme la coexistence des régions quadratiques polaires dans une matrice cubique non polaire [68]. La distorsion de la maille dans les céramiques xNBT- (1-x) BT avec $0.1 \leq x \leq 0.90$ joue un rôle important dans l'augmentation des constantes piézoélectriques d_{33} dans la frontière de de phase rhomboédrique-quadratique. Les deux distorsions des réseaux rhomboédriques ($90-\alpha$) et quadratique (c_Q/a_Q) diminuent dans cette zone, provoquant ainsi la facilité de polarisation par champ et de la dépolarisation par la température et augmentent la constante d_{33} (figure.1.25). [69]

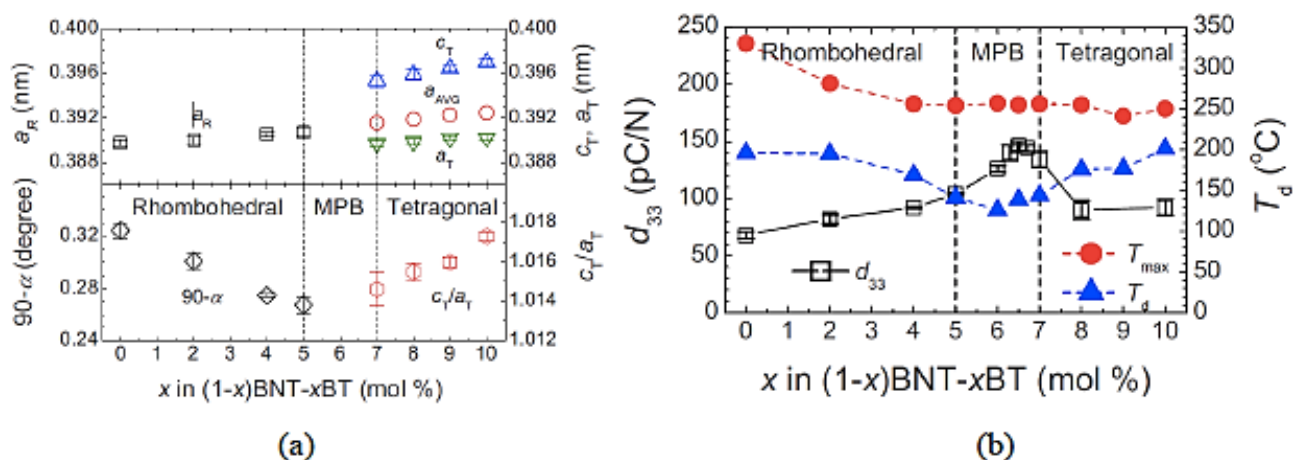


Figure.1.25:(a) Variation des paramètres de maille de NBT-BT en fonction de la composition (b) variation de d_{33} , T_d and T_{max} en fonction de la composition à 100 kHz [69].

Un nouveau diagramme de phases (figure.I.26), a été construit utilisant des céramiques BNT-BT non polarisées, en se basant sur les mesures diélectriques et la microscopie électronique à transmission(MET) [70]. Une zone de phase supplémentaire présentant une symétrie P4bm a été révélée entre les régions de phase ferroélectriques R3C et P4mm, à température ambiante. La composition morphotropique $x=0.06$ qui sépare les phases ferroélectriques, R3C et P4mm dans les céramique polarisés, correspond à une limite de phase entre la phase ferroélectrique relaxeur R3c et la phase antiferroélectrique P4bm pour les céramiques non polarisées. Une température critique supplémentaire est rajoutée pour le diagramme de phase (T_{RE}) elle correspond à la température pour laquelle la dispersion en fréquence disparaît [70].

En utilisant la microscopie électronique à transmission (MET), la morphologie des domaines et les structure cristalline associée sont analysées. Les deux phases ferroélectriques rhomboédrique (R3C) et quadratique (P4mm), possèdent des domaines complexes et lamellaires, respectivement. Entre eux, une phase antiferroélectrique relaxeur (P4bm) se trouve dans certaine intervalle de composition avec domaines nanométriques.

Par conséquent, les deux phases morphotropiques sont produites lorsque les deux phases ferroélectriques se chevauchent avec la phase anti-ferroélectrique relaxeur à $x = 7\%$ mol, et $x = 10\%$ mol, respectivement(Figure.I.26).

Le maximum des propriétés piézoélectriques est obtenu à la région morphotropique séparant une phase ferroélectrique et une phase antiferroélectrique relaxeur, contrairement à la phase morphotropique dans PZT qui sépare deux phases ferroélectriques [6]. Les transition de phase induites par le champ électrique (relaxeur- ferroelectric et antiferroelectric-ferroelectric), doivent être prises en considération pour optimiser les propriétés piézoélectriques dans ces céramiques [64]

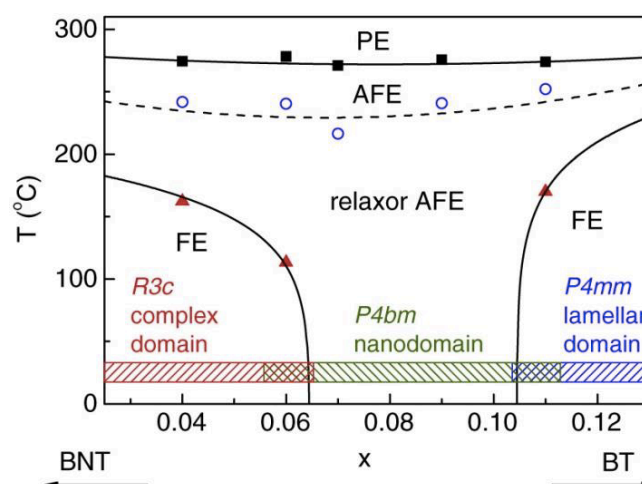


Figure.I. 26 : Diagramme de phase de BNT-BT reporté par Ma et al. Basé sur céramique nondopé [70]

La structure de la zone morphotropique (MPB) est sujette à débats [71-74]. Une phase morphotropique a été prédite en utilisant des calculs ab initio à $x = 0,35$, très loin des compositions expérimentales, ce qui est probablement dues aux effets de température associés aux approximations effectuées au cours des calculs (0 kelvin) et de l'incertitude dans les données expérimentales [75]. Récemment une autre phase morphotropique à $x = 0,03-0,04$ a été reportée [76], elle sépare la phase monoclinique (Cc) et la phase rhomboédrique (R3C). Il a été rapporté aussi que la polarisation électrique peut créer, détruire, ou même remplacer le une phase morphotropique par une autre MPB dans le système BNT-BT [77].

I. 11. 4. (1-x) Ba (Ti_{0,8}Zr_{0,2}) O₃-x (Ba_{0,7}Ca_{0,3}) TiO₃

(1-x) Ba (Ti_{0,8}Zr_{0,2}) O₃-x (Ba_{0,7}Ca_{0,3}) TiO₃ est une solution solide pseudobinaire entre BZT et BCT, elle constitue une bonne alternative pour remplacer les céramiques à base du plomb (Pb_{1-x}Zr_xTiO₃), en raison de ces propriétés piézoélectrique et diélectrique colossales notamment pour certaines compositions (figure.I.27). La composition 50Ba(Ti_{0,8}Zr_{0,2}) O₃-50 (Ba_{0,7}Ca_{0,3}) TiO₃ présente un coefficient piézoélectrique supérieur à ceux des compositions PZT moux ($d_{33} = 560-620$ pC / N). La valeur de dS / dE est égale à 1140 pm / V, elle est aussi supérieure à celle des compositions à base de plomb (PZT), qui sont typiquement de l'ordre de 360 à 900 pm / V [78].

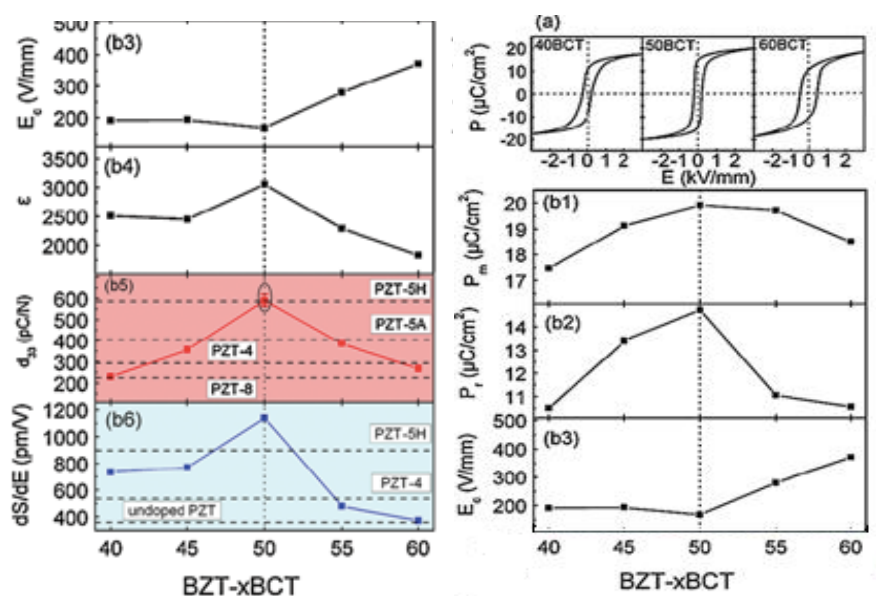


Figure.I.27 : Variation des propriétés diélectrique et piézoélectrique des système BZT-xBCT en fonction de la composition

Liu et Ren [78] ont proposés un diagramme de phase pour BCTZ similaire à celui de PZT (figure.I.28), il est constitué de trois régions : une région cubique paraélectrique (C) et deux régions ferroélectriques : rhomboédrique (R) et quadratique (Q), la différence se situe au niveau de la frontière de phase morphotropique qui est presque verticale pour les PZT, cette frontière dépend fortement de la température et de la composition dans le système BCTZ.

Selon Liu et Ren, la forte activité piézoélectrique observée pour les compositions morphotropique est liée à l'existence d'un point triple (Cubique –rhomboédrique-quadratique) similaire à celui observé dans PZT et PMN-PT [79]. L'origine d'excellentes propriétés piézoélectriques et diélectrique est due à l'aplatissement de diagramme d'énergie libre de la composition morphotropique, La très faible anisotropie de polarisation donne une faible barrière entre les états de polarisation $(001)_T$ et $(111)_R$ ce qui facilite la rotation de vecteur polarisation entre ces états [78], ceci est similaire au mécanisme des céramiques à base de PZT [79].

Une étude plus approfondie de la structure des domaines en fonction de la température et la composition au voisinage de la zone morphotropique a été effectuée par Jinghui Gao et all [80] par microscopie électronique à transmission (MET), cette étude a révélée la coexistence de nano domaines quadratiques et rhomboédriques dans la frontière de phase morphotropique, ce qui est à l'origine des propriétés piézoélectriques élevées.

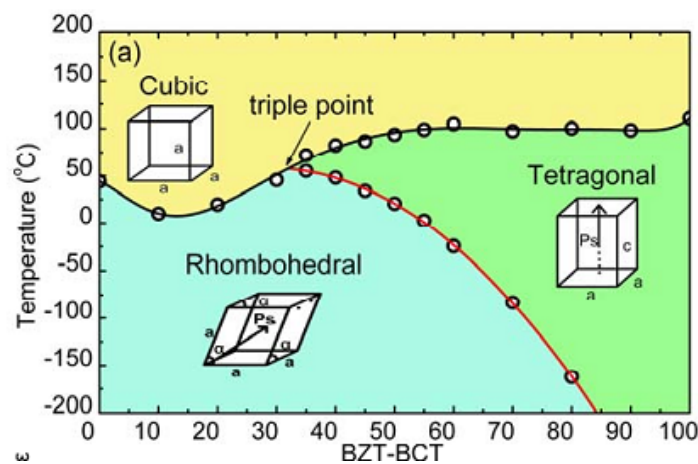


Figure.I.28 : Diagramme de phase de système ferroélectrique pseudo binaire BZT-BCT [80]

Un diagramme de phase plus compliqué a été proposé par Keeble et al [81] en se basant sur des études de diffraction de rayons X haute résolution (synchrotron), ce diagramme révèle l'existence d'une phase intermédiaire de symétrie orthorombique entre les phases rhomboédrique et quadratique (Figure.I.29).

Ces chercheurs ont mis en évidence une région critique (zone de convergence) située à $0.12 <$

$Zr/(Zr+Ti) < 0.136$ vers laquelle converge les phases rhomboédrique, quadratique, orthorhombique, et cubique. Ces résultats contredit le modèle thermodynamique de la zone morphotropique proposé par Liu et Ren pour expliquer l'origine des fortes propriétés piézoélectriques dans la solution solide $(1-x) BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$. L'existence d'une région de convergence a été confirmée par Tian et al. [82]

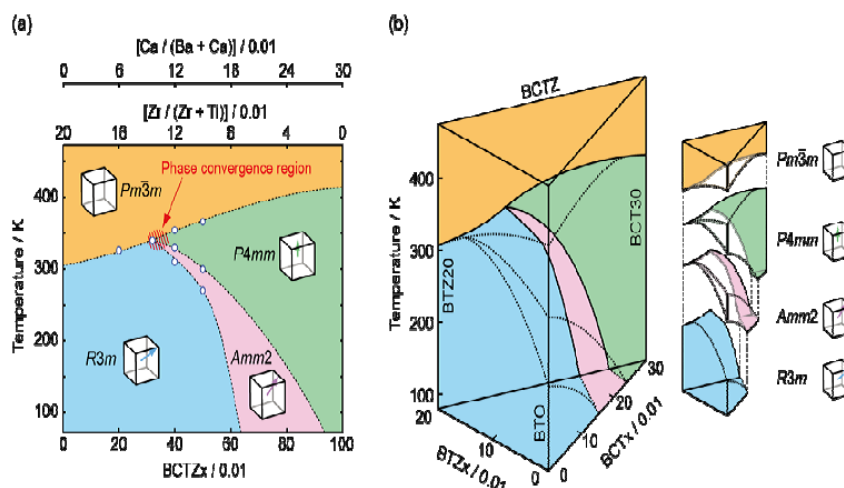


Figure.I.29 : *a. Diagramme de phase 2D de système ferroélectrique pseudo binaire BZT-BCT, b. Diagramme 3D montrant la formation de la solution solide BCTZ [81]*

Plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser les céramiques au voisinage de la zone morphotropique : la diffraction des rayons X à haute résolution (synchrotron) [81, 83], la spectroscopie Raman, [84- 86] et la diffraction des électrons par faisceau convergent [81], quelques travaux ont confirmés l'existence d'une phase orthorhombique intermédiaire entre les phases quadratique (Q) et rhomboédrique (R), dans la zone morphotropique [81- 84].

En revanche, plusieurs travaux de recherche ont affirmé qu'il n'y a aucune preuve d'une phase intermédiaire orthorhombique [82, 85, 86].

Les écarts dans les résultats concernant les structures et les transitions de phase de BZT - BCT au voisinage de la zone morphotropique ont compliqué la compréhension de l'origine de la forte activité piézoélectrique dans ces matériaux.

Récemment, W. wang et all [88] ont étudié Les transitions de phase dans $(1-x) (BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3)-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3)$ (poudres et céramique). Ils ont constaté que la composition de phase dans les céramiques frittées est différente de celle des poudres, ce qui est peut être due à la présence de contraintes dans les céramiques frittées. Ces chercheurs ont révélés la présence d'une phase monoclinique dans la zone morphotropique (MPB) (figure.I.30). Les mesures de coefficient piézoélectrique (d_{33}) effectuées sur céramique frittées, montrent que

les propriétés piézoélectriques élevées correspondent à une teneur plus élevée de la phase monoclinique. L'existence de la phase monoclinique a été confirmée aussi par P. Mishra [89].

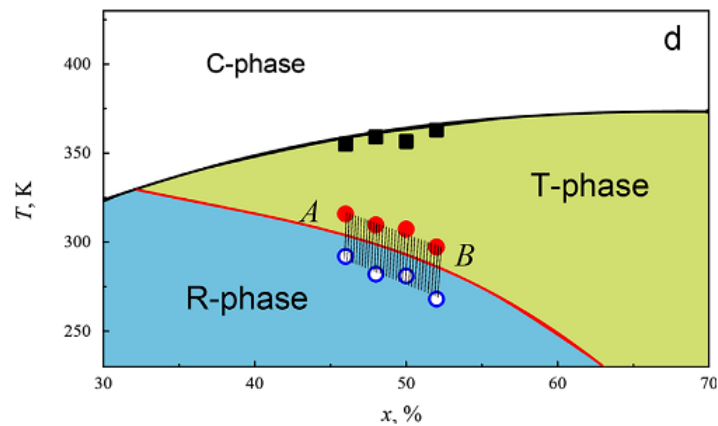


Figure.I.30: Diagramme de phases proposé par W. wang et al [81]

En outre, une troisième transition de phase dans le système BZT-BCT a été décrite par des mesures pyroélectrique [90], spectroscopie Raman [91] et des études élastique [91], mais elle n'a pas été identifiée. Bjørnetun Haugen et al. [92] ont proposé que la troisième anomalie dans le système puisse être liée à la coexistence de deux symétries différentes et des changements dans les différentes fractions de phase, soutenant ainsi le travail d'Ehmke et al [93].

Références

- [1]. J. Curie, P. Curie « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées » Bulletin de minéralogie .3 (1880) 90-93.
- [2]. G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité," Annales de chimie et de physique, 24(1881) 145.
- [3]. P. Wang, Y. Li, Y. Lu, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 2005
- [4]. Abdelmjid Benayad: "Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application", thèse N° 2005ISAL0129, Laboratoire de Génie électrique et de ferroélectricité, INSA de Lyon, (2005).
- [5]. B.Nogarede, moteurs piézoélectrique. Techniques de l'ingénieur, D375, (1996).
- [6] B. Jaffe, W-R. Cook, And Jaffe, H., "Piezoelectric ceramics", London: Academic Press, 1971: pp. 317.
- [7]. A. I. Kingon, P. J. Terblanche et J. B. Clark, Ceramics Intn, 8 (1982) 108.
- [8].Mickaël Lallart, Amélioration de la conversion électroactive de matériaux piézoélectriques et pyroélectriques pour le contrôle vibratoire et la récupération d'énergie- Application au contrôle de santé structurale auto-alimenté.thèse N° 2008-ISAL-0095. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2008).
- [9] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, C. Carabatos-Nedelec & K. Wojcik, Ferroelectrics. 107 (1990) 1249-1254
- [10]. S. M. Kostritskii, O. G. Sevostyanov, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, Ferroelectrics. 352(2007) 309-319.
- [11]. Fabien Remondiere, Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de, matériaux ferroélectriques de structure perovskite, Thèse N0 58-2006, Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface de limoges (2006).
- [12]. T.Ogawa, Domain structure of ferroelectric ceramics, ceramic international, (2000).
- [13]. D. Berlincourt, H.H.A. Krueger, Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys. 30(11) (1959) 1804- 1810.
- [14]. G. Godefroy, « Ferroélectricité », Techniques de l'ingénieur, 1996, E 1 870
- [15]. U. Kaatze et K. Giese, « Dielectric relaxation spectroscopy of liquids: frequency domain and time domain experimental methods », J. Phys. [E], 13(2) 5(1980)133.
- [16]. B. Guiffarad.Elaboration et Cractérisation des Céramiques Ferroélectriques de type PZT fluoré, thèses N° 99 ISAL 0074. INSA de Lyon (1999).
- [17]. J.C.Andrson et K.D Leaver et P.Leevers et R.D.Ralvlings "Dielectric, piezoelectric, ferroelectric et pyroelectric Materials", Eds Nelson Thornes, chapitre 18 page 595.

- [18]. W.J. Merz, « The electrical and optical behaviour of BaTiO₃ single domain crystals », *Physical Review*. 76 (8) (1949) 1221.
- [19]. Vincent Dorcet. Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudocubiques du système Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ –BiFeO₃. Thèse N0 1-2008. Institut National des Sciences Appliqués de Lyon.218p. (2008)
- [20]. Smolenskii G.A., Agranovskaya A.I., *Soviet Phys. Techn. Physics* 3 (1958) 1380.
- [21]. L. E. Cross, *Ferroelectrics*.76 (1987) 241.
- [22]. V.M. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen VII, VIII*
- [23]. J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca), *Phs. Rev.B28* (2003)1444 (13 pages)
- [24]. L. Pauling, *The nature of chemical bonds*. New-York: Cornell University Press,(1967) 267p.
- [25]. M. R. Soares, A. M. R. Senos and P. Q. Mantas, "Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 321-334.
- [26]. Deyi Zheng, Min Luo, Jonathan Swingler, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 241(2016) 197-202
- [27]. Demi Ai, Hongping Zhu, Hui Luo, *Construction and Building Materials*, 111 (2016) 348-357
- [28]. Vincent Chalvet, Didace Habineza, Micky Rakotondrabe, Cédric Clévy, *Physica B: Condensed Matter*. 486 (2016) 17-20
- [29]. S.R Sangawar, B. Praveenkumar, P. Divya, H.H Kumar, *Materials Today: Proceedings*, Volume 2, Issues 4–5, (2015) 2789-2794;
- [30]. Marie Bousquet. Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. Thèse N° 54 – 2010, Université de Limoges (2010)
- [31]. B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London and New York: Academic Press, 1971.
- [32]. S.K.Mishra, A.P.Singh, D.Pandey. I. Structural studies. *Philos. Mag.*76 (2) (1997). 213-226
- [33]. S.K.Mishra, A.P.Singh, D. Pandey. I. *Philos. Mag*, 76, n°2, (1997). 227-240
- [34]. V.Carl, K.H. Hardtl., Polarization, electrostriction and piezoelectric activity of Pb(ZR_xT_{1-x})O₃ ceramics, *J. de Physique*, Tome 33, N°4, C2, (1972) 251-53.

- [35]. K. Carl, K.H. Hardtl, On the origin of the maximum in the electromechanical activity in $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic Phase boundary, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 8 (1971) 87-98.
- [36]. E. Sawaguchi, Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 , *J. Phys. Soc. Japon*, 8(5) (1953) 615-29.
- [37]. Jenko, D., Bencan, A., Malic, B., Holc, J. & Kosec, M. Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics. *Microscopy and Microanalysis*, 11 (2005) 572-580.
- [38]. Kizaki, Y., Noguchi, Y. & Miyayama, M. Defect control for low leakage current in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ single crystals. *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 142910.
- [39]. Lin, D. M., Kwok, K. W. & Chan, H. L. W.. Double hysteresis loop in Cu doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 90 (2007)
- [40]. Yang, H., Lin, Y., Wang, F. & Luo, H.. Chemical synthesis of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics and their electrical properties *Materials and Manufacturing Processes*, 23 (2008) 489 - 493.
- [41]. Chou, C. S., Yang, R. Y., Chen, J. H. & Chou, S. W.. The optimum conditions for preparing the lead-free piezoelectric ceramic of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ using the Taguchi method. *Powder Technology*, 199 (2010) 264-271.
- [42]. Tian, H. Y., Wang, D. Y., Lin, D. M., Zeng, J. T., Kwok, K. W. & Chan, H. L. W.. Diffusion phase transition and dielectric characteristics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Hf,Ti})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Solid State Communications*, 142 (2007) 10-14.
- [43]. Overview of smart materials technology. [On-line]. Available: http://resources.edb.gov.hk/physics/articleIE/smartmaterials/SmartMaterials_e.htm.
- [44]. Yoshimura, S., Noguchi, Y. & Miyayama, M.. Crystal growth and electric field- induced strain in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 31(2006) 47-50.
- [45]. Nagata, H., & Takenaka, T.. Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001)1299-1302.
- [46]. Chu, R. Q., Xu, Z. J., Li, G. R., Zeng, H. R., Yu, H. F., Shao, X., Luo, H. S. & Yin, Q. R. Ultrahigh piezoelectric response along some special cleavage plane in BaTiO_3 single-crystals. *Acta Physica Sinica*, 54(2005) 935-938.
- [47]. Karaki, T., Yan, K. & Adachi, M. (2009). High-performance lead-free barium titanate piezoelectric ceramics. *Smart Materials & Micro/Nanosystems*, 54, 7-12.
- [48]. Picht, G., Kungl, H., Baurer, M. & Hoffmann, M. J. High electric field induced strain in solid-state route processed barium titanate ceramics. *Functional Materials Letters*, 3 (2010) 59-64.

- [49]. Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., Matsuta, K., Qiu, J. H. & Tsurekawa, S.. Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2- Letters & Express Letters*, 45(2006) L30-L32.
- [50]. Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J. & Tsurekawa, S. Domain properties of high-performance barium titanate ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(2007)7044-7047.
- [51]. Lei Zhao, Bo- Ping Zhangn, Wen-Yu Wang, Ya-Hong Ding, Si-Meng Zhang, Li-Feng Zhu, Ning Wang, Effect of B_2O_3 on phase structure and electrical properties of CuO -modified $(Ba,Ca)(Ti,Sn)O_3$ lead-free piezoceramics sintered at a low temperature. *Ceramics International* 42 (2016) 7366–7372
- [52]. Mouteng Yao, Yongping Pu n, Ziyang Gao, Hanyu Zheng, Low temperature sintering, structure transition and dielectrical properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ with $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ addition, *Ceramics International*. 42(2016) 10922–10928
- [53]. Zhihao Zhao, Xiaolei Li, Yejing Dai, Huiming Ji, Dong Su, Highly textured $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ ceramics prepared by reactive Template grain growth process. *Materials Letters* 165(2016)131–134
- [54]. Y. Tian, Y. Gong, Dawei Meng, Songquan Cao, Structure and electrical properties of Ir^{+4} -doped $0.5Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3-0.5BaTi_{0.88}Zr_{0.12}O_3-0.12\%$ La ceramics via a modified Pechini Method. *Materials Letters*. 153 (2015) 44-46.
- [55]. J. Paul Praveena, T. Karthikb, A.R. Jamesc, E. Chandrakalaa, Saket Asthanab, Dibakar Dasa, Effect of poling process on piezoelectric properties of sol-gel derived BZT–BCT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 1785–1798
- [56]. B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ ", *Physical Review B*, 61 (2000) 8687-8696.
- [57]. C. A. Guarany, L. H. Z. Peláio, E. B. Araujo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes and J. A. Eiras, "Infrared studies of the monoclinic–tetragonal phase transition in $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(2003) 4851–4857.
- [58]. Wood, E. A. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds. *Acta Crystallographica*, 4 (1951) 353-362.
- [59]. Rodel, J., Jo, W., Seifert, K. T. P. et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 1153-1177.
- [60]. JCPDS. Powder diffraction files phases - inorganic phases. Card : 31-0174, 1998.

- [61]. JCPDS. Powder diffraction files phases - inorganic phases. Card : 05-0626, 1998
- [62]. W. Kanzig M. Anlicker, H.R. Brugger. *Helv. Phys. Acta.* 27 (1954) 99 – 124.
- [63]. H.T. Martirena and J.C. Burfoot. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics. *Journal of Physics C (Solid State Physics)*, 7(17) (1974) 3182 – 3192.
- [64]. J. Suchanicz. Behaviour of $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ ceramics in the AC electric field. *Ferroelectrics*, 209 (1998) 561-568.
- [65]. J. Suchanicz, A. Moiak and Cz. Kus. Dependence of the electric permittivity of the sample thickness of NBT: the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition. *Ferroelectrics*. 177(1996) 201 - 206,
- [66]. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. δee, “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
- [67]. Takenaka, T. Maruyama, K. Sakata, K. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead free piezoelectric ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2236-2239.
- [68]. J. Suchanicz, J. Kusz, H. Bohm, H. Duda, J. P.Mercurio, and K. Konieczny, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2003) 1559.
- [69]. Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, and T. G. Park, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 202901.
- [70]. C. Ma, X. Tan, Phase diagram of unpoled lead-free $(1 - x)/\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}/\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics *Solid State Communications* 150 (2010) 1497-1500.
- [71]. Jo, W. Daniels, J.E. Jones, J.L.; Tan, X. Thomas, P.A. Damjanovic, D. Roedel, J. Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoceramics. *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 014110.
- [72]. Jo, W. Schaab, S. Sapper, E. Schmitt, L.A.Kleebe, H. J. Bell, A.J.; Roedel, J. On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6 mol% BaTiO_3 . *J. Appl. Phys.*, 110 (2011) 074106.
- [73]. Wylie-van Eerd, B. Damjanovic, D.; Klein, N. Setter, N. Trodahl, J. Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 as revealed by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* 82 (2010) 104112.
- [74]. Ma, C. Tan, X. Phase diagram of unpoled lead-free $(1-x) (\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Solid State Commun.* 150 (2010) 1497–1500.
- [75]. Gröting, M. Albe, K. Theoretical prediction of morphotropic compositions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based solid solutions from transition pressures. *Phys. Rev. B*, 89(2014) 054105.

- [76]. Ma, C. Guo, H. Tan, X. A new phase boundary in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ revealed via a novel method of electron diffraction analysis. *Adv. Funct. Mater.*, 23(2013) 5261–5266
- [77]. Ma, C. Guo, H. Beckman, S.P. Tan, X. Creation and destruction of morphotropic phase boundaries through electrical poling: A case study of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoelectrics. *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012)107602.
- [78]. Liu W, Ren X Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys Rev Lett* 103 (2009) 257602
- [79]. Cox DE, Noheda B, Shirane G, Uesu Y, Fujishiro K, Yamada Y, Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems. *Appl Phys Lett.* 79 (2001) 400
- [80]. Jinghui Gao, Dezhen Xue, Yu Wang, Dong Wang, Lixue Zhang et al, *Applied Physics Letters.* 99 (2011) 092901
- [81]. Keeble DS, Benabdallah F, Thomas PA, MaglioneM, Kreisel J. *Appl Phys Lett.*102 (2013) 092903.
- [82]. Tian Y, Wei L, Chao X, Liu Z, Yang Z, Damjanovic D. *J Am Ceram Soc* 2012:496.
- [83]. AB. Haugen, JS .Forrester, D. Damjanovic, Li B, KJ. Bowman, Jones JL, Structure and phase transitions in $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)\text{-}0.5(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ from -100°C to 150°C . *J Appl Phys* 113(2013) 014103.
- [84]. Zhang L, Zhang M, Wang L, Zhou C, Zhang Z, Yao Y, Zhang L, Xue D, Lou X, Ren X, Phase transitions and the piezoelectricity around morphotropic phase boundary in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ lead-free solid solution. *Appl Phys Lett.*105 (2014) 162908.
- [85]. Cordero F, Craciun F, Dinescu M, Scarisoreanu N, Galassi C, Schranz W, Soprunyuk V , Elastic response of $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ($x = 0.45\text{-}0.55$) and the role of the intermediate orthorhombic phase in enhancing the piezoelectric coupling. *Appl Phys Lett.* 105 (2014) 232904.
- [86]. Puli VS, Pradhan DK, Pe´rez W, Katiyar RS, Structure, dielectric tunability, thermal stability and diffuse phase transition behavior of lead free BZT–BCT ceramic capacitors. *J Phys Chem Solids.* 74(3) (2013) 466–475.
- [87]. Gao J, Zhang L, Xue D, Kimoto T, Song M, Zhong L, Ren X Symmetry determination on Pb-free piezoceramic $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ using convergent beam electron diffraction method. *J Appl Phys.* 115 (2014) 054108.
- [88]. W. Wang, W.L. Li, D. Xu, W.P. Cao, Y.F. Hou, W.D. Fei, *Ceramics International* 40 (2014) 3933–3937.
- [89]. P. Mishra, Sonia b, P. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds.* 545 (2012) 210–215

- [90].** Benabdallah F, Simon A, Khemakhem H, Elissalde C, Maglione M. J Appl Phys.109 (2011)124116.
- [91].** Damjanovic D, Biancoli A, Batooli L, Vahabzadeh A, Trodahl J. Appl Phys Lett. 100 (2012) 192907.
- [92].** Astri Bjørnetun Haugen, Jennifer S. Forrester, Dragan Damjanovic, Binzhi Li, Keith J. Bowman, and Jacob L. Jones, Journal Of Applied Physics. 113 (2013) 014103.
- [93].** Ehmke MC, Ehrlich SN, Blendell JE, Bowman KJ. J Appl Phys.111 (2012) 124110.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

II.1. Techniques d'élaboration

Une céramique peut être définie comme un matériau inorganique polycristallin dont la structure est composée de grains liés les uns aux autres par des joints de grains. » [1].

L'élaboration des céramiques a été effectuée en plusieurs étapes comme on peut le voir sur la Figure II-1:

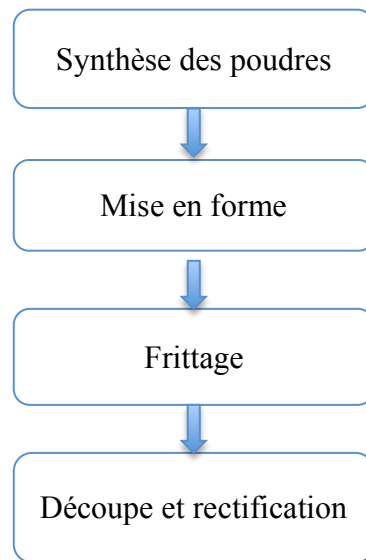


Figure II-1: Etapes de l'élaboration d'une céramique

II.1.1. Synthèse des poudres

II.1.1.1. Synthèse par voie solide

La voie solide est la méthode de préparation la plus répandue et la plus utilisée pour la préparation des solides polycristallins, elle est expérimentalement simple et peu coûteuse. Cette voie consiste à faire réagir un mélange de poudres (généralement des carbonates et des oxydes) en proportions stoechiométriques. Ce mélange est porté à des températures de calcination très élevées (allant de 800 à 1500 °C).

Les différentes étapes de procédé de synthèse des poudres par voie solide sont représentés sur l'organigramme figure.II.2

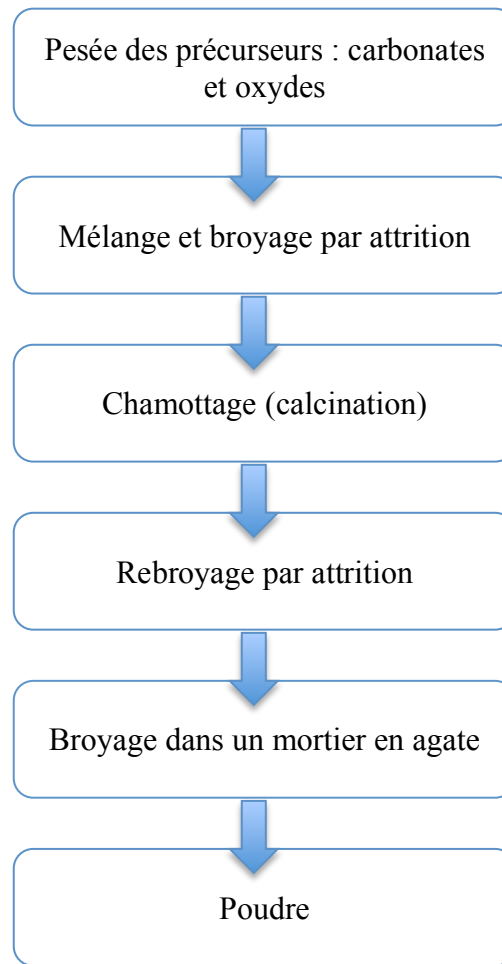


Figure.II.2 : Etapes de synthèse des poudres.

II.1.1.1. a. Pesée

La pesée des matières premières a été réalisée à l'aide d'une balance de précision, dont l'incertitude est de 1.10^{-4} g, garantissant un bon respect des proportions stoechiométriques.

II.1.1.1. b. Mélange et broyage

Le broyage des poudres a été effectué par attrition à l'aide d'un attriteur NETZSCH (figure.II.3), dans le but de réduire la taille des grains et d'homogénéiser le mélange. Le broyage par attrition a été effectué pendant deux heures en présence d'éthanol avec des billes en zircone stabilisées au cérium. Après tamisage pour séparer les billes, la suspension ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 120°C pendant plusieurs heures.

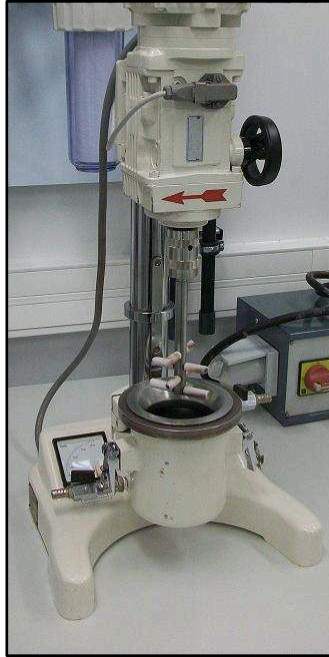


Figure.II.3 : Schéma de l'attriteur

II.1.1. 1.c. Premier traitement thermique : calcination sous air

La poudre obtenue après séchage est introduite dans un creuset en alumine et subit un premier traitement thermique : la calcination, ou chamottage. L'objectif de cette étape est de transformer un mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien défini, la figure II.4, représente le schéma de cycle de calcination.

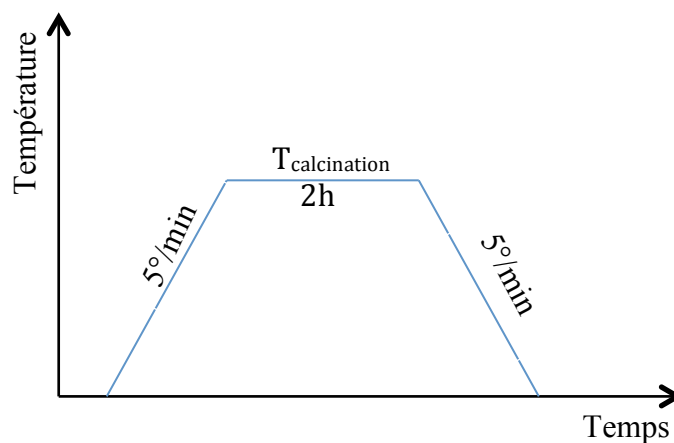


Figure. II.4 : Cycle thermique calcination des poudres

II.1.1.1. d. Deuxième broyage

Après le premier traitement thermique, la chamotte obtenue est broyée manuellement à sec dans un mortier en agate pour casser les gros agglomérats.

Un deuxième broyage par attrition a été réalisé dans les mêmes conditions de premier broyage dans le but d'homogénéiser la poudre et réduire la taille des particules pour augmenter leur réactivité [2].

II.1.1.1.e. Ajouts de frittage

L'ajout de composés ayant une température de fusion suffisamment basse est une méthode très utilisée pour abaisser la température de frittage des céramiques.

Le fondant doit être ajouté en petite quantité pour ne pas dégrader les propriétés des matériaux.

Nous avons choisi d'étudier l'influence de CuO sur NBTS et CuBi_2O_4 , $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ sur BCTZ.

CuBi_2O_4 et KBT ont été sélectionnées en raison de leurs bas points de fusion, et en raison de l'existence de Bi qui a les mêmes caractéristiques que le Pb [3]. KBT a été choisi en raison de sa température de curie élevée et son bas point de fusion

Les ajouts de frittage sont ajoutés après l'étape de calcination

CuBi_2O_4 :

CuBi_2O_4 a été synthétisé par voie solide à partir d'un mélange stoechiométrique de CuO et Bi_2O_3 , le broyage a été effectuée par attrition dans un milieu humide (éthanol) pendant deux heures en présence de billes en zircone, puis calciné à 720°C pendant 5h [4].

$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$:

$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT) est un ferroélectrique sans plomb de structure pérovskite, il présente une symétrie quadratique à température ambiante. Il a une température de curie assez élevée (380°C) [5]. Le frittage de KBT sous air est très difficile en raison de la volatilité de K^+ .

La polarisation de KBT n'est pas simple aussi puisque son champ coercitif est très élevé.

KBT a été synthétisé par voie solide, à partir d'un mélange de K_2CO_3 et Bi_2O_3 , dans les proportions stoechiométriques, le broyage a été fait par attrition pendant deux heures dans l'éthanol, en présence de billes en zircone, la calcination a été effectuée à 800°C pendant 2h.

II.1.1.2. Synthèse par la voie sol gel (méthode citrate)

Cette méthode dérive du procédé pechini qui a été mise au point par Maggio.P.Pechini en 1969 [6], elle permet d'obtenir des compositions pures et de grande homogénéité à des températures relativement faibles. Elle est basé sur la polymérisation des citrates métalliques à l'aide d'un agent de polymérisation (un alcool).

Ce procédé se réalise en trois étapes : la solubilisation des cations , la complexation de ces cations par un acide polycarboxilique (acide citrique), et enfin l'estérification.

Après pesée dans les proportions stœchiométriques, les cations constitutifs de l'oxyde qu'on veut préparer sont solubilisés dans un milieu aqueux.

Ensuite ces cations sont complexés par l'acide citrique pour former des chélates métalliques. Enfin, une polyestérification se produit en chauffant en présence d'éthanol.

Ce phénomène, liant les ions métalliques par des chaines polymériques assure une bonne homogénéité de ces ions dans le mélange. Lors de l'élimination par chauffage, du solvant en excès, aucune cristallisation ou ségrégation ne se produit. Une résine solide et transparente, contenant les ions métalliques répartis de façon homogène se forme.

Finalement, la calcination de la résine permet l'élimination des constituants organiques et conduit à la formation de la composition désirée [7].

Les différentes réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de synthèse par voie citrate sont représentées sur la figure.II.5

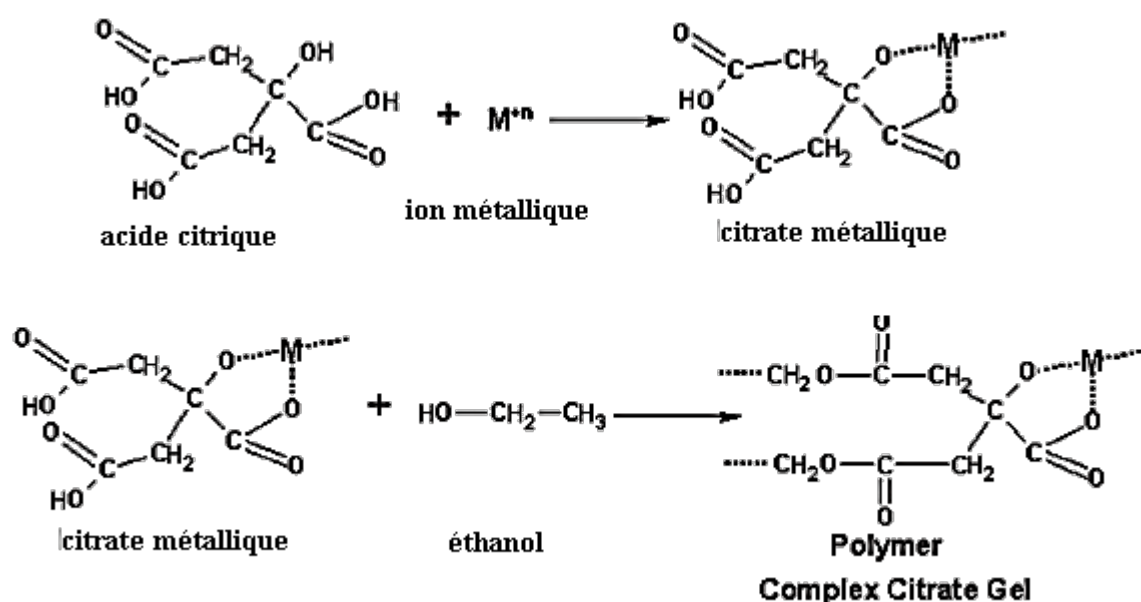


Figure.II.5 : Représentation schématique de la méthode citrate

Choix d'agent complexant

L'acide citrique, présenté sur la Figure II.6, est un triacide hydroxylé qui peut former des complexes stables avec les cations métalliques dans un milieu acide. Cette complexation garantit une bonne homogénéité et évite la précipitation préférentielle d'un des cations.

Ce composé possède trois fonctions carboxyliques, il peut donc chélater trois cations.

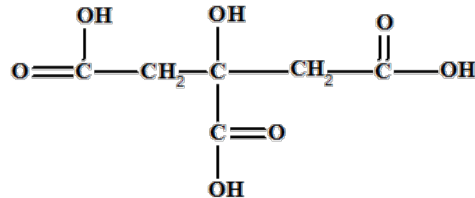


Figure. II.6 : Formule semi-développée de l'acide citrique.

II. 1. 2. Elaboration des céramiques

II. 1. 2. 1. Mise en forme

L'objectif de cette étape est l'obtention d'un matériau cru suffisamment dense et homogène pour favoriser le frittage.

Pour la mise en forme des poudres, nous avons utilisés deux méthodes : le pressage isostatique à froid et le pressage uniaxial.

II. 1. 2. 1. a. Pressage isostatique

Cette méthode consiste à appliquer une pression uniforme à froid sur un moule en plastique qui contient la poudre sans liant organique.

La poudre est versé 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 remplis d'huile (figure. II.7), une pression de 2500 bars est appliquée pendant 5minutes, les échantillons prennent alors les formes des barreaux cylindriques. Cette méthode permet d'augmenter la densité à cru des échantillons.

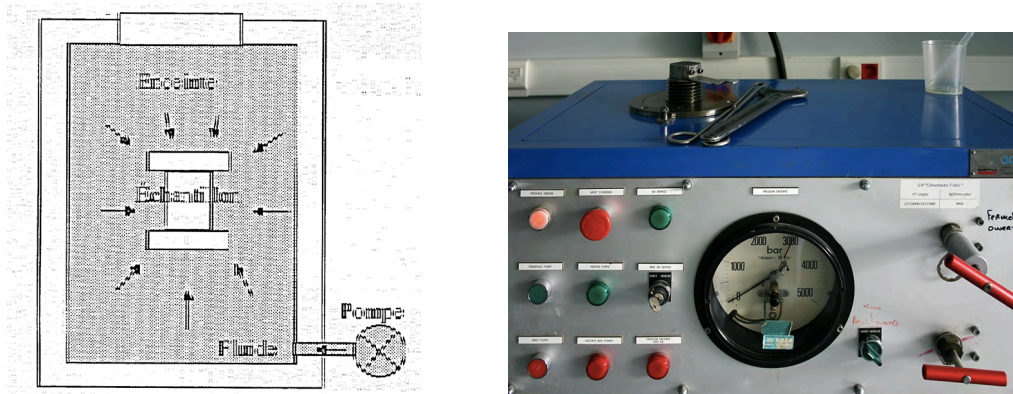


Figure II.7 : Schéma de principe d'un pressage isostatique et photo de la presse

II.1. 2. 1. b. Pressage uniaxial

Dans cette méthode, la poudre insérée dans un moule cylindrique en acier, qu'on place dans une presse hydraulique est soumise à une pression constante exercée par l'intermédiaire d'un piston mobile (Figure .II.8).

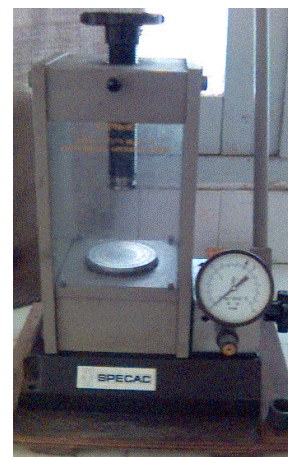
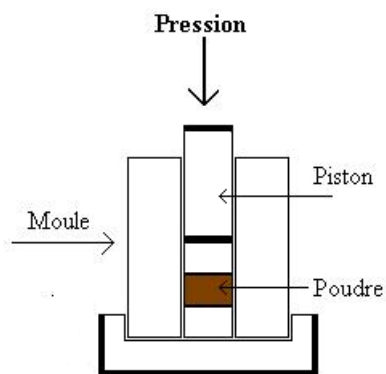


Figure II.8: Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la Poudre

Les échantillons sont ensuite soumis à un traitement thermique à haute température (le frittage), afin d'obtenir des céramiques denses.

II. 1. 2. 2. Frittage

Le frittage est un processus qui consiste à densifier le matériau par diminution de la porosité et augmentation de la taille des grains au cours d'un traitement thermique, qui s'effectue à une température inférieure à la température de fusion.

Cette opération permet d'optimiser les propriétés physiques du matériau : résistance mécanique, forte constante diélectrique, coefficients piézoélectriques importants, etc....

Il existe deux types de frittage : frittage en phase solide, et frittage en phase liquide [8].

II. 1. 2. 2. a. Frittage en phase solide

Au cours de ce frittage aucun des constituants ne fond. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La force motrice de ce processus spontanée, activé par la température, est la réduction de la grande énergie de surface présente dans le matériau au début du frittage. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de matière, selon le système en question. On parle de frittage actif lorsque l'atmosphère du frittage interagit avec le matériau. L'atmosphère peut être neutre (vide, argon), réductrice (hydrogène, azote) ou oxydante.

Le changement de géométrie et de microstructure au cours de frittage en phase solide s'effectue en trois étapes :

- *La première étape* : Des ponts s'établissent rapidement entre les particules et les soudent entre elles, donnant naissance aux joints de grains ; à ce stade la porosité reste importante.

- *La deuxième étape* : Elle constitue la plus grande partie du processus de densification, elle correspond à l'élimination progressive de la porosité intergranulaire et ouverte. Elle s'accompagne d'une densification importante. La structure polycristalline commence à se dessiner

- *La troisième étape* : Les pores sont progressivement éliminés et la structure prend son aspect définitif ; on admet en général que l'élimination des pores isolés s'effectue par le transport de matière (diffusion et migration) aux interfaces pores- joints de grains [9].

II. 1. 2. 2. b. Frittage en phase liquide

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide au cours de traitement thermique [10].

Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice de frittage. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage. Le frittage en phase liquide se déroule en trois grandes étapes, comportant chacune des mécanismes multiples, se produisant dès que la température de frittage est atteinte :

- Retrait rapide ou réarrangement (forces capillaires exercées par l'écoulement de liquide autour des grains),
- Dissolution-précipitation (la vitesse de diffusion des espèces étant plus élevée en phase liquide qu'en phase solide),
- Evolution microstructurale (grossissement de grains ou coalescence).

Nos échantillons ont été frittés pendant 2 heures et avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans un four programmable, le schéma de processus de frittage est représenté dans la figure II.9.

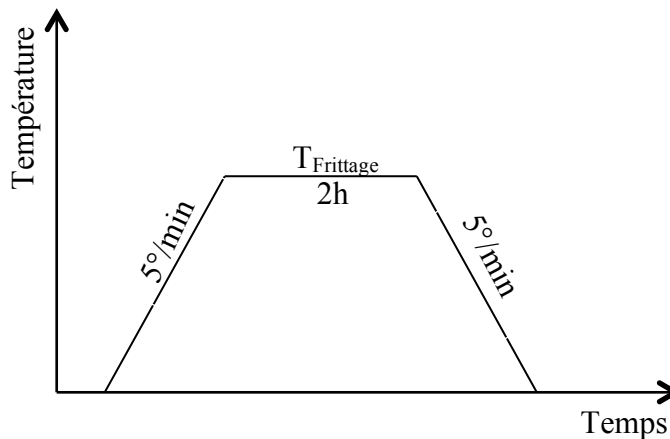


Figure.II.9 : Cycle thermique de frittage des céramiques

II. 1. 2. 3. Découpe et rectification

A l'issue du frittage, les barreaux cylindriques ont été découpés à l'aide d'une scie circulaire équipé d'un disque diamanté de précision. Les pastilles ainsi obtenues se présentent sous la forme de disques de 8 mm de diamètre et une épaisseur d'environ 1 mm. Ces dernières sont enfin polies pour éliminer les éventuelles traces de découpe.

II. 1. 2. 4. Métallisation

Pour les mesures électriques (diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques) les échantillons ont été polis à l'aide du papier abrasif sur les deux faces parallèles.

Ces deux faces ont été recouvertes d'une pâte d'argent pour constituer les deux armatures d'un condensateur plan. Les échantillons ainsi obtenus ont été séché à 60°C pendant 15 mn puis traité dans un four à 700°C pendant 30 minutes afin d'obtenir un bon contact électrique entre le métal et la céramique.

II. 2. Techniques de caractérisation

II. 2. 1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et les valeurs des paramètres de maille.

L'identification des phases a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro MRD de PANalytical utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

Les diagrammes de diffraction sur poudres et céramiques frittées ont été enregistrés sur un intervalle angulaire 2θ compris entre 20° et 80° , le pas d'acquisition est de $0,017^\circ$ avec un temps de comptage par pas de 29.84 secondes.

Les taux des phases rhomboédriques et quadratiques sont déterminés à partir de la déconvolution des pics à 45° en 3 pics $(200)_Q$ et $(002)_Q$ correspondant à la phase quadratique et $(200)_R$ pour la phase rhomboédrique selon les expressions :

$$Q(\%) = \frac{I_{(200)_Q} + I_{(002)_Q}}{I_{(200)_Q} + I_{(002)_Q} + I_{(200)_R}} \times 100$$

$$R(\%) = \frac{I_{(200)_R}}{I_{(200)_Q} + I_{(002)_Q} + I_{(200)_R}} \times 100$$

Le traitement des diffractogrammes et la détermination des paramètres de maille ont été effectués à l'aide des logiciels X'Pert High Score et X'Pert Plus.

a. La méthode rietveld

C'est une technique d'analyse très fine de diagramme de diffraction [11] qui consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Cette méthode permet de déterminer les paramètres de maille ainsi que la proportion des phases en présence.

La procédure d'affinement minimise, par méthode des moindres carrées la fonction suivante [12]:

$$M = \sum_i w_i \cdot [y_{obs\ i} - y_{cal\ i}]^2$$

$y_{obs\ i}$: intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

w_i : poids statique de chaque mesure $w_i = 1/\sigma^2(y_{obs})$

$y_{cal\ i}$: intensité calculée pour un angle $2\theta_i$

$$y_{cal\ i} = y_{iBF} + S \sum L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \quad (\text{II.4})$$

Avec :

y_{iBF} : intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en $2\theta_i$)

S : facteur d'échelle

L_h : correction de lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion

F_h : facteur de structure

$\Omega(x)$: fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

$2\theta_i$: angle de diffraction pour l'abscisse i

$2\theta_h$: angle de diffraction pour la réflexion h

A_h : fonction d'asymétrie

P_h : fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites

Les résultats d'ajustement sont contrôlés par différents facteurs d'accord, qui déterminent la qualité de l'affinement [13,14]:

➤ *Le résidu de profil pondéré:*

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs\ i} - y_{calc\ i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs\ i})^2}}$$

➤ *Le résidu de profil non pondéré:*

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs\ i} - y_{calc\ i}|}{\sum_i y_{obs\ i}}$$

➤ *Le résidu de bragg:*

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_{obs\ i} - I_{calc\ i}|}{\sum_i I_{obs\ i}}$$

I_k est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée Ω_{ik} selon la relation :

➤ **Le résidu attendu:**

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs i})^2}}$$

N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

La valeur N+P+C représente ainsi le nombre de degrés de liberté et ce résidu dépend donc essentiellement de la statistique de comptage.

Pour un bon affinement, le test statique de l'ajustement noté χ^2 ou GOF (goodness of fit) doit tendre vers 1 [15]

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

b. Calcul des tailles des cristallites

Une autre information que nous pouvons tirer à partir des diffractogrammes est la taille des cristallites, on utilise l'équation de Scherrer qui peut calculer la taille des particules par l'utilisation de la largeur à mi-hauteur de leur pic. La forme générale de l'équation de Scherrer est [16] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

D : la taille des cristallites

λ : la longueur d'onde

K : facteur de forme (K=0.9)

β : la largeur à mi-hauteur du pic en radian **θ** : la position du pic .

II.2.2. Mesures de densité

La densité des céramiques frittées a été mesurée, à température ambiante, dans de l'eau distillée, par la méthode de la poussée d'Archimède, à l'aide d'une balance électronique (figure.II.10).

L'échantillon est pesé dans 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. Il est ensuite immergé dans l'eau distillée pour que l'eau pénètre dans la porosité ouverte, on retire l'échantillon de 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 les pores, On réalise alors une pesée des échantillons imprégnés d'eau dans l'air (m_h). La formule de calcul de la densité est la suivante :

$$d(\text{g/cm}^3) = \frac{m_s}{m_h - m_i} \cdot d_{\text{eau}}$$

m_s : masse de l'échantillon sec

m_i : masse de l'échantillon immergé dans l'eau distillée

m_h : masse de l'échantillon humide

d_e : densité de l'eau distillée=1g/cm³



Figure.II.10: Balance équipée d'un appareil de pesée hydrostatique

La densité relative des céramiques est égale au rapport des densités théorique et expérimentale.

$$\rho = \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{the}}}$$

II.2.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une méthode permettant de mesurer le changement massique d'un matériau en fonction du temps et de la température donnée dans une atmosphère contrôlée, ce type d'analyse thermique est utilisé dans le but de déterminer l'humidité absorbée par le matériau, la stabilité thermique du solide, les espèces chimiques responsables de la perte de masse, le mécanisme de dégradation et la cinétique des réactions.

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence au cours de traitement thermique permettant ainsi de suivre les phénomènes exothermique et endothermique qui ont lieu au cours de la réaction. Pour analyser nos échantillon nous avons utilisé un appareil type LABSYS evo, cette mesure consiste à placer dans un creuset en platine une masse de l'échantillon à analyser, un second creuset vide servant de référence est placé à coté du premier sur une microbalance, elle-même introduite dans un four.

Les mesures ont été effectuées sous air avec une vitesse de montée en température de 5°/min.

II. 2. 4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image haute résolution de la surface de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains, et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide du microscope électronique (JEOL)

****Préparation des échantillons***

Pour observation au MEB, les échantillons ont subi une étape de prépolissage progressif sur des papiers abrasifs constitués des grains de SIC de plus en plus fins (180, 320, 600, 800, 1200 μ m).

L'échantillon subit ensuite un polissage de finition à l'aide de pates diamantées contenant des particules de 6 puis 3 μ m. Ce polissage s'effectue sur des draps de polissage adaptés à chaque granulométrie, après chaque opération les échantillons sont nettoyés de tous résidu avec de l'éthanol puis séchée avec l'air comprimé.

Après polissage, les échantillons ont été soumis à une attaque thermique pendant 30 minutes 50 °C en dessous de la température de frittage pour révéler les joints de grains des céramiques.

Enfin une métallisation des échantillons sous vide d'une très fine couche d'argent permis d'éviter les problèmes de charges électriques pendant l'observation au MEB.

La distribution de la taille des grains a été déterminée à partir des images MEB utilisant le logiciel image j [17], Ce logiciel permet de contraster les joints de grains par rapport aux

grains et ainsi de comptabiliser le nombre de grain, en introduisant l'échelle de mesure dans le logiciel, la taille de chaque grain est ainsi calculée.

II.2.5. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans les composés analysés.

En effet, cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car elle dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Afin d'éviter une sursaturation du signal, les poudres sont diluées dans du KBr anhydre, transparent au rayonnement IR, sous forme de pastilles constituées de 200 mg de KBr et 2 mg de poudre à analyser. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 Cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Jasco FTIR 460 plus jasco.

II.2.6. Caractérisation électrique

II.2.6.a. Mesures de propriétés diélectriques

Les mesures de capacité et des pertes diélectriques ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP4284A sous faible niveau d'excitation (1 Volt) à plusieurs fréquences (1kHz, 10 kHz et 100kHz) dans un intervalle de température allant de l'ambiante à 250°C.

Les mesures ont été réalisées sur des pastilles métallisées assimilées à des condensateurs plans de surface s et d'épaisseur e (Figure.II.11)

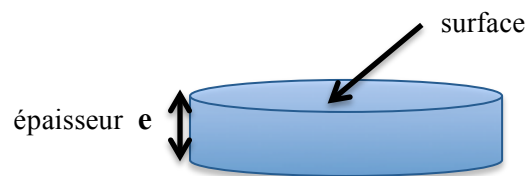


Figure.II.11 : Schéma d'une céramique diélectrique

Les échantillons sont déposés entre les deux électrodes de la cellule de mesure, ensuite cette dernière est introduite dans un four. Les valeurs de permittivité relative sont déduites des mesures de capacité à partir de l'équation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S}$$

ϵ_0 : permittivité du vide, $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$ (F/m)

S : surface de l'électrode (m^2).

C : capacité mesurée (F).

e : épaisseur de l'échantillon (m).

Dans le courant alternatif la permittivité diélectrique est une grandeur complexe elle est donnée par l'équation :

$$\epsilon_r^* = \epsilon' + i \epsilon'' \quad \text{avec } i^2 = -1$$

Où ϵ' est la partie réelle de la permittivité diélectrique qui est aussi ϵ_r et ϵ'' sa partie imaginaire, elle est liée à la perte d'énergie dans le système.

Lorsque le diélectrique est soumis à une tension alternative, une partie de l'énergie électrique est absorbée par le matériau et est dissipée sous forme de chaleur. La dissipation est appelée perte diélectrique. Le facteur de dissipation diélectrique est égale au rapport : $\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon_r}$ avec

($\epsilon' = \epsilon_r$), ce quotient est appelé aussi tangente de l'angle de perte ou $\tan\delta$; δ est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte (Figure. II.12). Les pertes diélectriques sont exprimées par l'équation: $tg\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon_r}$ [18]

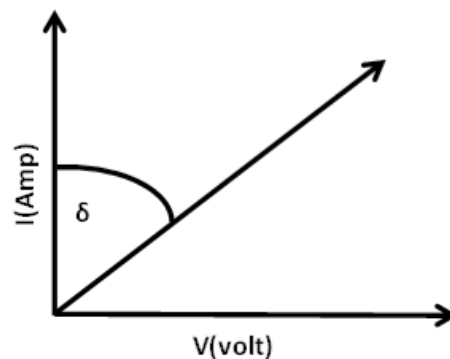


Figure II.12: Diagramme de phase entre l'intensité et la tension aux bornes d'un condensateur.

II. 2. 6. b. 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. Cette technique donne les cycles d'hystérésis P-E (polarisation en fonction du champ électrique) qui

permettent aussi de déterminer les polarisations spontanée et rémanente (P_S et P_r) ainsi que le champ coercitif E_c du matériau.

Les cycles sont réalisés à l'aide d'un montage de type Sawyer – Tower (Figure.II.13), sur des céramiques métallisées, utilisant un Radian RT 6000 HVS.

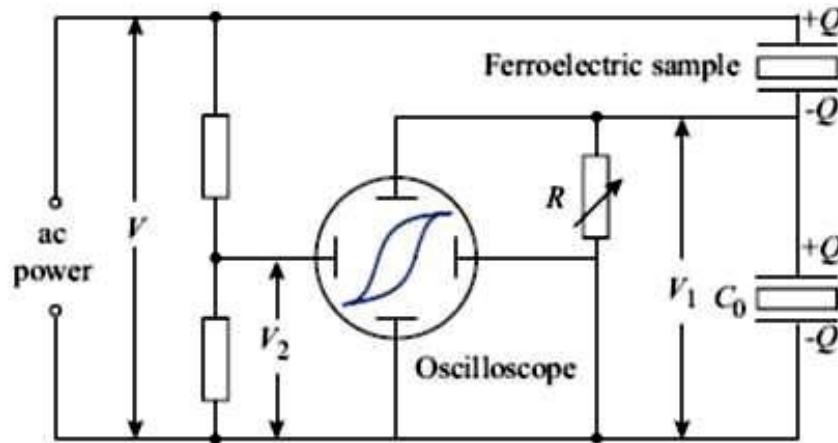


Figure II. 13: Schéma du montage Sawyer – Tower

II. 2. 7. Mesures des constants piézoélectriques et mécaniques: d_{33} , K_p , Q_m

II. 2. 7. a. Polarisation des céramiques

Les céramiques utilisées pour les mesures doivent avoir un rapport diamètre sur épaisseur égale à 10 pour optimiser la réponse des modes de vibrations.

Pour prévenir l'apparition d'arcs électriques, La polarisation a été effectuée dans un bain d'huile de silicone à température ambiante en appliquant un champ électrique continu de 2 à 4kV pendant 30mn. Les céramiques polarisées sont laissées vieillir pendant 24 h avant de faire les mesures piézoélectriques pour stabiliser la polarisation rémanente de la céramique.

II. 2. 7. b. Mesure de d_{33}

Le coefficient d_{33} traduit l'aptitude d'un matériau piézoélectrique à se déformer dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique, sous l'effet de ce dernier.

Le coefficient d_{33} a été mesuré à l'aide d'un piézomètre (figure.II.14). Le Principe de la mesure consiste à appliquer une force de 1 N sur l'échantillon à une fréquence de 100Hz pour ensuite recueillir une variation de charge Q.

Le coefficient d_{33} est donné par la relation suivante:
$$d_{33} = \frac{Q}{F} \text{ (pC/N)}$$

Q: charge (pC)

F: force (N)



Figure II.14: Piézomètre

II.2.7. c. Mesure des constantes K_p et Q

Le coefficient de couplage électromécanique k_p et le facteur de qualité Q_m sont déterminés par la méthode résonance-anti résonance utilisant un analyseur d'impédance (HP 4194) sous tension 1 V (Figure.II.15).

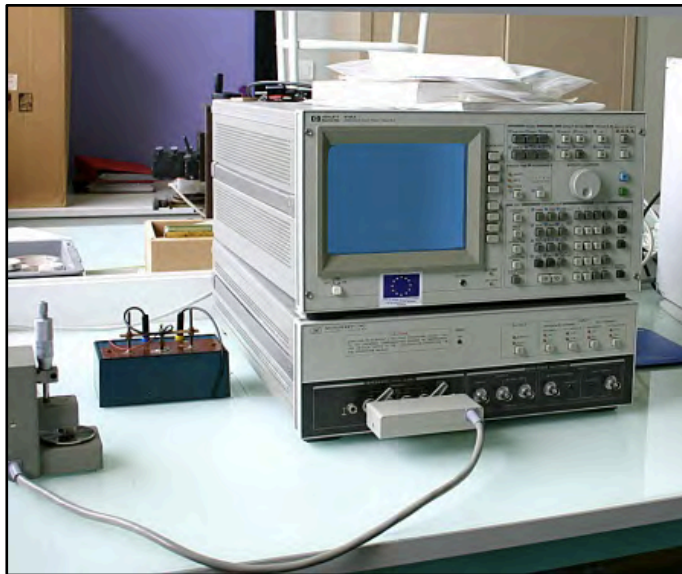


Figure.II.15 : L'impédancemètre HP 4194

La constante k_p est calculée utilisant la relation suivante [19]:

$$k_p^2 = 2.51. \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right) \left(\frac{f_a - f_r}{f_a} \right)^2$$

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

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2 \cdot \pi \cdot f_r \cdot z_m \cdot C_p \cdot (f_a^2 - f_r^2)}$$

Où F_r est la fréquence de résonance, et F_a la fréquence d'antirésonance (Figure.II.16).

Les caractéristiques piézoélectriques (d_{33}) et électromécaniques (k_p et Q_m) sont mesurées à 24 heures après polarisation à température ambiante, respectant le délai indiqué par les normes I.E.E.E [20].

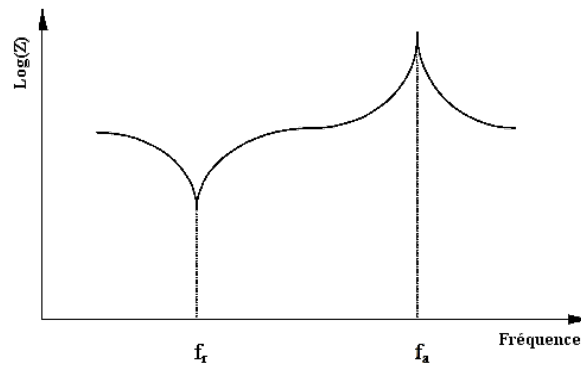


Figure II-16 : Evolution du module et de la phase de l'admittance d'un matériau ferroélectrique

II.2.8. Analyse par spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une technique de caractérisation puissante non destructive, largement utilisée pour analyser les matériaux céramiques à base d'oxydes [21, 22].

Elle permet de déterminer les propriétés de conduction (électronique et ionique), et de séparer la contribution à la conduction des différents éléments constituant le matériau (grains, joints de grains, électrodes et défauts...) [23].

a. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence (f) variable de pulsation ($\omega=2\pi f$) et à analyser la réponse du système.

Différents formalismes peuvent être utilisés pour analyser la réponse électrique d'un matériau à un champ électrique alternatif appliqué, tels que l'impédance complexe (Z^*), le

module complexe (M^*), l'admittance complexe (A^* ou Y^*) et la permittivité (ϵ^*). Ils sont reliés entre eux par les expressions suivantes [24-25]:

$$\epsilon^* = \frac{1}{M^*} = \epsilon' + i\epsilon''$$

$$M^* = M' + iM'' = i\omega C_0 Z^*$$

$$A^* = A' + iA'' = i\omega C_0 \epsilon^*$$

$$A^* = (Z^*)^{-1}$$

$\omega=2\pi f$: est la fréquence angulaire,

$C_0 = \epsilon_0.S/l$ est la capacité à vide de l'échantillon.

$(i)^2=-1$

Dans ce travail, les résultats sont analysés en utilisant deux formalismes: l'impédance Z^* , et le module électrique M^* .

b. Interprétations des diagrammes d'impédance

La représentation de Nyquist consiste à représenter, la partie imaginaire de l'impédance complexe (Z'') en fonction de la partie réelle (Z') (figure.II.17).

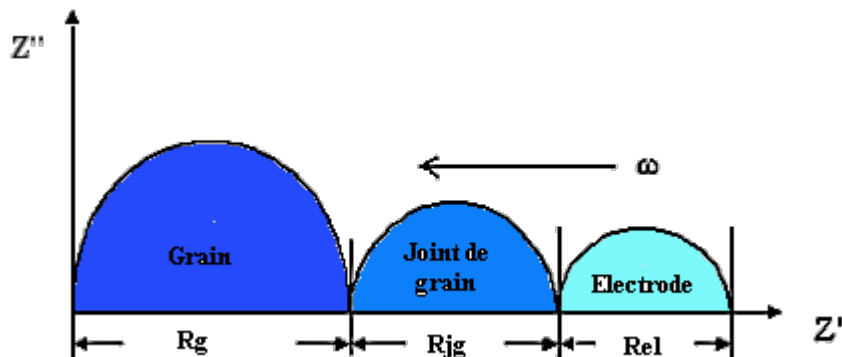


Figure.II.17 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin

Trois contributions sont associées à ces demi cercles :

Le domaine des hautes fréquences : elle met en évidence la contribution granulaire (propriétés intrinsèque du matériau).

Le domaine de moyenne fréquence : contribution inter-granulaire : traduisant l'existence d'éléments bloquant la conduction, tels que : les pores, les joints de grains, les fissures, les phases secondaires, etc....

Le domaine basse fréquence : correspond aux phénomènes chimiques (transfert de charges, diffusion) qui se déroulent à l'interface entre le matériau et l'électrode. A cela, il faut ajouter les états de surface des grains.

L'analyse des diagrammes d'impédance peut apporter des renseignements sur la dynamique des porteurs de charges.

c. Dispositif expérimental

Les mesures sont effectuées sur des céramiques métallisées à l'aide d'un impédancemètre de type HP 4284A (Figure. II.18 (b)), en appliquant une tension de 1V et en faisant varier la fréquence de 100hz à 1Mhz, les céramiques sont placées entre deux électrodes dans une cellule de mesure (figure.II.18(a)). La cellule est ensuite placée dans le four relié à l'impédancemètre.

Les mesures ont été effectuées sous air dans un intervalle de température allant de 20° à 575°C.

La déconvolution des diagrammes de Nyquist ($Z''=f(Z')$) est réalisé à l'aide de logiciel Zview [26].

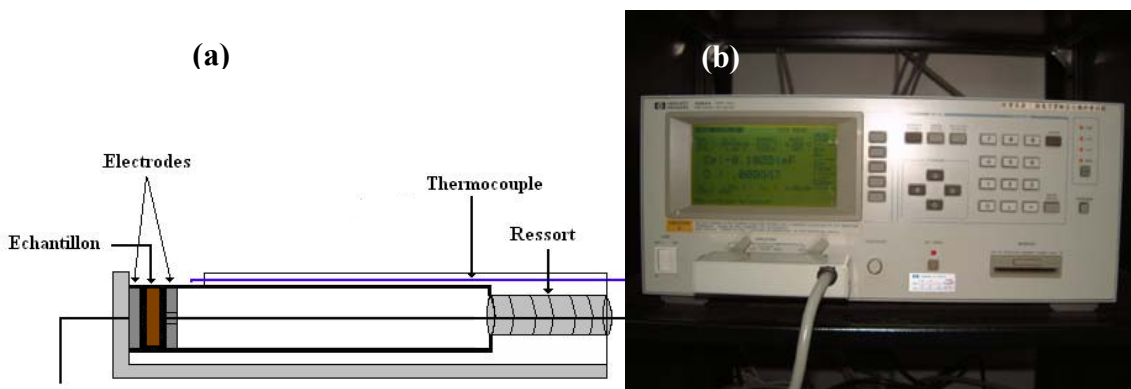


Figure II.18: (a) Schéma de la Cellule de mesure, (b) Photo de impédancemètre HP 4284A

Références

- [1]. David GROSSIN, Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, thèse de doctorat, Laboratoire CRISMAT / ENSICAEN, Université de Caen, (2006)
- [2]. T.Chartier, Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques, Hermès Science Publications, (2001)
- [3]. Zuyong Feng, Dongqi Shi, Shixue Dou, Yihua Hu, Xingui Tang, large piezoelectric effect in low temperature sintered lead free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ thick film, Functional Materials Letters, Vol. 5, N° 3 (2012) 1250029
- [4]. Hai tao Jiang, Ji wei Zhai , Xiu jian Chou, Xi Yao, Influence of Bi_2O_3 and CuO addition on low-temperature sintering and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics, Materials Research Bulletin .44 (2009) 566–570
- [5]. Mojca Otonicar,w,z Sreco D. Skapin, Bogtjan Jancar,z Rick Ubic,y and Danilo Suvorov, Analysis of the Phase Transition and the Domain Structure in, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskite Ceramics by In Situ XRD and TEM, J. Am. Ceram. Soc., 93 (12) (2010) 4168–4173.
- [6]. M. P. Pechini, US Patent 3,330,697 (11 July 1967).
- [7]. M. P. Pechini, « Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same, brevet U.S. n°3 231 328, 25 janvier 1966.
- [8]. Fantozzi G. Introduction générale aux céramiques. In : Science & technologies céramiques. Fantozzi G., Le Gallet S., Nièpce J.-C. EDP sciences, (2009).
- [9]. R.M. German Sintering theory and practice. John Wiley and sons, New-York, 1996.
- [10]. Bernache-Assolant D., Bonnet J.-P. Frittage : Aspects physicochimiques – Partie 2 : frittage en phase liquide. Techniques de l'Ingénieur, AF 6 621, 2005.
- [11]. H. M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, 22 (1967)151–152,
- [12]. F. Grasset, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (1998).
- [13]. J. Rodriguez-Carvajal, Systematic Errors and Structural Complexity in the Rietveld Method, IV European Powder Diffraction Conference, Chester (England), July 10-14, INV02, 1995.
- [14]. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis , Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder , (2000) 118-123.

- [15]. R. A. Young, "The Rietveld Method", IUCr-Oxford University Press, R. A. Young ed. (1996).
- [16]. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, éd. Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98 – 99;
- [17]. Dang Anh Tuan, Vo Thanh Tung, Le Van Phuong, Analyzing 2D Structure Images of Piezoelectric Ceramics Using ImageJ, International Journal of Materials and Chemistry 4(4) (2014) 88-91
- [18]. J.C. Mage, M. Labeyrie, « Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences». L'onde électrique, 70[5] (1990) 6-13.
- [19]. O. Ohtaka, R. VON DER MUHL, J. Ravez, Journal of the American ceramic Society, 78(3) (1995) 805-808.
- [20]. I.E.E.E., Standard on Piezoelectricity. ANSI/IEEE Std, 176 (1987) 54p.
- [21]. J. E. Bauerle , Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30(12) (1969) 2657-2670
- [22]. J. Ross Mac Donald-(John Wiley&sons)"Impedance spectroscopy", New York (1987).
- [23]. J. Ross Macdonald, Impedance spectroscopy, Annals of Biomedical Engineering, Vol. 20 (1992) 289-305.
- [24]. D. C. Sinclair and A. R. West. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance. Journal of Applied Physics, 66(8) (1989) 3850–3856.
- [25]. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley and Sons, (2005)
- [26]. D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990–1998).

Chapitre III

Elaboration et caractérisation de BCTZ pur

III.1. Elaboration et caractérisation de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ par voie solide

III.1.1. Synthèse des poudres

La synthèse des poudres a été effectuée par voie solide à partir d'un mélange stœchiométrique des carbonates et d'oxydes, la pureté et l'origine de ces précurseurs sont donnée dans le tableau III.1

Le mélange et broyage des poudres a été effectué par attrition pendant 2h en présence d'éthanol, et des billes en zircone stabilisées au cérium. La barbotine obtenue est séchée à 120°C pendant 4h. Après séchage, la poudre obtenue est rebroyée manuellement dans un mortier en agate afin de réduire la taille des agglomérats, les étapes de la synthèse des poudres sont représentées sur la figure.III.1.

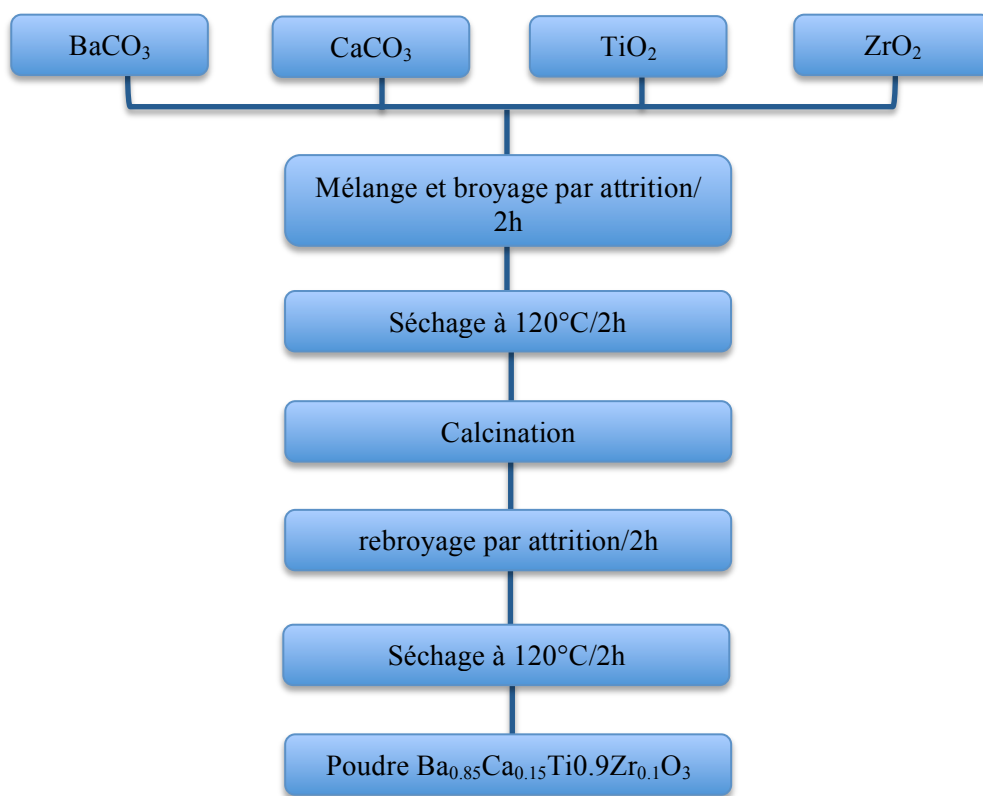


Figure .III. 1: Schéma du procédé d'élaboration des poudres BCTZ pur par voie solide

Tableau .III.1. Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse de BCTZ par voie solide

produit	BaCO ₃	CaCO ₃	ZrO ₂	TiO ₂
Marque	Aldrich	prolabo	Fisher	Sigma-Aldrich
pureté	99%	98.5%	-	99%

III. 1. 2. Caractérisation des poudres

III. 1. 2. 1. Diffraction des rayons X

La Figure III.2(a) rassemble les diffractogrammes de rayons X des poudres calcinées à 1250°C, 1280°C, et 1300°C pendant 2 heures.

Les diffractogrammes enregistrés pour les trois poudres présentent la même allure et tous les pics observés correspondent aux réflexions de la phase $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ [1, 2].

Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination.

La déconvolution des pics à 45° utilisant le logiciel *pikfit*, montre la présence simultanée d'un triplé de raies $(002)_q$ quadratique, $(200)_r$ rhomboédrique, et $(200)_c$ quadratique (figure.III.2 (b)), indique la coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique [3-6].

La taille moyenne des cristallites a été déterminée par affinement Rietveld utilisant le logiciel *X'pert high score plus*.

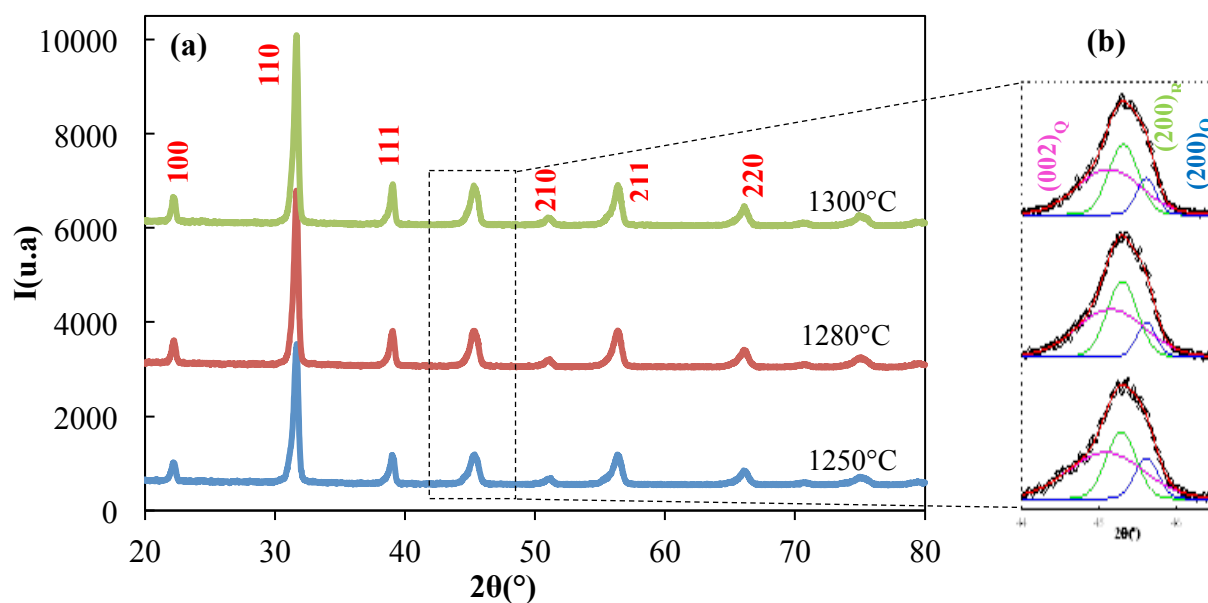


Figure.III.2 : (a) Diffractogrammes des rayons X des poudres BCTZ calcinées à 1250, 1280 et 1300°C, (b) diffractogramme élargi à 45°C.

La figure.III.3 présente l'affinement Rietveld d'un diffractogramme de poudre BCTZ calcinée à 1280°C pendant 2 heures, dans les groupes d'espace $P4mm + R3m$. On observe une bonne corrélation entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé par le logiciel. Ce qui confirme que notre composition se situe dans la zone morphotropique, le même résultat a été observé pour les poudres calcinées à 1250, et 1300°C (voir annexe. I).

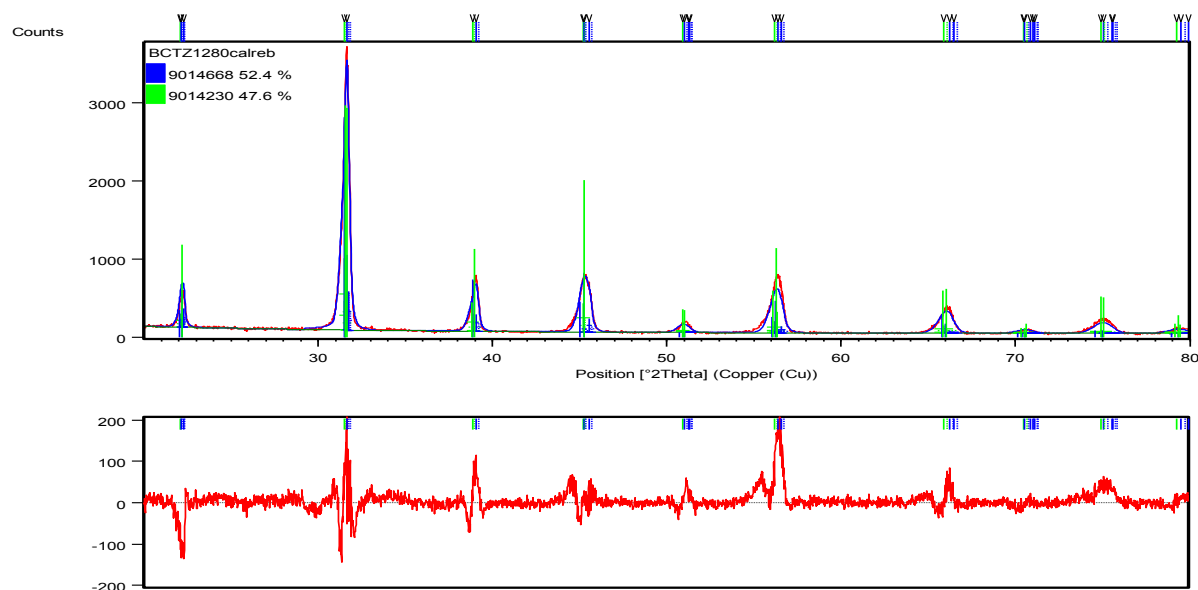


Figure.III.3 : *Diffractogramme de rayons X d'une poudre BCTZ calcinée à 1280°C/2h après affinement Rietveld.*

L'observation des différents diffractogrammes des poudres obtenues après calcination (figure.III.2), laisse apparaître une légère diminution de la largeur des pics avec l'augmentation de la température de calcination, ce qui traduit une augmentation des tailles des cristallites. Le tableau III.2 regroupe les tailles moyennes des cristallites déterminées par le logiciel X'pert high score plus en fonction de la température de calcination.

L'augmentation de la température conduit à une croissance granulaire qui devient importante pour une température de calcination de 1300°C.

Tableau.III.2 : *Evolution avec la température de calcination des tailles moyennes des cristallites des poudres BCTZ calcinées à 1250, 1280, et 1300°C :*

$T_{\text{calcination}} (\text{°C})$	Taille des grains (nm)
1250	13.23
1280	14.87
1300	16.35

III.1.2.2. Microscopie électronique à balayage sur poudre

La préparation des échantillons consiste à disperser une faible quantité de poudre dans de l'éthanol aux ultrasons pendant 5mn. Ensuite, une goutte de cette suspension est déposée sur papier carbone amorphe puis séchée à l'air.

Les images MEB des poudres obtenues après calcination à 1250, 1280 et 1300°C pendant 2 heures sont présentées sur la figure.III.4. Elles montrent des particules individuelles de l'ordre de quelques nanomètres, de géométrie sphérique et des petits agglomérats, ces particules sont de taille relativement homogène.

On observe également que l'agglomération est importante pour les poudres calcinées à 1250 et 1280°C.

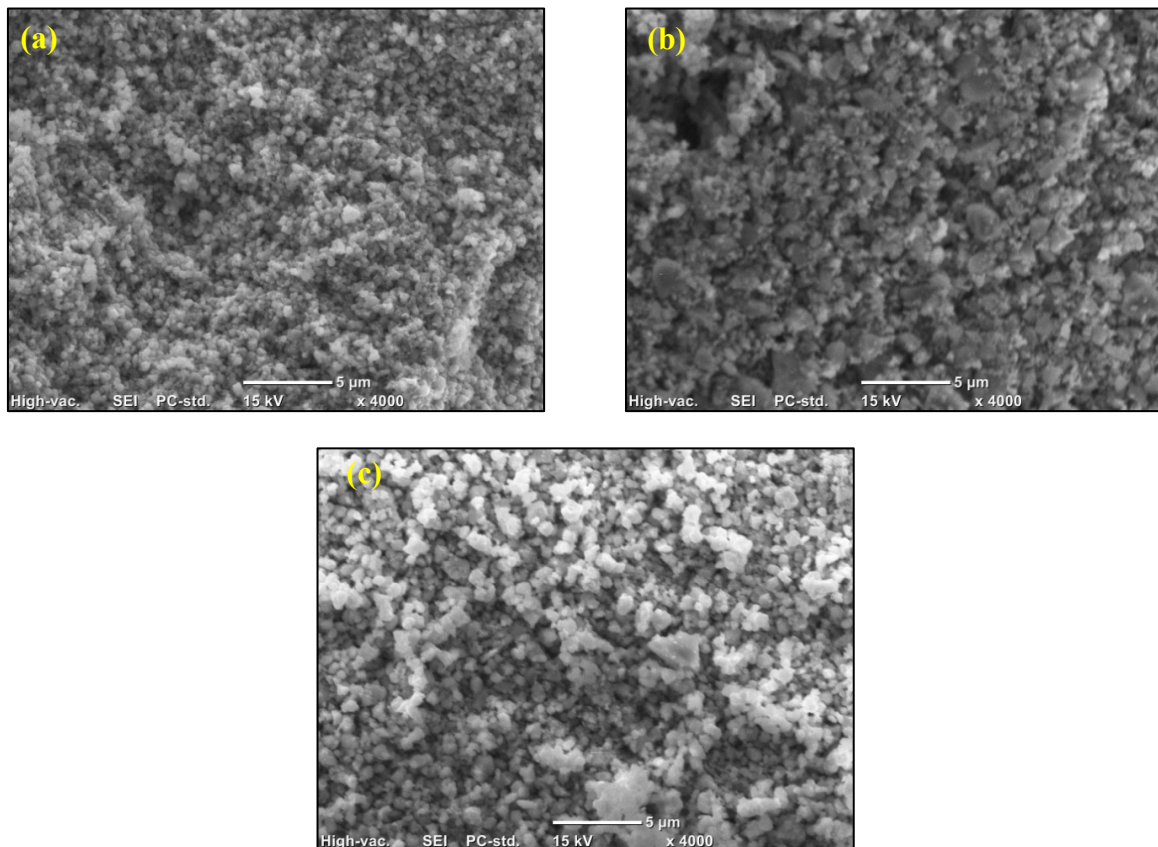


Figure.III.4 : Images MEB des poudres BCTZ calcinées à (a) 1250°C, (b) 1280°C et (c) 1300°C

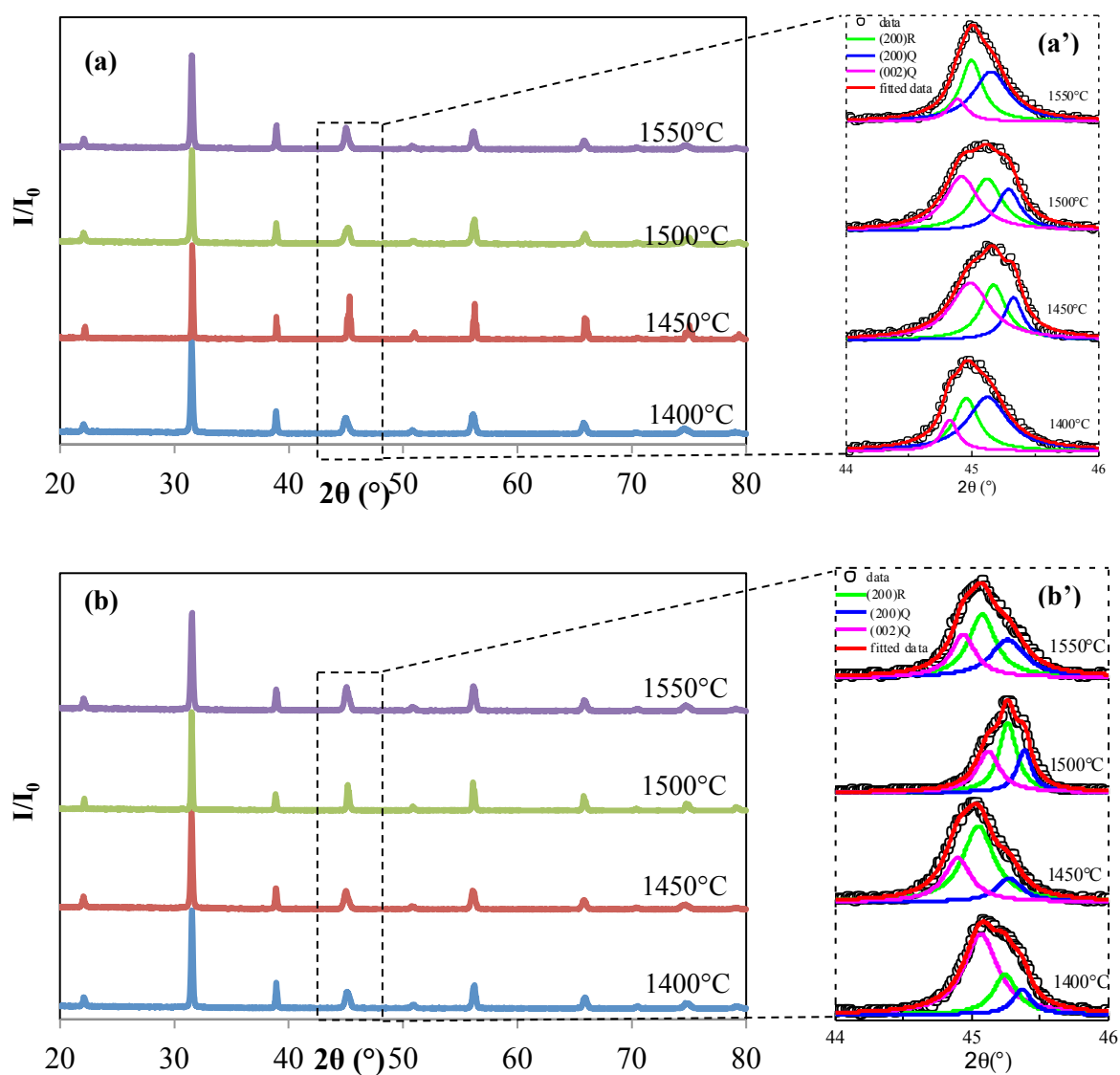
III.1.3. Caractérisation des céramiques

III.1.3.1. DRX sur céramiques frittées

Les céramiques obtenues après compactage (voir chapitre. II) et frittage à différentes températures : 1400, 1450, 1500, et 1550°C, sont caractérisées par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure.III.5. (a), (b) et (c). Toutes les céramiques présentent des phases pures de structure pérovskite, et aucune phase secondaire n'a été observée.

L'élargissement des pics (200) à 45° est peut être attribuée à la coexistence des phases quadratiques et rhomboédrique. Les pics (200) ont été deconvolués utilisant le logiciel pikfit avec une fonction gaussienne (Figure.II.5 (a'), (b') et (c')).



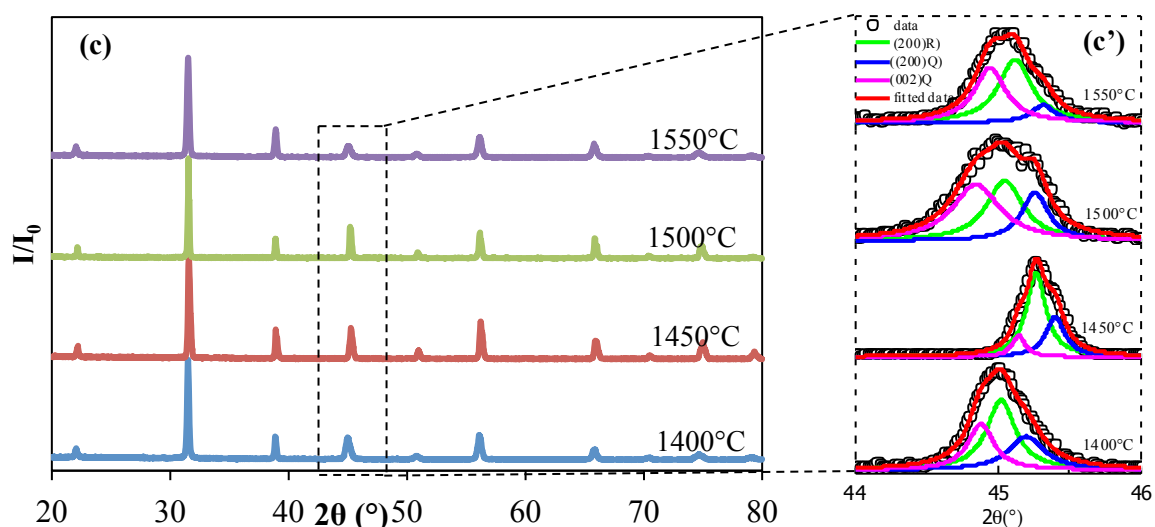


Figure.III.5: Les diffractogrammes de rayons X des céramiques BCTZ issues des poudres calcinées à (a') 1250°C, (b') 1280°C et (c') 1300°C et frittées à 1400, 1450, 1500, 1550°C

Le résultat de la déconvolution des pics à 45°, montre la présence simultanée de trois pics : (002)_{quadratique}, (200)_{rhomboédrique}, et (200)_{quadratique}, confirmant la coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique, ce qui signifie que les compositions cristallisent dans la zone morphotropique.

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode rietveld en utilisant le logiciel X'pert high score plus, les résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau.III.3 : Paramètres de maille des céramiques BCTZ frittées à différentes températures :

T _{calcination}	T _{frittage} (°C)	a=b (Å)	c (Å)	c/a
1250°C	1400	3.99916	4.03255	1.006098
	1450	3.99734	4.01547	1.00453
	1500	3.99888	4.01996	1.00527
	1550	3.99702	4.02841	1.0078
1280°C	1400	3.99656	4.02041	1.00596
	1450	3.99813	4.03044	1.00808
	1500	3.99838	4.01528	1.004226
	1550	3.99472	4.02645	1.007942
1300°C	1400	3.99717	4.02914	1.007998
	1450	4.00444	4.01413	1.0024
	1500	3.99756	4.01875	1.0053
	1550	3.99635	4.0302	1.00847

La tétragonalité (c/a) augmente très légèrement avec la taille des grains.

III.1.3.2. Mesures de densités

La figure.III.6, montre l'effet de la température de frittage sur la densité relative des céramiques calcinées à différentes températures. Toutes les céramiques présentent des densités relatives qui excèdent 96% de la densité théorique ($d_{\text{théo}} \approx 5.68 \text{g/cm}^3$).

Il est bien connu que la taille des particules des poudres peut avoir une influence majeure sur le frittage des céramiques. Les poudres ayant les surfaces spécifiques les plus élevées permettent une densification à plus basse température [7].

Dans notre cas, une température de calcination élevée facilite le frittage à basse température, une densité de 98.7% est atteinte à une température de frittage de 1400°C, pour les céramiques issues des poudres calcinées à 1300°C.

Tandis que les céramiques calcinées à 1280 et 1250°C nécessitent une température de frittage plus élevées (1550°C) pour atteindre une densité relative de 98%, ce qui est probablement due à l'agglomération des particules calcinée à 1250 et 1280°C. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par Pan Wang [8].

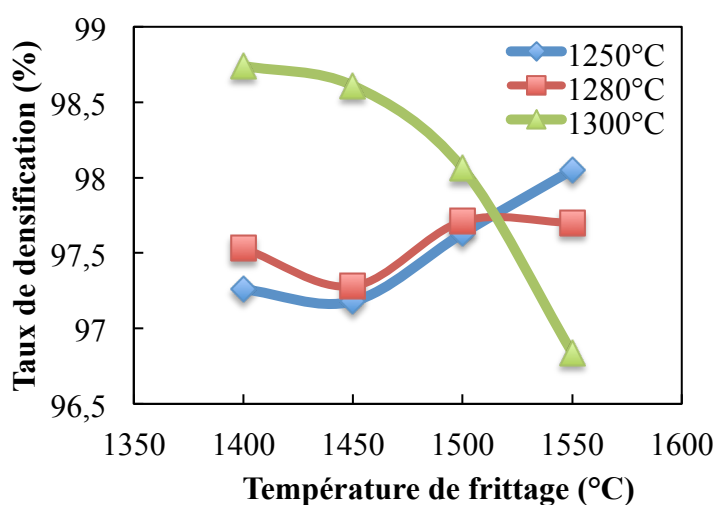


Figure. III.6 : Evolution des densités relatives en fonction de la température de frittage des céramiques obtenues à partir des poudres calcinées à 1250, 1280, et 1300°C

III.1.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La figure.III.8, présente les images MEB des céramiques frittées et calcinées à différentes températures.

La température de calcination n'a pas un grand effet sur la taille des grains, comme le montre la figure.III.8. Cependant, la porosité diminue en augmentant la température de calcination et les céramiques sont difficiles à révéler en raison de rétrécissement des joints de grain ce qui facilite la diffusion de la matière d'un grain à l'autre [8].

La Figure.III.7, montre l'influence de la température de frittage, et la température de calcination sur la taille moyenne des grains. On remarque clairement que la taille des grains augmente avec la température de frittage, tandis que la température de calcination n'a pas une influence remarquable.

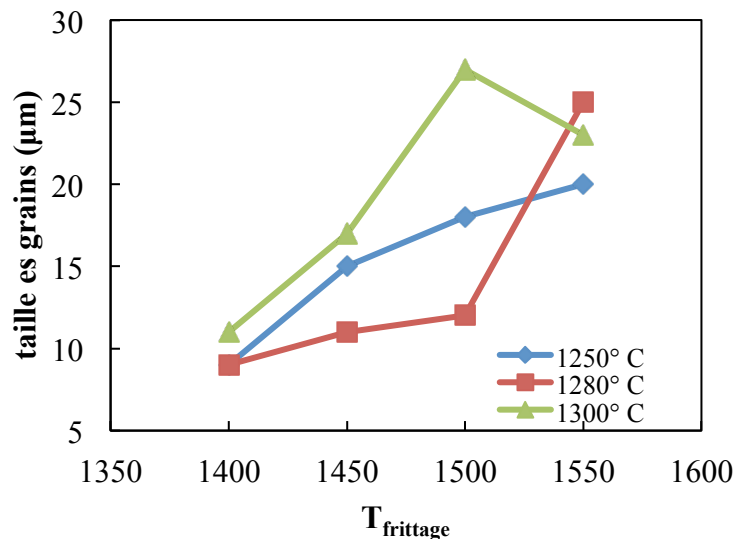


Figure. III.7 : Variation des tailles des grains en fonction de la température de frittage pour la céramique issue de la poudre calcinée à 1250, 1280, et 1300°C

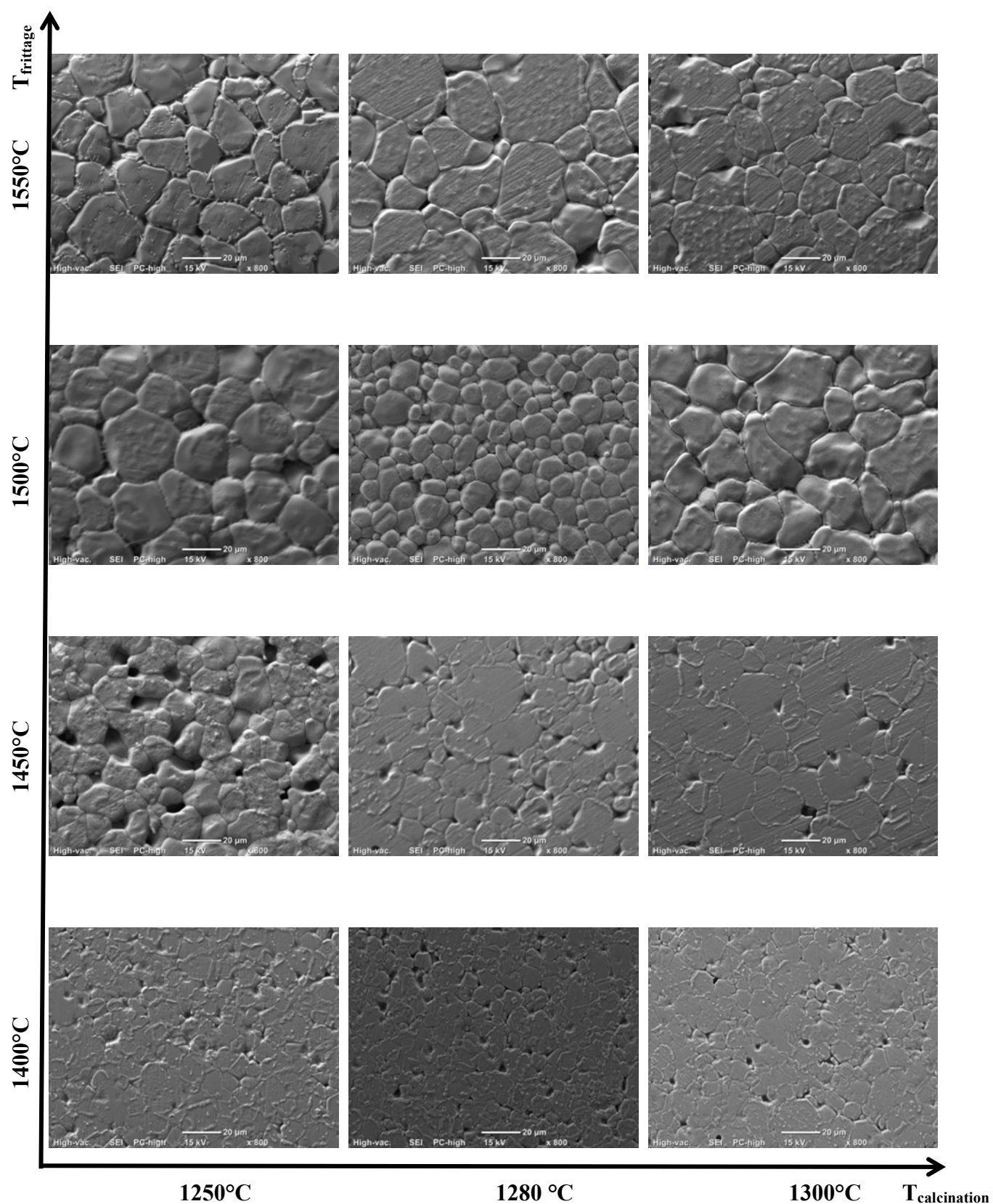


Figure.III.8 : Les images MEB des céramiques BCTZ calcinées et frittées à différentes températures

De la figure.III.8, on peut conclure que la taille de grains est régie par la température de frittage, tandis que la porosité et les joints de grains sont contrôlés par la température de calcination. Ce résultat est en bon accord avec celui de P. Wang et all [8].

III.1.3.4. Mesures diélectriques

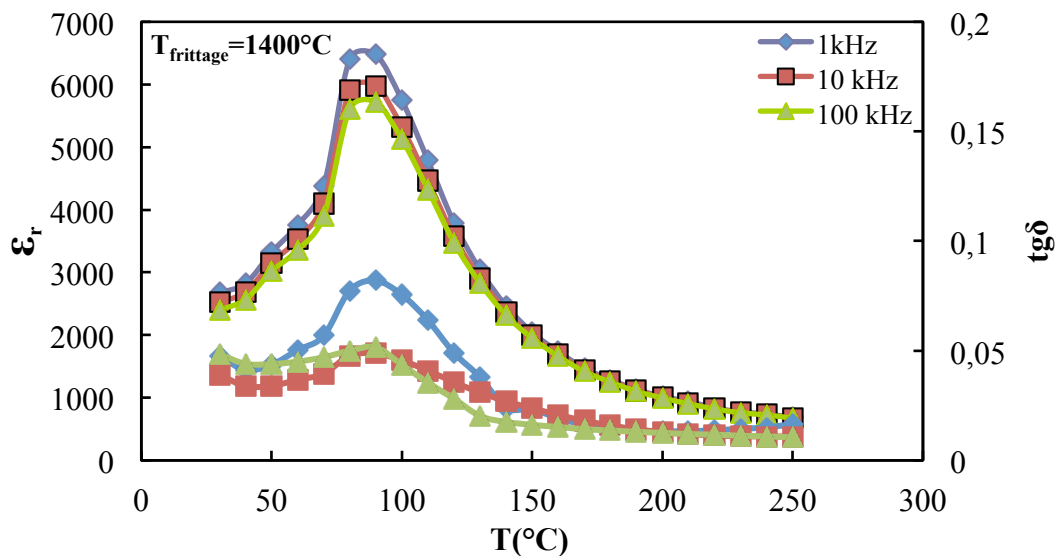
La figure. III.9 , montre la variation de constante diélectrique (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la température à différentes fréquences des céramiques BCTZ issues des poudres calcinées à 1250°C et frittées à 1400, 1450, 1500 et 1550°C.

Toutes les céramiques présentent un pic large autour de la température de transition de phase, typique aux ferroélectriques relaxeurs, ou les ferroélectriques à transition de phase diffuse [9, 10].

Cette transition de phase diffuse est attribuée aux fluctuations de compositions qui sont dues à la présence de deux cations différents ($\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$), et ($\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$) dans le même site.

Par conséquent, ces hétérogénéités de composition chimique mènent à une distribution des températures de Curie et par conséquence à un élargissement du pic [11].

La permittivité augmente avec la température et atteint un maximum (ϵ_{max}) dans la région de transition quadratique-cubique. Toutes les courbes de permittivité présentent deux anomalies : une à basse température attribué à la transition rhomboédrique-quadratique et l'autre correspond à la transition quadratique (ferroélectrique)-cubique (paraélectrique) [12].



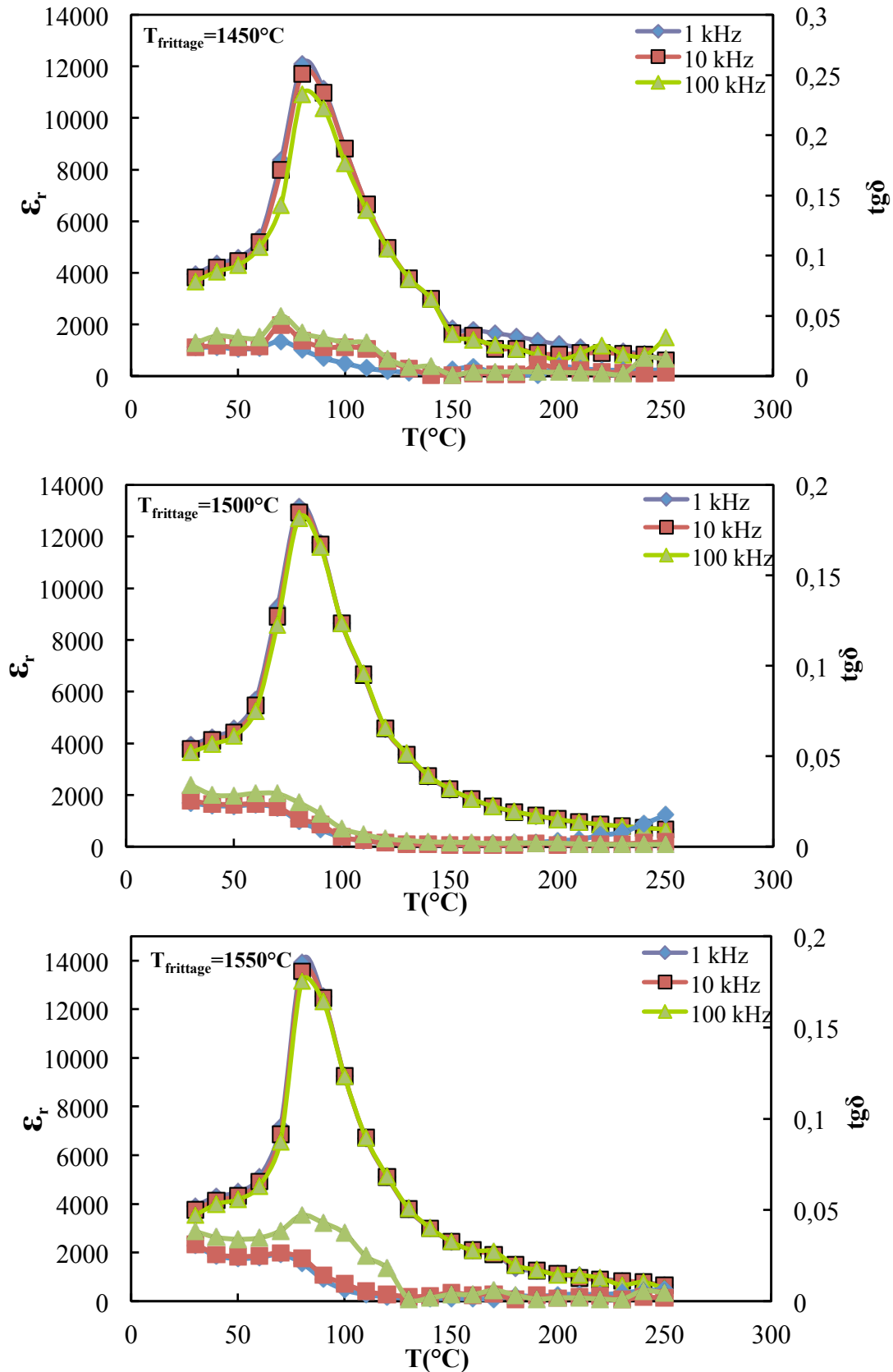


Figure.III.9 : Evolution de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques BCTZ issues des poudres calcinées à 1250°C et frittées à différentes températures.

Le maximum de la permittivité diélectrique augmente avec la température de frittage (tableau III.3), ce qui est attribuée à l'augmentation de la densité et de la taille des grains [13, 14]. En plus les grains de tailles élevées peuvent être composés de plusieurs domaines dans un seul grain, dans ce cas les mouvements qu'effectuent les parois de domaines lors de l'application d'un champ électrique contribuent à la réponse diélectrique importante, ce qui conduit à une permittivité élevée.

Dans le cas où les grains ont une faible taille, le nombre de domaines diminue, les grains submicronique deviennent monodomains. Les mouvements de parois de domaines sont par conséquent bloqués aux joints de grains, et ne contribuent plus à la réponse diélectrique. De plus, les contraintes créées au niveau des joints de grains ont tendance à diminuer la permittivité. Plus la taille des grains est faible, plus les contraintes contribueront à faire diminuer les différents paramètres diélectriques du matériau.

Tableau. III.4 : Les propriétés diélectriques des céramiques BCTZ issues de la poudre calcinée à 1250°C et frittées à plusieurs températures

T _{frittage} (°C)	Taille des grains (µm)	ε _r (30°C) à 1kHz	ε _{max} à 1kHz	T _c (°C)	Tgδ (30°C) à 1kHz
1400	9	2677.65178	6476.32508	90	0.0476
1450	15	3941.4477	12086.3638	80	0.0238
1500	18	3926.21933	13151.1958	80	0.0242
1550	20	3914.59659	13935.7136	80	0.0305

III.1.3.5. Cycles d'hystérésis

La figure. III.10, présente les cycles d'hystérésis des céramiques BCTZ frittés à 1450°C et calcinée à différentes températures.

Pour toutes les températures de calcination, des cycles saturés et symétriques sont observés.

La polarisation rémanente et la polarisation à saturation sont élevées pour T_{cal}=1280°C, et le champ coercitif diminue.

Pour T_{cal}=1300°C, une légère diminution de polarisation saturation est observée dans le cycle d'hysteresis, avec une augmentation du champ coercitif.

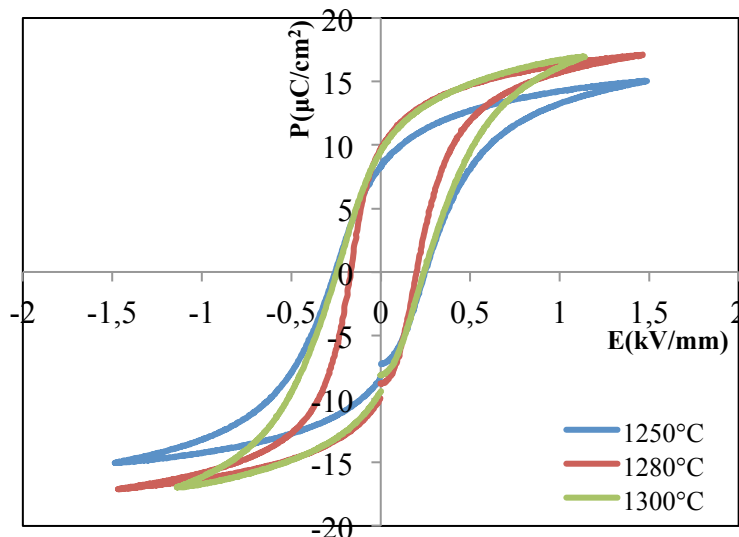


Figure.III.10 : Effet de la température de calcination sur les cycles d'hystérésis des céramiques frittées à 1450°C.

L'effet de la température de frittage sur les cycles d'hystérésis des céramiques issues des poudres calcinée à 1280°C est porté sur la figure. III.11.

La polarisation rémanente augmente avec la température de frittage, et atteint une valeur maximale de $10.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour $T_{\text{frittage}}=1500^\circ\text{C}$, ce qui est peut être due à l'augmentation de la taille des grains.

Au-delà de cette valeur, la polarisation rémanente et la polarisation à saturation diminuent. Les valeurs de polarisation trouvées sont intéressantes et sont plus élevées que celles portées dans les travaux antérieurs [15].

Le champ coercitif E_c diminue quand la température de frittage augmente, cela est peut être du au fait que la barrière d'énergie nécessaire pour la réorientation des domaines ferroélectrique diminue quand la taille de grain augmente. L'inversion de polarisation d'un domaine ferroélectrique est beaucoup plus facile (faible E_c) à l'intérieur d'un grain plus grand, par rapport à celle d'un grain plus petit (E_c élevé) [16, 17].

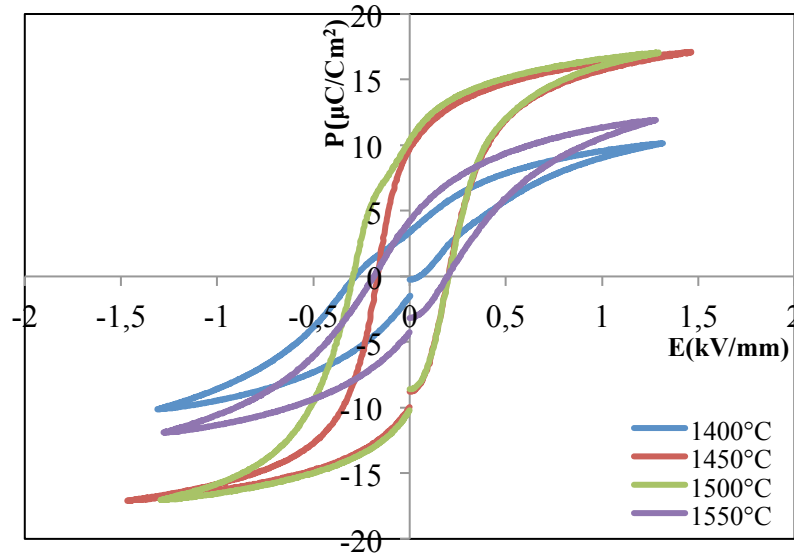


Figure.III.11 : Effet de la température de frittage sur les cycles d'hystérésis des céramiques frittées à différentes températures.

III.1.3.6. Mesures piézoélectriques

La figure.III.12(a), présente la variation de la constante piézoélectrique d_{33} en fonction de la température de frittage pour les céramiques obtenues des poudres calcinées à 1250, 1280 et 1300°C

La variation de d_{33} est à corrélérer avec la variation de la densité relative des céramiques, les céramiques bien densifiées présentent les meilleures propriétés piézoélectriques.

Les figures.III.12(b) et (c), montrent l'effet de la température de frittage sur le facteur de couplage électromécanique (k_p) et le facteur de qualité mécanique (Q_m). Quand la température passe de 1400 à 1450°C, k_p augmente et atteint une valeur maximale ($k_p= 0,65$). Cela est dû 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 [18-20]. L'augmentation de mouvement des parois de domaines réduit Q_m et augmente k_p [21]. En outre, l'augmentation de la température de frittage à 1550°C, diminue k_p qui est attribuée à la création de lacunes en augmentant la température de frittage. Ces lacunes bloquent le mouvement des parois de domaines menant en augmentation Q_m et une réduction de k_p [22,23].

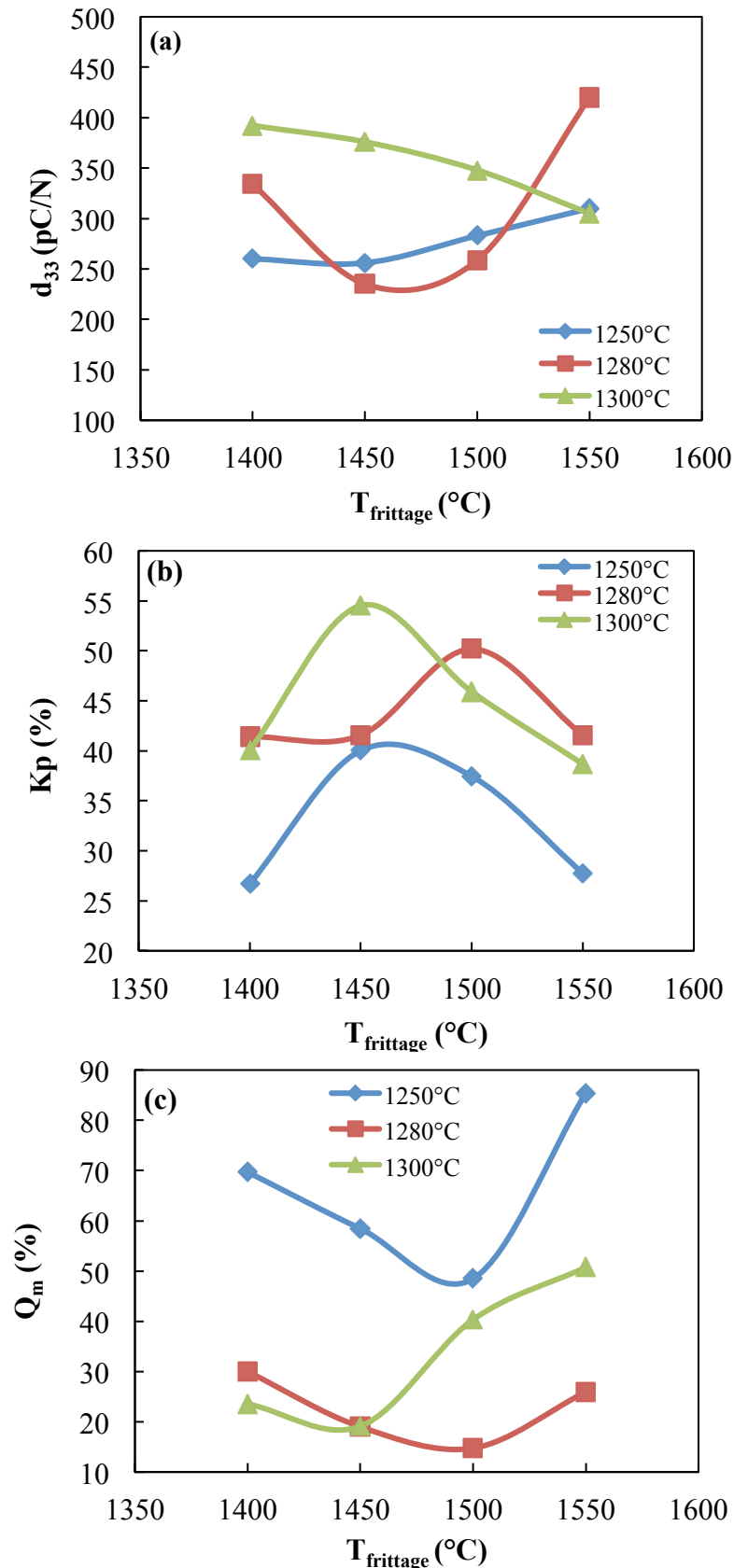


Figure. III.12 : Evolution des constantes piézoélectriques en fonction de la température de frittage (a) d_{33} , (b) k_p , (c) Q_m des céramiques BCTZ obtenus des poudres calcinées : 1250, 1280 et 1300°C.

III.2. Elaboration et caractérisation de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ par voie sol gel

III.2.1. Synthèse des poudres

Les poudre BCTZ ont été préparées par la méthode citrate utilisant les précurseur $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, et $Ti(OC_4H_9)_4$, les caractéristiques des précurseurs sont données dans le tableau suivant :

Tableau.III.5 : *Caractéristiques des précurseurs utilisées pour la synthèse de BCTZ par voie sol gel*

précurseur	marque	pureté
$Ba(NO_3)_2$	Prolabo	99%
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich	99%
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Sigma-Aldrich	98%
$Ti(OC_4H_9)_4$	Aldrich	99%
$C_6H_8O_7$	Aldrich	99%
$C_6H_8O_7$	Aldrich	99%

Le butoxyde de titane $Ti(OC_4H_9)_4$ est dilué dans l'éthanol, sous forte agitation magnétique dans une boîte à gants, afin d'éviter toute traces d'humidité qui pourraient provoquer une gélification rapide de ce précurseur. Ensuite, l'acide citrique est ajouté à ce mélange, on obtient ainsi la solution A.

Une solution aqueuse d'ammoniaque est ajoutée à la solution A jusqu'à l'obtention d'un pH=8. La solution est chauffée à 80°C pendant 1heure en maintenant l'agitation pour favoriser la complexation des ions métalliques par l'acide citrique. Le rapport molaire utilisé entre l'acide citrique est les cations métalliques est de 1.25/1.

Les nitrates de barium, calcium ainsi que le chlorure de zirconium sont dissous dans l'eau distillée séparément, puis mélangées, on obtient ainsi la solution B.

On verse goutte à goutte la solution B dans la solution A sous forte agitation, Le pH de mélange est ajusté à 8 par l'ajout de l'ammoniaque. On chauffe ensuite la solution obtenue à 120°C en maintenant l'agitation pour éliminer l'excès du solvant, la viscosité de la solution augmente progressivement jusqu'à l'obtention d'un gel transparent après plusieurs heures. Ce dernier est séché à 220°C dans l'étuve pendant 24h permettant d'obtenir un xerogel, celui-ci est broyé dans un mortier en agate pour réduire la taille des agglomérats, la poudre obtenue

est introduite dans un creuset en alumine, puis calcinée sous air dans un four programmable selon le cycle thermique présenté dans la figure.III.13.

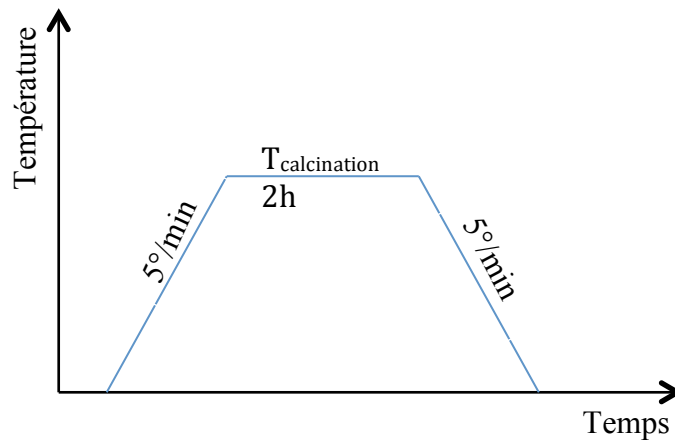


Figure.III.13: Cycle de calcination de la poudre

Les différentes étapes de préparation sont schématisées dans l'organigramme illustré sur la figure III.14.

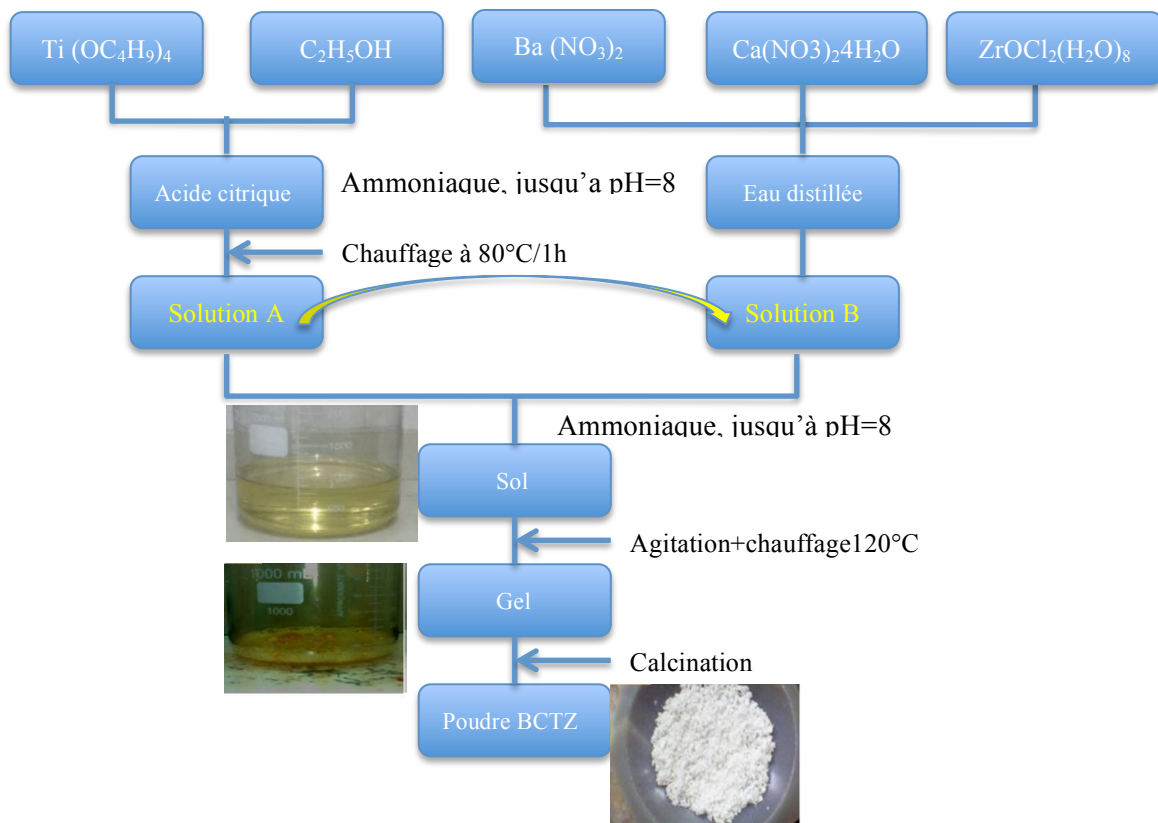


Figure.III.14 : Organigramme de synthèse BCTZ par voie citrate

III. 2. 2. Caractérisation des poudres

III.2.2.1. Analyse ATD-ATG

Dans le but de déterminer avec précision la température de calcination qui nous permet d'avoir la phase cristalline BCTZ, des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielle (ATD) ont été réalisées sur le gel séché à 150°C. Elles permettent de révéler les étapes de formation de la phase BCTZ. Les conditions de mesures sont citées au chapitre II. Le résultat des analyses obtenu est représenté sur la figure.III.15.

La première étape correspond à la perte de masse entre 33 et 158°C sur la courbe d'ATG, accompagnée d'un pic endothermique large et peu intense sur la courbe ATD, caractéristique de la déshydratation de l'échantillon (libération de l'eau liée et adsorbée en surface).

La seconde étape correspond probablement à l'élimination de l'eau de constitution et de cristallisation (158-322°C), visualisée par le premier pic exothermique intense et une chute brutale de la masse de l'échantillon.

La troisième étape qui commence vers 322°C, est caractérisée par un pic exothermique large et peu intense associé à une diminution de la pente de la courbe d'ATG. Il peut s'agir d'un début de cristallisation de la phase BCTZ.

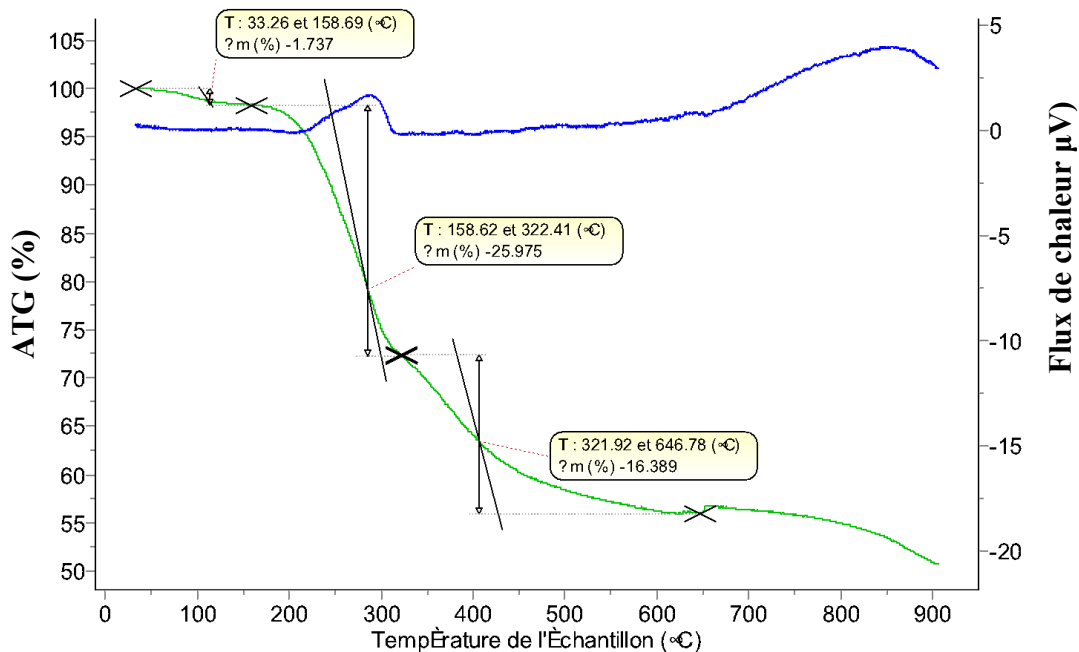


Figure III.15: Courbe ATD-ATG du gel BCTZ séché à 150°C/2h

III.2.2.2. Analyse par spectroscopie Infra Rouge

Le spectre IR en transmission, relatif à l'oxyde BCTZ calciné à 700°C pendant deux heures est représenté sur la figure.III.16

Le spectre infrarouge révèle la présence d'une large bande vers 3434.84 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison (O-H), qui peut être attribuée à l'humidité absorbée au cours de refroidissement [24]. Le pic situé à 1636.79 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation (H-O-H) des molécules d'eau présentes.

Deux pics correspondant aux étirements symétrique et antisymétrique de la liaison Ba-O sont observés à 856.962 cm^{-1} et 1384.16 cm^{-1} respectivement [25]

L'apparition d'une large bande à 548 cm^{-1} est due à la vibration des liaisons Zr-O et Ti-O des octaèdres TiO_6 et ZrO_6 , ce qui confirme la formation de la structure pérovskite [26].

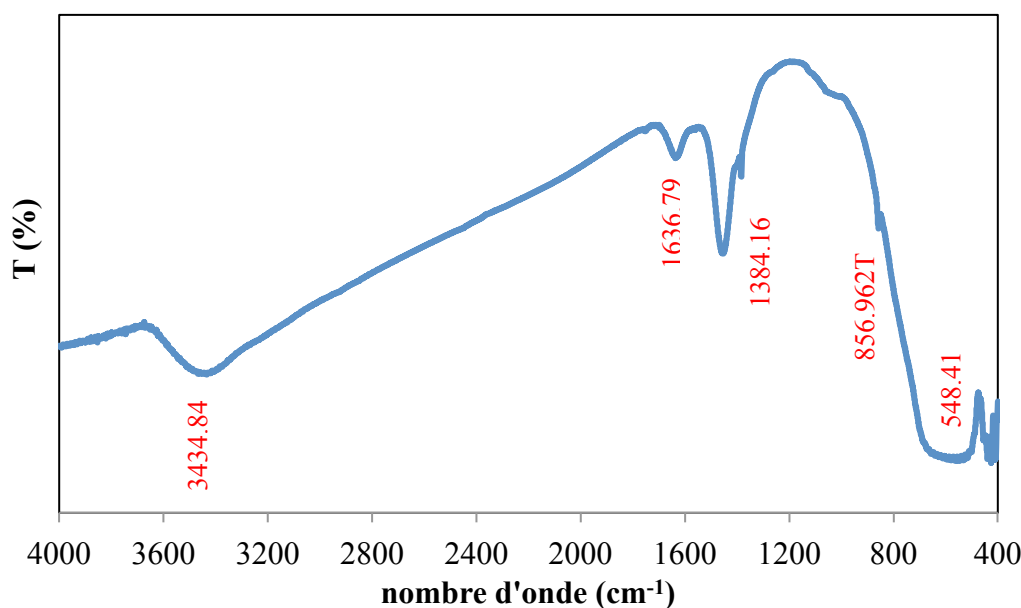


Figure. III.16 : Spectre Infrarouge de la poudre BCTZ synthétisée par voie citrate et calcinée à 700°C/2h

III.2.2.3. Diffraction des Rayon X (DRX)

Les poudres synthétisées par voie citrate et calcinées à 700°C pendant 2h sont caractérisées par diffraction des RX pour vérifier leurs pureté et leurs état de cristallisation.

Le diffractogramme (Figure.III.17), montre que la poudre de BCTZ cristallise dans la phase pérovskite pure sans présence de phases secondaires. On peut donc conclure que la

température de calcination choisie (qui est de 700°C) est suffisante pour la cristallisation complète de la poudre, cette température est largement inférieure à celle des poudres synthétisées par la voie solide (qui est $\geq 1250^{\circ}\text{C}$).

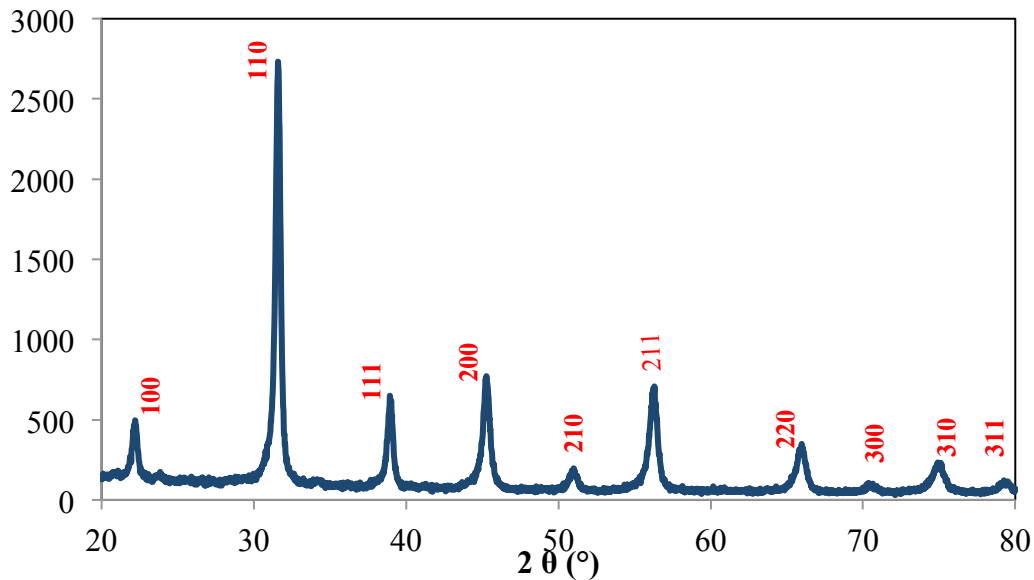


Figure. III.17: *Diffractogramme des RX sur poudre de BCTZ calcinée à 700°C pendant 2heures.*

La taille moyenne des cristallites des poudres calcinées à 700°C , calculées par la méthode rietveld est de 15,8nm.

III.2.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Figure.III.18, montre les micrographies des poudres calcinées à $700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ et préparées par la méthode citrate. De ces images MEB, on remarque que la poudre synthétisée présente des agglomérats poreux de différents formes et de tailles comprises dans l'intervalle de 2 à 4 μm . Nous avons aussi une présence de porosité qui provient du départ rapide des produits gazeux (NO_2 , CO_2 et H_2O) formés au cours de la combustion. Ces agglomérats sont facilement cassants par compactage. A fort grossissement, on peut constater la présence de particules sphériques primaires agglomérées dont la taille est de l'ordre d'une dizaines de nanomètres, ces résultats sont cohérents avec la taille des cristallites obtenue à partir de l'analyse de diffraction des rayons X ($\sim 15\text{nm}$).

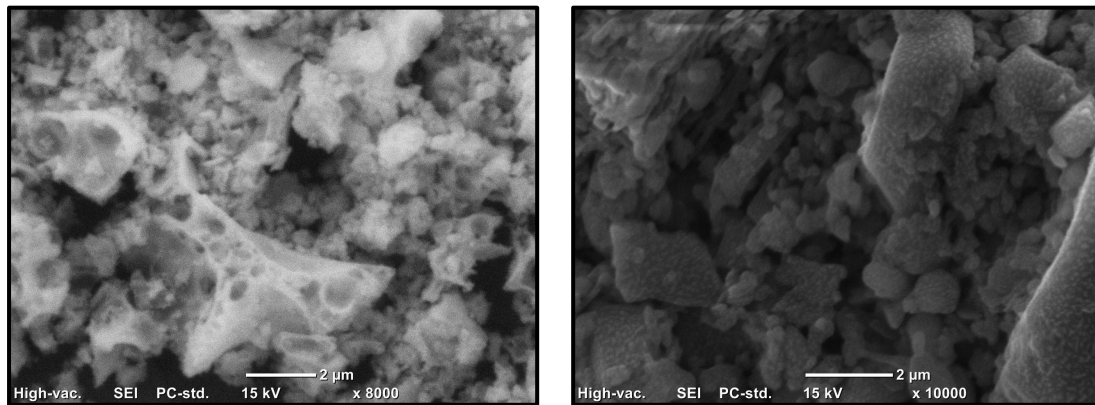


Figure.III.18 : Images MEB des poudres BCTZ synthétisées par voie citrate et calcinées à 700°C/2heures

III. 2. 3. Elaboration et Caractérisation des céramiques

La poudre calcinée et rebroyée doit être compactée pour assurer une cohésion de la poudre.

Deux types de pressages ont été utilisés : le pressage uniaxial et le pressage isostatique

Après compactage, les céramiques sont frittées à 1400°C pendant 2 heures, selon le protocole suivant :

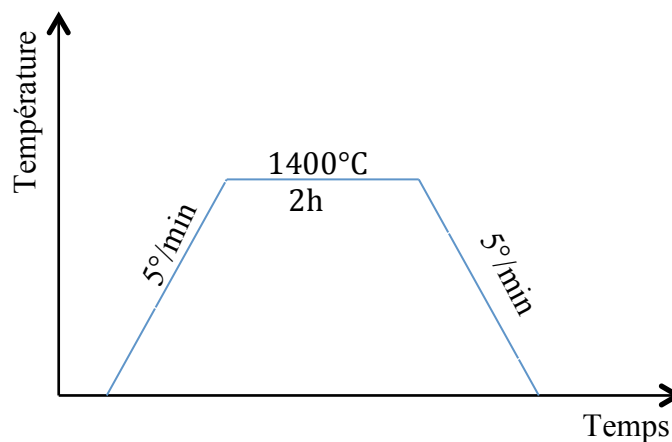


Figure.III.19 : Cycle de frittage des céramiques BCTZ

III. 2. 3. 1. Diffraction des RX

Les céramiques frittées sont caractérisées par diffraction des RX. Le diffractogramme obtenu est représentée sur la figure.III.20. La deconvolution de pic à 45°, montre la coexistence de trois raies $(200)_Q$, $(200)_R$, et $(002)_Q$. Ce qui confirme que BCTZ se situe dans la zone morphotropique. Les taux des phases rhomboédrique et quadratique calculés sont : 37.7% et 62.3%, respectivement.

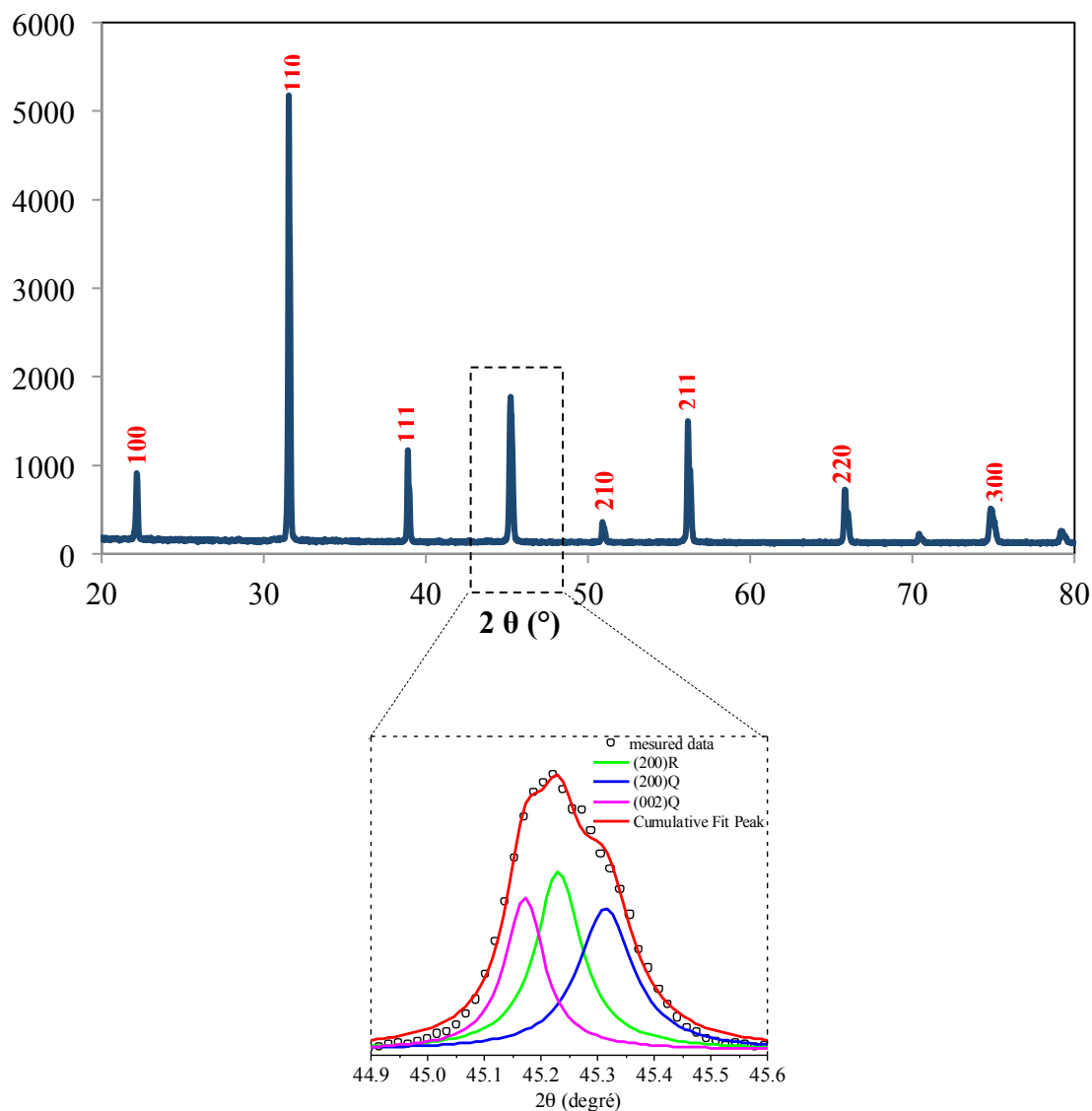


Figure.III.20 : Diffraction des Rayons X sur céramique frittée

La structure a été affinée avec la méthode rietveld en utilisant le logiciel Xpert high score plus, avec les groupes d'espace $P4mm$ et $R3m$. Le diagramme de Rietveld obtenu après affinement est représenté sur la figure III.21.

Les facteurs de reliabilité de profil $R_p = 7.32\%$, $R_{wp} = 9.50\%$, $GOF=1.49$ obtenus à l'issue de cet affinement, confirme le bon ajustement entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme expérimental. Le diagramme Rietveld confirme ce bon accord. Les détails de cet affinement sont résumés dans les tableaux III.5.

Le résultat indique que BCTZ est composé de 36.6% de phase rhomboédrique et 64.4% de phase quadratique. Ces résultats sont en bon accord avec les taux de phases rhomboédrique et quadratique calculés à partir de la deconvolution de pic à 45° (37.7% : phase rhomboédrique 62.3% : phase quadratique)

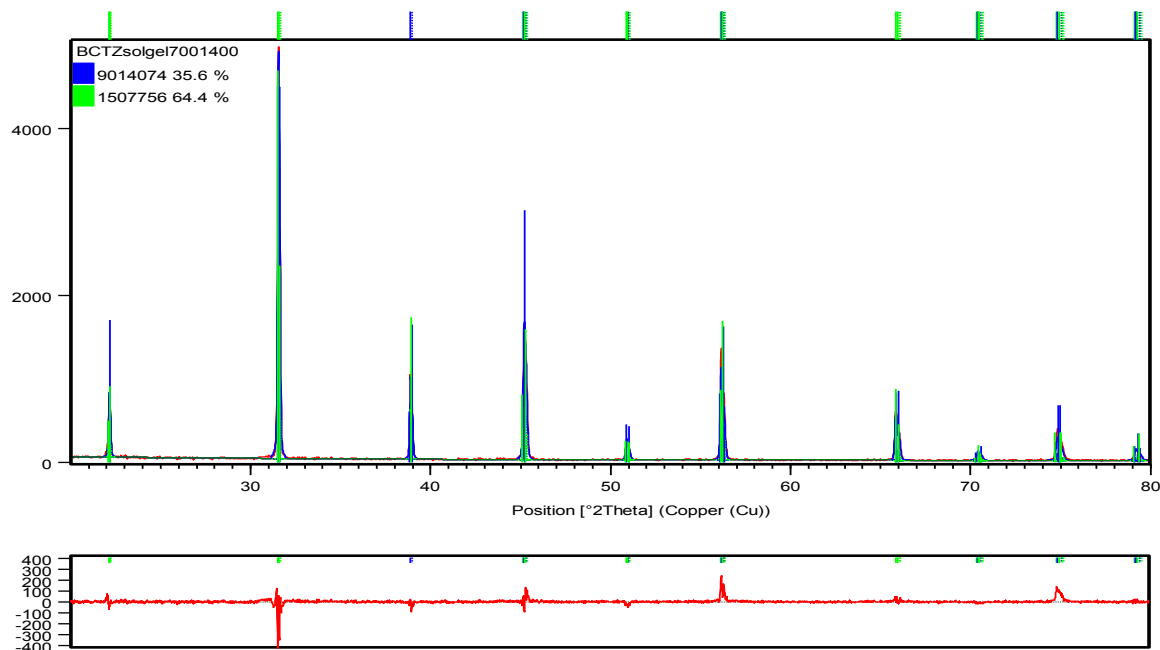


Figure.III.21 : Diffractogramme de rayons X de la céramique BCTZ frittée à 1400°/2h après affinement Rietveld

Tableau.III.6: Résultats d'affinement rietveld de la céramique BCTZ frittée à 1400°C

Composé	Phase	
	quadratique	Rhomboédrique
Système cristallin	quadratique	Rhomboédrique
% de la phase	64.4	36.6
Groupe spatial	P4mm	R3m
a (Å)	4.0037	5.6684
b (Å)	4.0037	5.6684
c (Å)	4.0128	6.9424
V (Å ³)	64.325	193.182
Facteurs de reliabilité	$R_p=10.79$, $R_{wp}=14.33$, $GOF=1.49$	

III. 2. 3. 2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La Figure.III.22, présente la photographie MEB d'une céramique BCTZ synthétisée par voie citrate et frittée à 1400°C/ 2h. L'image MEB montre une microstructure compacte et très dense avec granulométrie homogène. La taille des grains allant de quelques micromètres à 5µm, contrairement aux céramiques BCTZ synthétisés par voie solide qui présentent des tailles de grains supérieures à 9µm. Les céramiques BCTZ ont la particularité d'avoir des tailles des grains élevées (~ 10 µm) en comparaison avec d'autres systèmes exempts de plomb comme BNT et KNN (taille des grains < 5 µm) [27,28].

Ces céramiques présentent une densité de ~ 93% de la densité théorique ($d_{théo} \approx 5.68 \text{ g/cm}^3$).

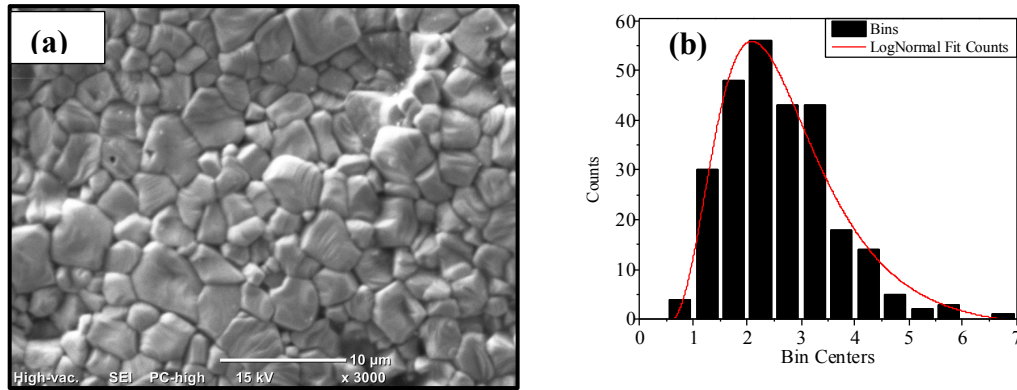


Figure.III.22 : (a) Image MEB d'une céramique BCTZ frittée à 1400°C
Et (b) la distribution granulométrique

III. 2. 3. 3. Mesures diélectriques

La variation de la permittivité et des pertes diélectrique en fonction de la température à (1, 10, et 100 kHz) est représentée sur la figure.III.23. Deux anomalies sont observées. Une anomalie apparaît autour de 30°C : correspond à la transition de phase rhomboédrique-quadratique [29]. Une deuxième anomalie à 100°C : correspond à la transition de phase quadratique (ferroélectrique)-cubique (paraélectrique), cette anomalie est accompagnée d'une augmentation des pertes diélectriques. Cette augmentation des pertes diélectriques est décalée en température par rapport à l'augmentation de la permittivité.

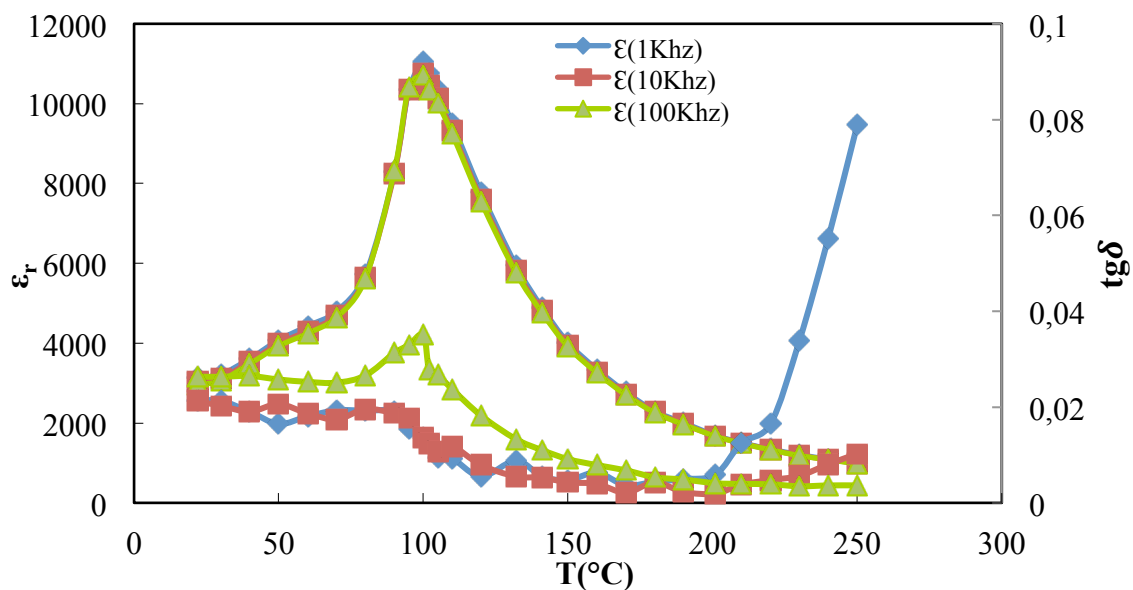


Figure.III.23 : Variation de permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences

Au-dessus de T_c , et pour les faibles fréquences (1 kHz) l'augmentation de ϵ_r peut être due à la polarisation de la charge spatiale qui résulte de la mobilité des ions et des imperfections dans le matériau

L'évolution des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la température montre la présence d'un maximum de perte qui se déplace vers des températures un peu plus élevées en augmentant la fréquence.

On remarque, toutefois, que l'angle de perte ($\text{tg}\delta$) augmente de façon très sensible, après ce pic ($T=200^\circ\text{C}$, 1kHz), en fonction de la température. La température correspondant au seuil de cette augmentation semble être fonction de la fréquence.

Cette croissance des pertes, qui est généralement observée, dans les céramiques à base de $BaTiO_3$ est principalement liée à l'augmentation de la mobilité des défauts et en particulier les lacunes d'oxygène.

La figure. III.24, montre l'inverse de la constante diélectrique en fonction de la température à 1kHz, les petits cercles sont les données expérimentales et la ligne rouge est l'ajustement à la loi de Curie-Weiss.

On remarque sur cette figure que la constante diélectrique présente une déviation à la loi de Curie-Weiss ce qui confirme le comportement relaxeur dans le système BCZT.

T_m représente la température pour laquelle la constante diélectrique atteint son maximum. T_d désigne la température à laquelle la constante diélectrique commence à suivre la loi de Curie-Weiss. L'écart à la loi de Curie Weiss est estimé en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta T_m = T_d - T_m$$

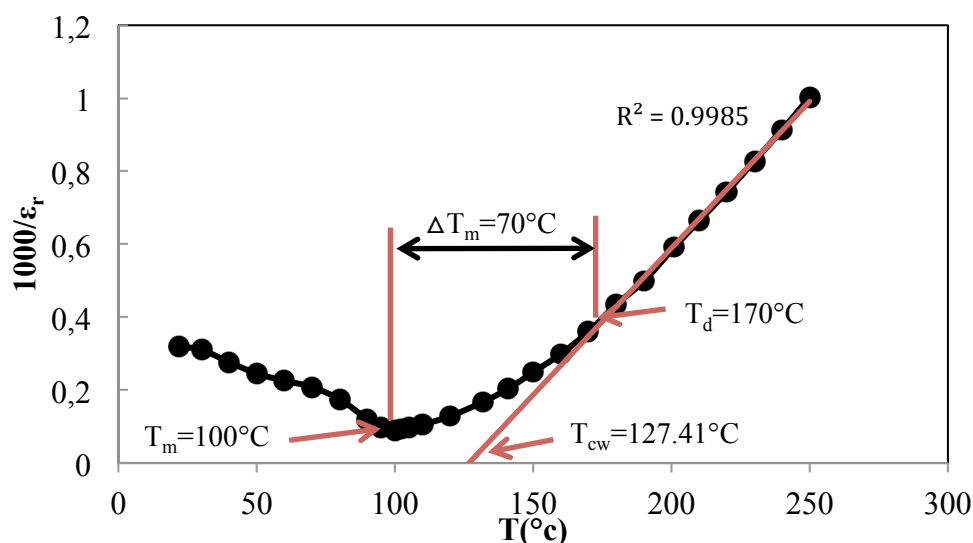


Figure.III.24 : Variation de l'inverse de permittivité en fonction de la température à 1kHz

Pour les ferroélectrique relaxeurs, la relation entre la constante diélectrique et la température est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (III.3)$$

$$1 \leq \gamma \leq 2$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ à 1kHz est représenté sur la figure.III.25.

Une relation linéaire est obtenue. La valeur de γ a été déterminée en ajustant les données à l'équation III.3. La valeur de γ trouvée est de 1.43, elle est proche des valeurs trouvées dans les travaux antérieurs [30].

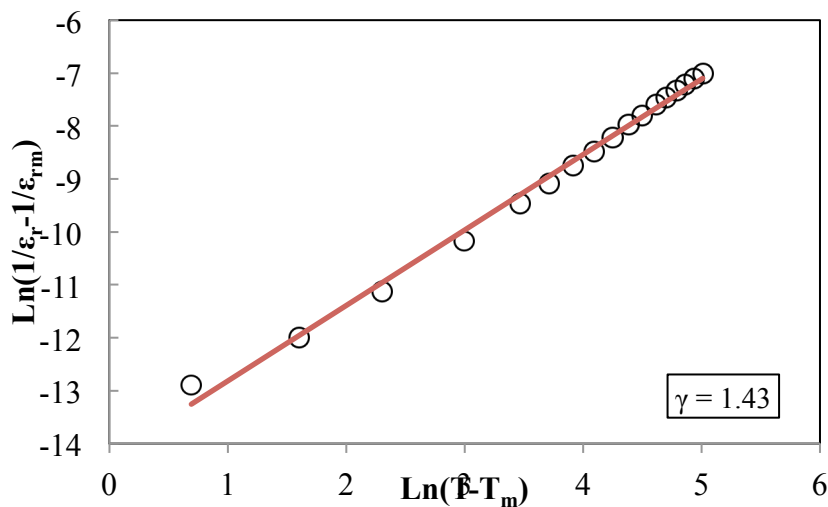


Figure.III.25 : Variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\ln(T - T_m)$

La transition de phase diffuse pour cette composition peut être expliquée par le modèle des micro-régions inhomogènes de Smolenskii, en considérant des fluctuations locales de composition associées au désordre des sites A et B, avec pour conséquence une distribution de températures de Curie [11].

III. 2. 3. 4. Cycle d'hystérésis

La Figure III.26, montre les cycles d'hystérésis à température ambiante de la céramique BCTZ synthétisée par voie citrate et frittée à 1400°C/ 2h. La céramique présente un cycle d'hystérésis fin ce qui traduit la facilité d'orientation des domaines sous l'action d'un champ électrique externe. Cette composition présente une polarisation rémanente (P_r) inférieure à celle des céramiques synthétisées par voie solide. Ce qui est probablement dû à la

faible taille des grains en la comparant à la taille des grains des céramiques synthétisées par voie solide.

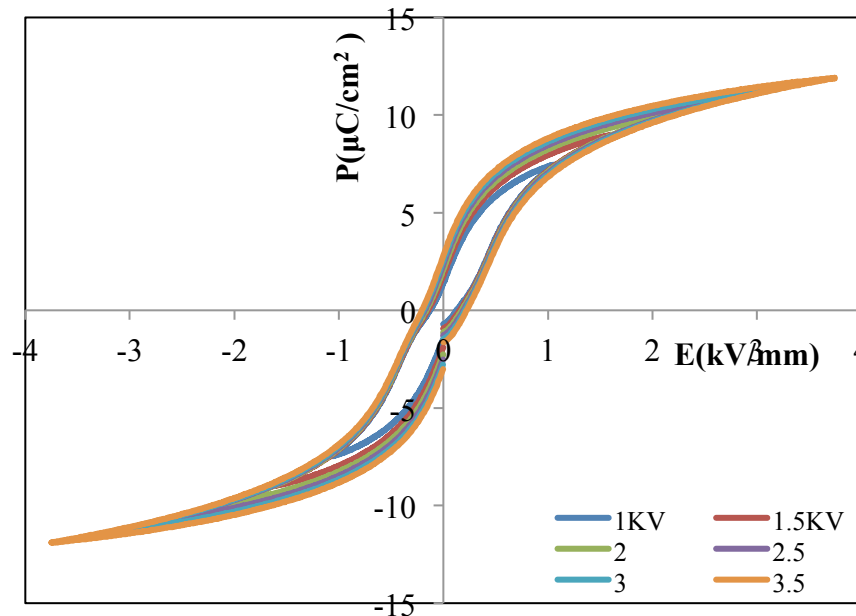


Figure.III.26 : Cycle d'hystérésis mesuré sur céramiques BCTZ synthétisées par voie citrate et frittées à 1400°C/2h

III. 2. 3. 5. Mesures piézoélectriques

Nous avons réussi à élaborer des céramiques frittées obtenues à partir des poudres synthétisées par voie citrate. Ces céramiques présentent d'excellentes propriétés piézoélectriques.

Les coefficients piézoélectriques mesurés sont représentés sur le tableau.III.6

Tableau.III.7: Constantes piézoélectriques mesurées sur une céramique BCTZ frittée à 1400°C/2h

V(kV) : la tension appliquée	3
d_{33} (pC/N)	343
K_p (%)	49.15
Q_m	59.17

Référence

- [1]. A. Srinivasan, R.V. Krishnaiah, V.L. Niranjan, S.V. Kamata, T. Karthik, Saket Asthanab, Ferroelectric, piezoelectric and mechanical properties in lead free $(0.5)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-(0.5)(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ electroceramics, *Ceramics International*. 41(2015)1980–1985
- [2]. Jiagang Wu, Dingquan Xiao, Wenjuan Wu, Jianguo Zhu, John Wang, Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ lead-free ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) L359– L361
- [3]. Wenfeng Liu and Xiaobing Ren, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, *Physical Review Letters*, PRL. 103(2009) 257602
- [4]. D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, X. Ren, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 054110–054116.
- [5]. Matthias C. Ehmke, John Daniels, Julia Glaum, Mark Hoffman, John E. Blendell, and Keith J. Bowman, Reduction of the piezoelectric performance in lead-free $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ piezoceramics under uniaxial compressive stress, *Journal Of Applied Physics*. 112 (2012) 114108.
- [6]. Zhang SW, HL Zhang, BP Zhang, S Yang. Phase-Transition Behavior and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ Ceramics. *J Alloys Comp.* 506 (2010) 131-135
- [7]. C. Herring, effect of change of scale on sintering phenomena, *J Appl Phys.* 21(4) (1950) 301-303.
- [8]. Pan Wang, Yongxiang Li, Yiqing Lu, Enhanced piezoelectric properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ lead free ceramics by optimising calcination and sintering temperature, *Journal of European Ceramic Society*. 31(2011) 2005-2012.
- [9]. Cross L E 1994 Relaxor ferroelectrics: an overview *Ferroelectrics* 151 305–20
- [10]. Cross L E 1987 Relaxor ferroelectrics *Ferroelectrics* 76 241–67
- [11]. Smolenskii G. A., Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition, *J. Phys.Soc. Jpn* 28 (1970) 26.
- [12]. Chaiyo N, Cann DP and Vittayakorn N 2015 Phase transitions, ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $xBaZrO_3-(0.25-x)CaTiO_3-0.75BaTiO_3$ ceramics *J. Mater. Sci.* 50 6171–9
- [13]. R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, T. Ishida, *Jpn.J.Appl.Phys.* 40 (2001) 5511

- [14]. Xin-Gui Tang, Helen Lai-Wah Chan, Effect of grain size on the electrical properties of, $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ relaxor ferroelectric ceramics, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 034109
- [15]. B. Asbani, J.-L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak, and M. El Marssi, Lead-free $Ba_{0.8}Ca_{0.2}(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics with large electrocaloric effect, *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 106 (2015) 042902
- [16]. H.T. Martirena, J.C. Burfoot, Grain size effects on properties of some ferroelectric ceramics. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7(1974)3182
- [17]. P.A. Jha, A.K. Jha, Influence of processing conditions on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics. *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 580–585
- [18]. Lonkar, C.M.; Kharat, D.K.; Kumar, H.H. & Prasad 13. S. Effect of Zr/Ti ratio on piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ – $Pb(ZrTi)O_3$ ceramics. *Ceram. Int.* 37(8) (2011) 3509-14.
- [19]. Lonkar, C.M.; Kharat, D.K.; Kumar, H.H.; Prasad S. & 14. Balasubramanian, K. Effect of La on piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ – $Pb(ZrTi)O_3$ ferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 24(1) (2013) 411-17.
- [20]. Laishram, R.; Thakur, O.P.; Bhattacharya, D.K. & Harsh. 20. Dielectric and piezoelectric properties of La Doped lead zinc niobate–lead zirconium titanate ceramics prepared from mechano-chemically activated powders. *Mater. Sci. Eng. B.* 172(2) (2010) 172-176.
- [21]. Sangawar, S.R.; Praveenkumar, B.; Kumar, H.H. & 22. Kharat. D.K., Effect of Fe and Fe-Ba substitution on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng. B.* 176(3) (2011) 242-245.
- [22]. Ming, Chen.; Xi, Yao. & Liangying, Zhang. Grain size dependence of dielectric and field–induced strain properties of chemical prepared $(Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O_3$ antiferroelectric ceramics. *Ceram. Int.* 28(2) (2002) 201-207.
- [23]. Zahi, S.; Bouaziz, R. & Abdessalem, N. A dielectric and 24. piezoelectric properties of $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ – $Pb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})O_3$ ferroelectric ceramic system. *Ceram. Int.*, 29(1)(2003) 35–39
- [24]. K. Hung, C. S. Hsieh, W. D. Yang, H. Tsai, J. Mater. Sci. 33 (1998) 3721 Hubert Joe, Asha K. Vasudevan, G. Aruldas, A. D. Damodaran, and K. G. K. Warriar, *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*. 131 (1997) 181-184

- [25]. Hyun-Kyu Ryu, Sung-II Cho; Jung Shik Heo, Yong Suk, Res.Chem. Intermed.26 (5) (2000) 499-513.
- [26]. R.C.Deus, M.Cilense, C.R.Foschini, M.A.Ramirez, E.Longo, A.Z. Simões, Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO_2 nanospheres by the microwave-hydrothermal method, Journal of Alloys and Compounds. 550 (2013) 245251.
- [27]. Xu-mei Zhao, Xiao-ming Chen, Jian Wang, Xiao-xia Liang, Jian-ping Zhou and Peng Liu, Journal of Ceramic Processing Research.16 (1) (2015) 18-23.
- [28]. Darja Jenko, Andreja Benc̃an, Barbara Malic, Janez Holc, and Marija Kosec, Electron Microscopy Studies of Potassium Sodium Niobate Ceramics, Microsc. Microanal. 11(2005)572–580.
- [29]. Shi Su , Ruzhong Zuo, Shengbo Lu, Zhengkui Xu, Xiaohui Wang, Longtu Li, Poling dependence and stability of piezoelectric properties of $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramics with huge piezoelectric Coefficients, Current Applied Physics. 11 (2011) S120-S123
- [30]. Dang Anh Tuan, Vo Thanh Tung, and Truong Van Chuong, Properties of lead-free BZT BCT ceramics synthesized using nanostructured ZnO as a sintering aid, International Journal of Modern Physics. B. 29 (2015) 1550231-1550242.

Chapitre IV

Etude de la composition
BCTZ- $\chi\%$ K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃

IV. Etude de la composition BCTZ-x% $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

Les compositions BCTZ-x% KBT ont été préparées par voie solide, Les étapes de fabrication des céramiques sont présentées en annexe.I. A l'exception de la composition BCTZ pur qui est frittés à 1450°C pendant 2 heures, les céramiques BCTZ-x% KBT (x=0.08, 0.1, 0.25, et 0.5%) ont été frittées à 1300°C pendant 2 heures.

IV. 1. Analyse par diffraction des RX

Les diffractogrammes de RX des céramiques $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_{3-x}\%$ $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ (x=0, 0.08, 0.1, 0.25, et 0.5), enregistrés à température ambiante, révèlent la formation de phases pures et bien cristallisées de structures pérovskites sans aucune phase secondaire, ce qui confirme que la phase KBT a complètement diffusée dans le réseau et a formé une solution solide avec BCTZ (Figure.IV.1 (a)).

La figure.IV.1 (b) montre les diffractogrammes de rayons X élargis dans l'intervalle angulaire 2θ (44° - 47°) des différentes compositions, pour une petite quantité de KBT (x = 0,08%, à x= à 0.1%), les pics ont été déplacés vers les angles élevées, ensuite ils se déplacent vers les angles faibles en augmentant la teneur en KBT (x = 0.1- 0.5). Les rayons ioniques de Bi^{3+} (1.17 Å) et K^+ (1.33Å) étant inférieurs à ceux de Ba^{2+} (1.42Å) et Ca^{2+} (1.34Å), pour les faibles quantités de KBT, Bi^{3+} et K^+ occupent le site A de BCTZ ce qui mène à une compression de la maille et le déplacement des pics vers les angles élevées. Avec l'augmentation de la teneur en KBT (à partir de x=0.1%), et la saturation de site A, les ions K^+ et Bi^{3+} occupent le site B, les pics se déplacent vers les faibles angles ce qui est dû au remplacement de Ti^{4+} et Zr^{4+} par Bi^{3+} et K^+ de rayon plus élevés ce qui mène dans ce cas à une expansion de la maille élémentaire.

On observe un dédoublement de pic (002)/(200) à 45° , qui est peut être dû à un changement de phases.

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la composition $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ pure se situe dans la zone morphotropique, où deux phases de symétrie quadratique (Q) et rhomboédrique (R) coexistent [1-5].

La structure rhomboédrique est caractérisée par une seule raie de diffraction (200) dans le domaine angulaire (44° - 47°), alors que dans le phase quadratique, la raie (200) se dédouble en deux pics $(0\ 0\ 2)_Q$ et $(20\ 0)_Q$.

Un triplé de raies autour de $2\theta = 44^\circ$ et 45° indique un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (Q+R) appelé zone morphotropique [6, 7, 8]. Cette dernière n'est pas toujours

facile à détecter, par ce que les trois raies se chevauchent et se présentent sous forme d'une seule raie asymétrique, cela est dû au fait que les paramètres de maille sont d'autant plus proches que la différence entre les positions des raies est faible.

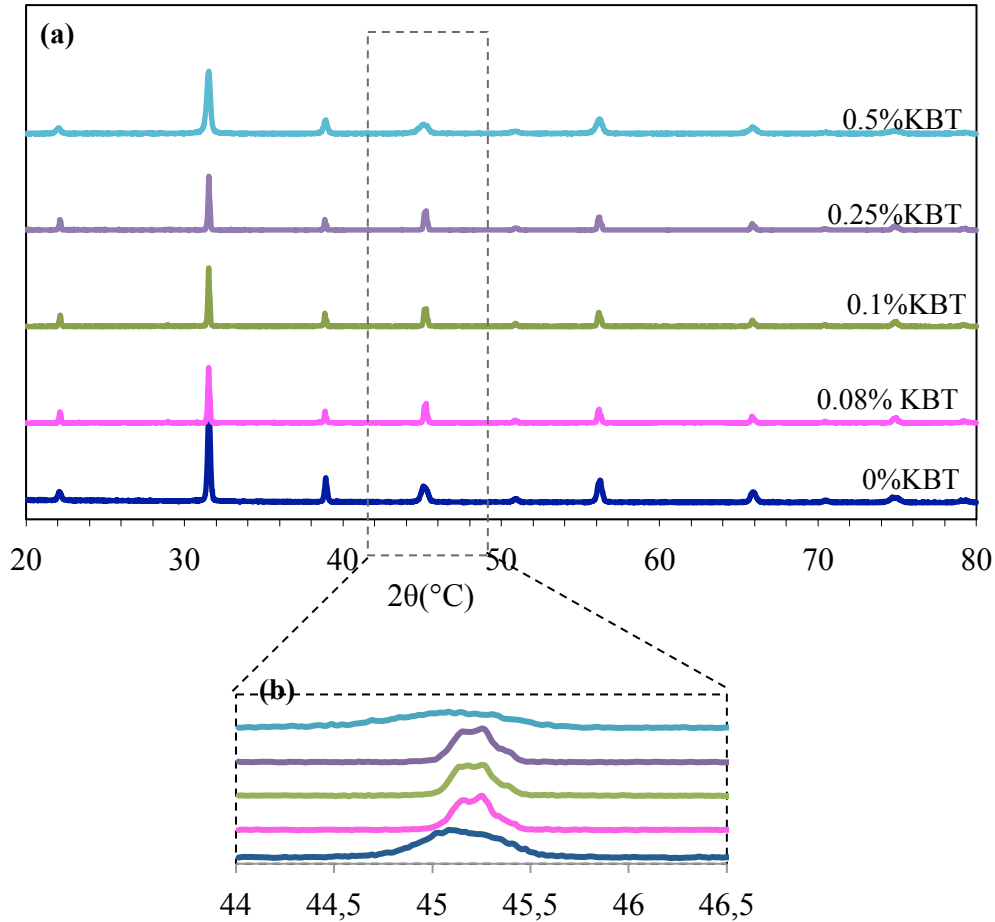


Figure. IV.1 : Diffractogrammes des RX des céramiques BCTZ-x%KBT ($x = 0, 0.08, 0.1, 0.25$ et 0.5%)

Les pourcentages des phases quadratique et rhomboédrique peuvent être déterminés par les équations suivantes [9,10] :

$$Q(\%) = \frac{I_{(200)Q} + I_{(002)Q}}{I_{(200)Q} + I_{(002)Q} + I_{(200)R}} \times 100 \quad (\text{IV. 1})$$

$$R(\%) = \frac{I_{(200)R}}{I_{(200)Q} + I_{(002)Q} + I_{(200)R}} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

où $I_{(200)R}$ est l'intensité de pic rhomboédriques $(200)_R$, et $I_{(200)Q}$, $I_{(002)Q}$ sont les intensités des pics quadratique $(200)_Q$ et $(002)_Q$, respectivement.

Pour calculer le taux des phases rhomboédrique et quadratique des céramiques, nous avons procédé à la déconvolution des pics à 45° avec une fonction gaussienne utilisant le logiciel pikfit. Ce programme permet un ajustement individuel des profils expérimentaux sans aucune référence à la maille ou à la structure cristallographique.

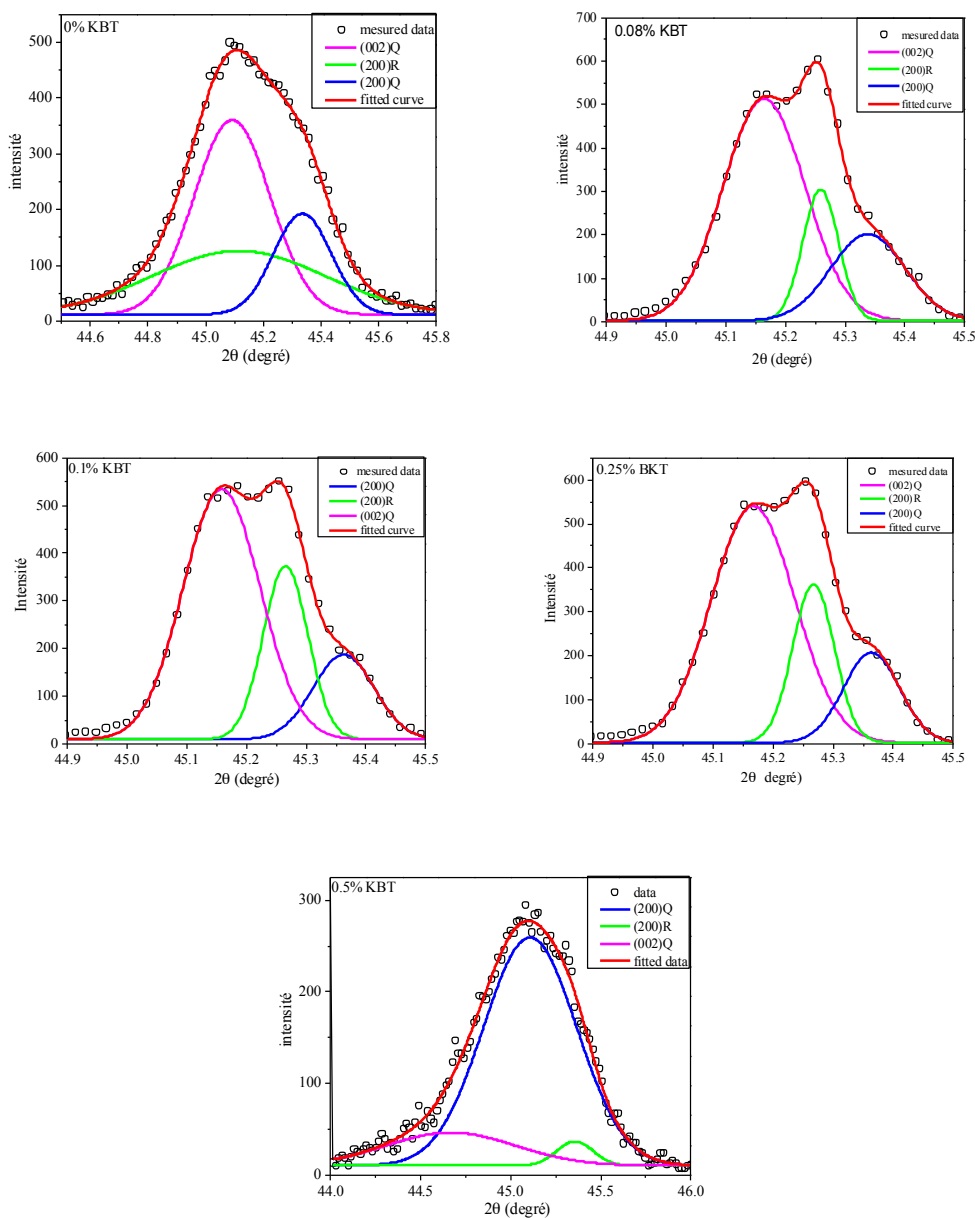


Figure.IV.2 : Déconvolution des pics à 45°

La figure.IV.2, montre que la raies (200) est composées de trois pics pour toutes les compositions, le pic vert correspond à la phase rhomboédrique, les pics roses et bleu correspondent aux pics de la phase quadratique.

On constate que l'éclatement de la raie à 45° s'accroît régulièrement lorsque la teneur en KBT augmente de 0% à 0.1%. Cela signifie que la déformation rhomboédrique de la maille augmente, ce qui est en bon accord avec les pourcentages calculés pour les phases rhomboédriques et quadratique (figure.IV.3).

La figure. IV. 3, montre la variation des taux de phases rhomboédriques et quadratiques avec la teneur en KBT. Toutes les compositions étudiées sont composées d'un mélange de phases quadratiques et rhomboédriques, elles sont majoritairement quadratiques.

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la valeur de x augmente, la quantité de la phase rhomboédrique augmente, et passe par un maximum à $x=0.1\%$ quant à la quantité de la phase quadratique, elle diminue (mais reste majoritaire), jusqu'à $x=0.1$ puis elle augmente.

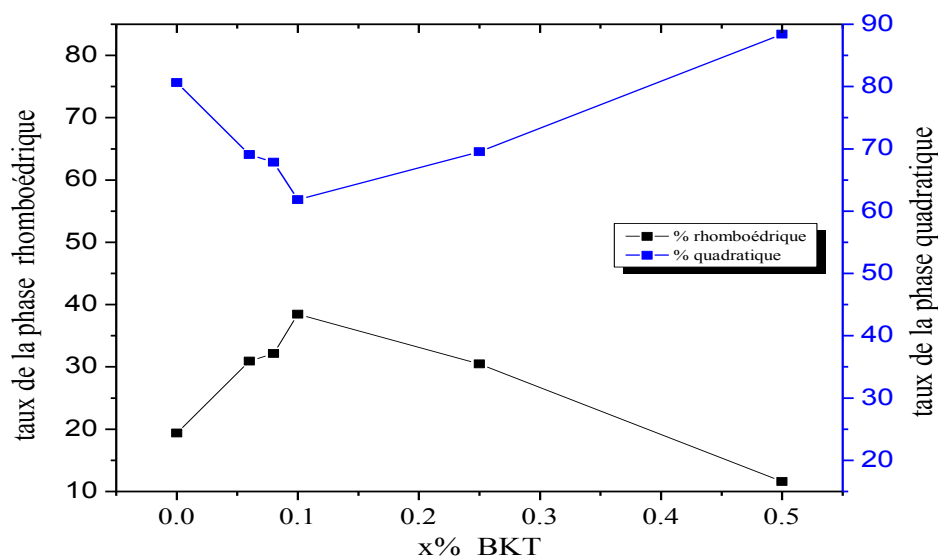


Figure.IV.3 : Evolution de taux des phases rhomboédriques et quadratiques en fonction de la teneur en KBT

Les diffractogrammes ont été affinés par la méthode rietveld utilisant le logiciel X'pet high score plus pour déterminer avec la meilleure précision possible, les paramètres de maille des différentes compositions. Les résultats d'affinement sont regroupés dans le tableau.IV.1.

La figure.IV.4, représente un diffractogramme rietveld de BCTZ-0.08%BKT, les autres diffractogrammes sont représentés en annexe.II.

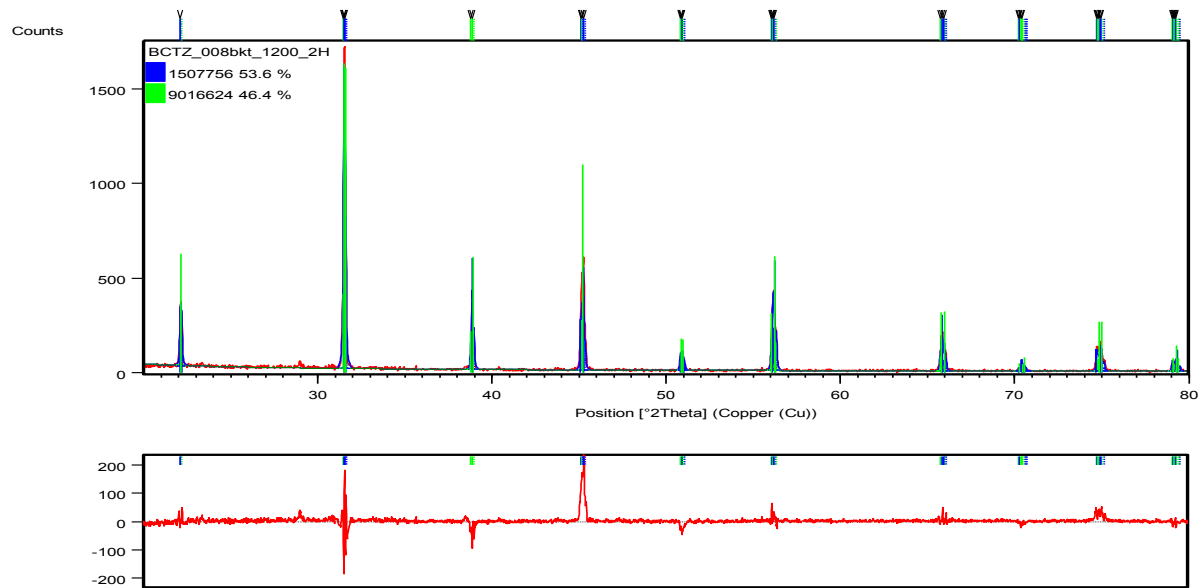


Figure.IV.4 : Diagramme observé, calculé et leur différence, issus d'un affinement par la méthode Rietveld pour BCTZ-0.08%KBT

Table IV.1 : Les paramètres de maille et le volume de la maille calculée à partir de l'affinement rietveld des céramiques BCTZx%KBT

x	Symétrie	%phase	Paramètres de maille(Å)	Volume de maille (Å ³)	R _{wp}	R _p	χ
0	P4mm	84.7	a=b=3.9973 c=4.02333	64.36447	19.41	14.75	2.82
	R3m	15.5	a=b=5.6692 c=6.94348	193.2641			
0.08	P4mm	54.9	a=b=4.00309 c=4.01447	64.33063	22.74	17.7	1.66
	R3m	45.1	a=b=5.66634 c=6.95434	193.3713			
0.1	P4mm	51.9	a=b=4.00291 c=4.00916	64.23999	23.29	17.96	1.68
	R3m	48.1	a=b=5.671 c=6.94922	193.5466			
0.25	P4mm	62.3	a=b=4.00383 c=4.01036	64.28863	22.31	16.98	1.61
	R3m	37.7	a=b=5.67077 c=6.95518	193.6971			
0.5	P4mm	80.3	a=b=3.99744 c=4.01976	64.23399	17.59	13.38	2.23
	R3m	19.7	a=b=5.68775 c=6.96665	195.1801			

Nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille des céramiques BCTZ-x%KBT en fonction de la quantité de KBT (figure IV.5). On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition.

- Le paramètre a subit une augmentation de 0.7% entre le BCTZ pur et le BCTZ0.1%KBT puis reste pratiquement constant entre 0.1 et 0.25, ensuite il diminue de 0.75% entre 0.1% et 0.5% en KBT
- Par contre le paramètre c subit une diminution importante de 1.03% entre 0% et 0.1% en KBT, ensuite une augmentation très lente jusqu'à 0.25%, puis une augmentation pour $x > 0.25\%$

La figure.IV.5, montre que la quadraticité passe de la valeur $c/a = 1.0058$ pour BCTZ pur à la valeur 1.0014 pour BCTZ0.1% KBT puis augmente légèrement entre 0.1 et 0.25% ensuite elle augmente rapidement au-delà de cette quantité.

Nous pouvons ainsi conclure que pour des taux de KBT $\leq 0.1\%$, la quadraticité c/a diminue. Ce qui confirme que la composition BCTZ-x% KBT a tendance à transiter vers la phase rhomboédrique.

Nous remarquons aussi que entre 0.1 et 0.25% KBT, les paramètres a et c ne changent pratiquement plus. Ce qui permet de faire l'hypothèse qu'une partie des ions Bi^{3+} commence à occuper le site B pour remplacer Ti^{4+} de rayon $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.69\text{\AA}$ inférieur au rayon Bi^{3+} ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17\text{\AA}$). Nous pouvons conclure de cette analyse que la substitution des ions de Ba^{2+} par des ions de Bi^{3+} de rayon plus petit permet de diminuer la distance entre les sites A selon l'axe C entraînant une forte diminution du paramètre c accompagnée d'une augmentation du paramètre a jusqu'à 0.1% de KBT. Lorsque le taux de Bi^{3+} augmente au-delà de cette quantité (0.25%), les paramètres a et c évoluent dans le sens inverse. Ce qui est probablement dû à une saturation de site A et l'incorporation de Bi^{3+} sur le site B ($\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés par diffraction des rayons X.

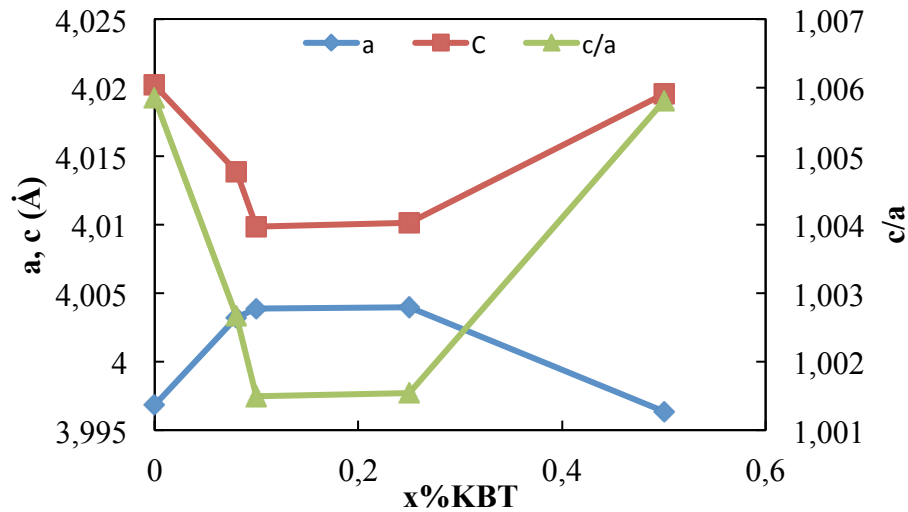


Figure IV.5: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la teneur en KBT.

IV. 2. Mesures de densités

L'évolution de la densité des céramiques en fonction de la composition est représentée sur la figure IV.6. L'ajout de KBT diminue la densité relative ce qui est dû probablement à la faible densité de KBT. Cependant, des microstructures denses ont été obtenues à faible température de frittage (1300°C). Toutes les céramiques présentent des densités qui excèdent 93%, et atteint une valeur de 94.9% de la densité théorique de BCTZ ($d=5.69\text{g/cm}^3$) pour $x=0.25\%$, au-delà de cette composition, la densité mesurée diminue.

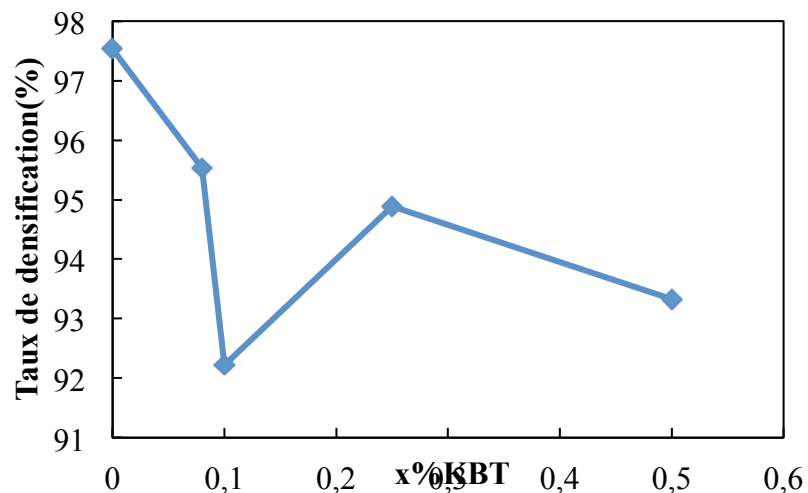


Figure IV.6 : Evolution de la densité en fonction de la composition

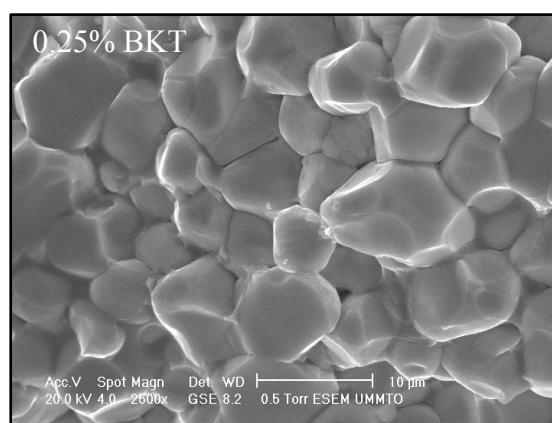
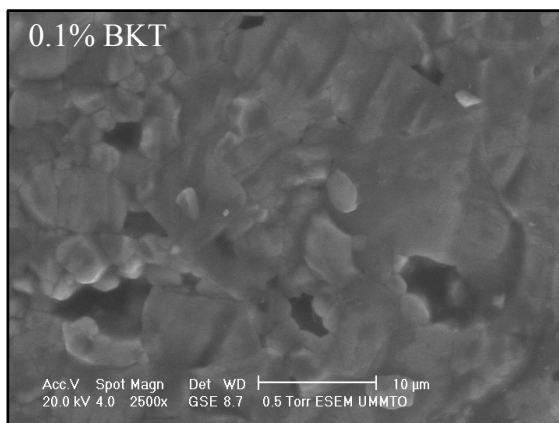
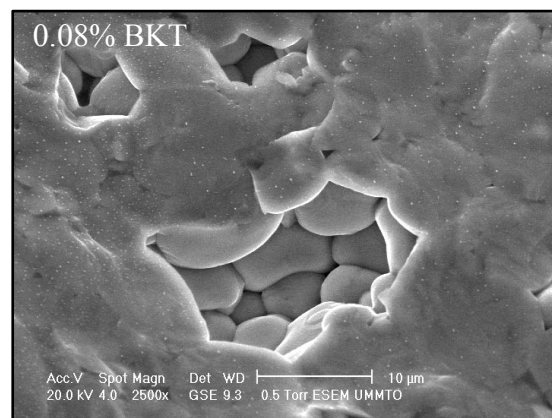
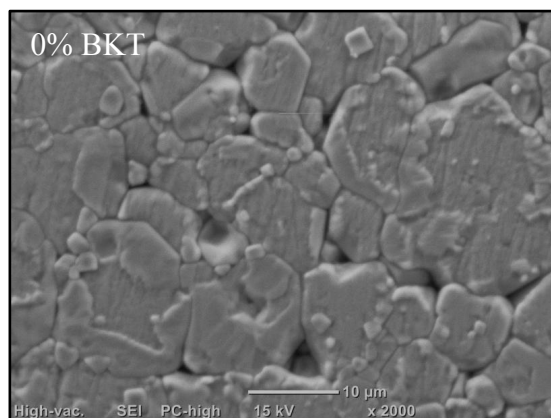
IV. 3. Microscopie électronique à balayage

La figure.IV.7, montre les images MEB des céramiques BCTZ-x% KBT (x=0, 0.08, 0.1, 0.25 et 0.5%), polies et attaquées thermiquement pour révéler les joints de grains.

La taille moyenne des grains a été déterminée utilisant le logiciel image j les résultats sont regroupés sur le tableau IV.2. On peut observer que la taille des grains est influencée de façon significative par l'introduction de Bi^{+3} et K^{+} .

La taille moyenne des grains devient plus petite avec une microstructure plus homogène avec l'ajout de KBT.

Contrairement au céramiques BCTZ pur qui nécessitent des températures de frittages élevées ($T_f \geq 1400^\circ\text{C}$), l'ajout de KBT qui possède un bas point de fusion ($T_f=1070^\circ\text{C}$) diminue la température de frittage à 1300°C par formation de phase liquide qui favorise la densification à basse température.



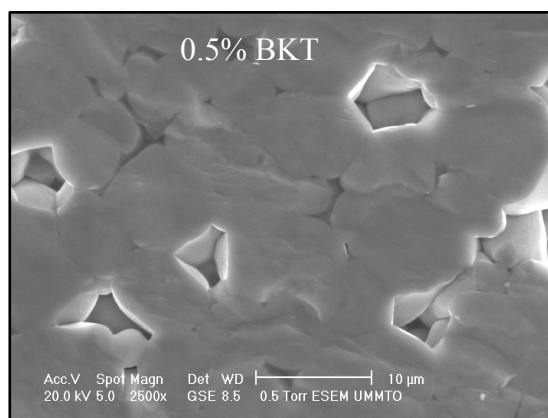


Figure.IV.7 : Images MEB des céramiques BCTZ-x%BKT(x=0, 0.08, 0.1, 0.25 et 0.5%)

TableauIV.2 : Taille moyenne des grains des céramiques BCTZ-x%BKT

x%BKT	0	0.08	0.1	0.25	0.5
Taille Moyenne des grains (μm)	5.6	5.3	4	3.5	5

IV. 4. Mesures diélectriques

Figure. IV.8 montre la variation de la permittivité (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) des céramiques BCZT-x% BKT en fonction de la température, mesurée aux fréquences 1, 10 et 100 kHz.

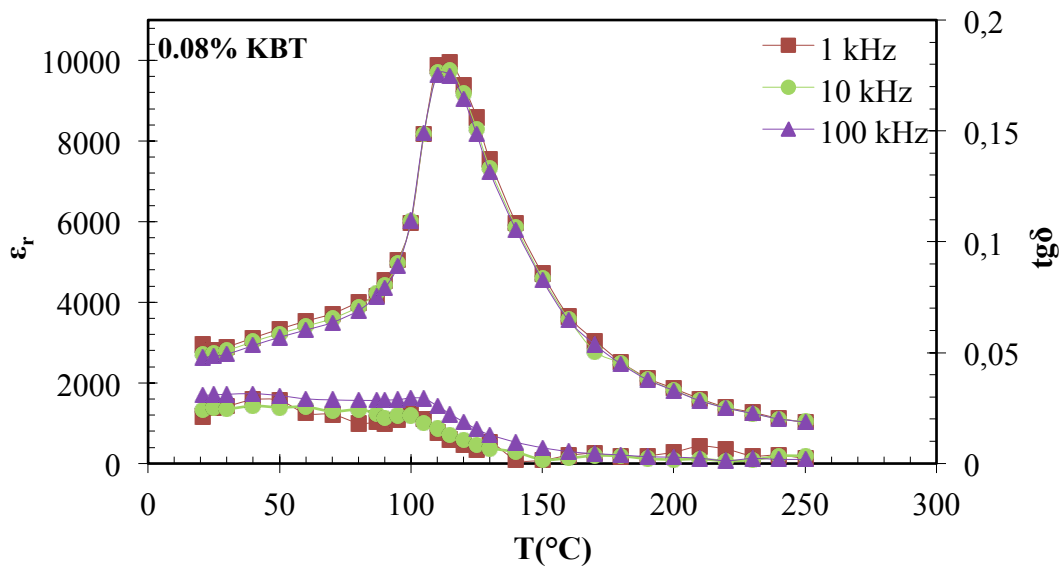
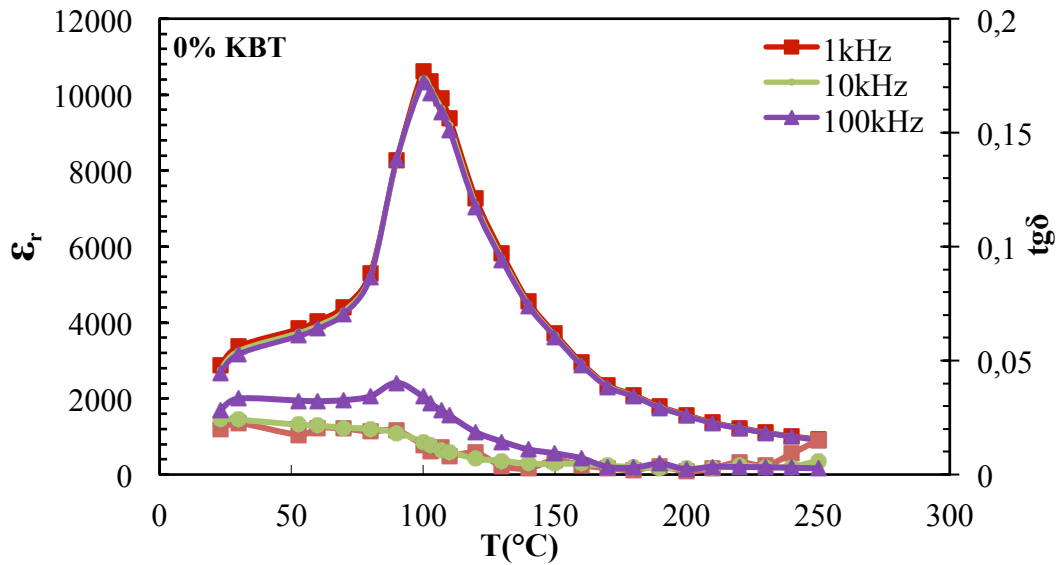
On observe sur cette figure une anomalie diélectrique à haute température correspondante à la transition de phase quadratique-cubique. La deuxième transition à basse température (rhomboédrique-quadratique) n'est observable que pour la composition pure (à 30°C). L'ajout de KBT diminue la température de transition rhomboédrique-quadratique.

L'ajout de KBT augmente la température de transition ferroélectrique-paraélectrique (T_c) de BCZT-x% KBT, cette augmentation est attribuée à la valeur élevée de la température de curie de KBT ($T_c = 380^\circ\text{C}$) [11] et à la substitution par Bi^{3+} [12].

La composition x=0.25% BKT présente la meilleure réponse diélectrique $\epsilon_r = 10566.41$, ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la bonne densification et la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures (rhomboédrique et quadratique) [13,14, 15].

On voit clairement que les pertes diélectriques croissent avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition qui se traduit par un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon puis diminuent. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [16, 17,18].

Les pertes diélectrique diminuent avec l'augmentation du taux de KBT jusqu'à ce qu'elles atteignent une valeur minimale à $x=0.25\%$ BKT, ceci confirme que cette composition est plus dense et représente les meilleurs propriétés diélectriques.



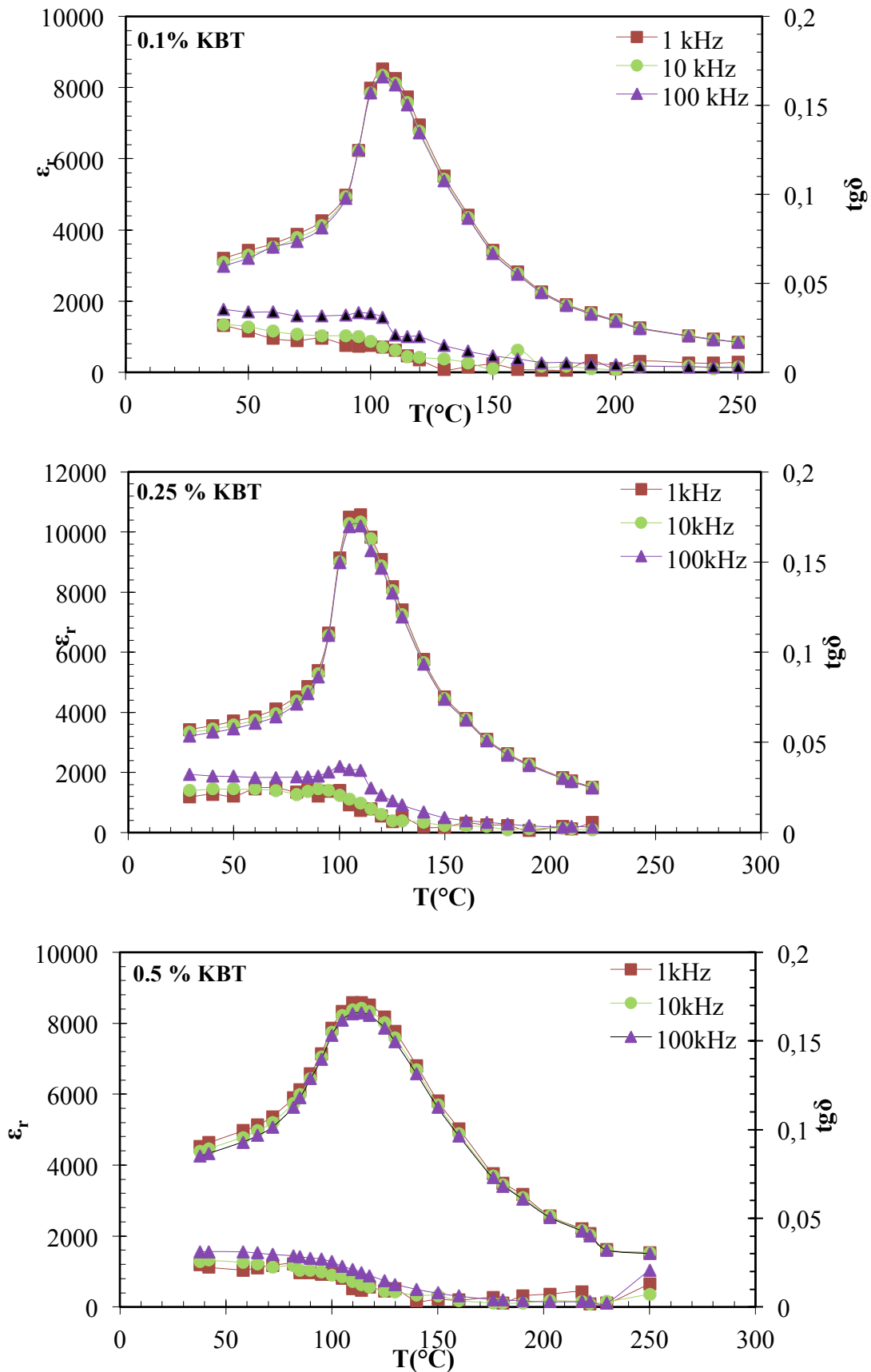


Figure. IV.8 : Evolution des constantes diélectriques et des pertes diélectriques en fonction de la température des céramiques BCTZ-x% KBT à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz)

Toutes les compositions présentent une transition de phase diffuse (ferroélectrique-paraélectrique), caractérisée par un élargissement du pic de la permittivité diélectrique en fonction de la température et une légère dispersion en fréquence dans la région de transition.

La figure.IV.9 présente les courbes de l'inverse de la constante diélectrique en fonction de la température à 1 kHz pour BCZT-x%KBT.

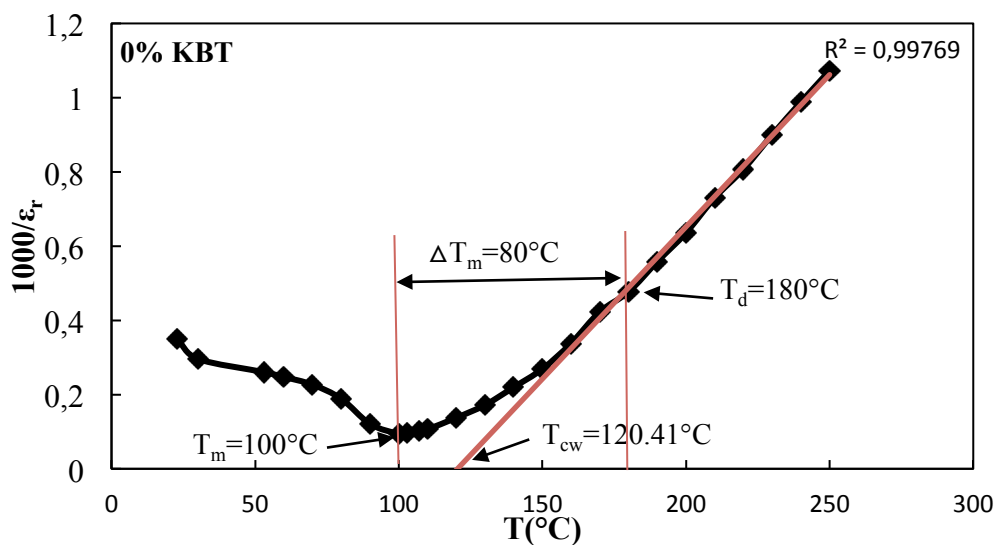
D'après ces courbes, la constante diélectrique présente une déviation à la loi de Curie-Weiss, ce qui confirme le comportement diffus dans BCZT-x%KBT.

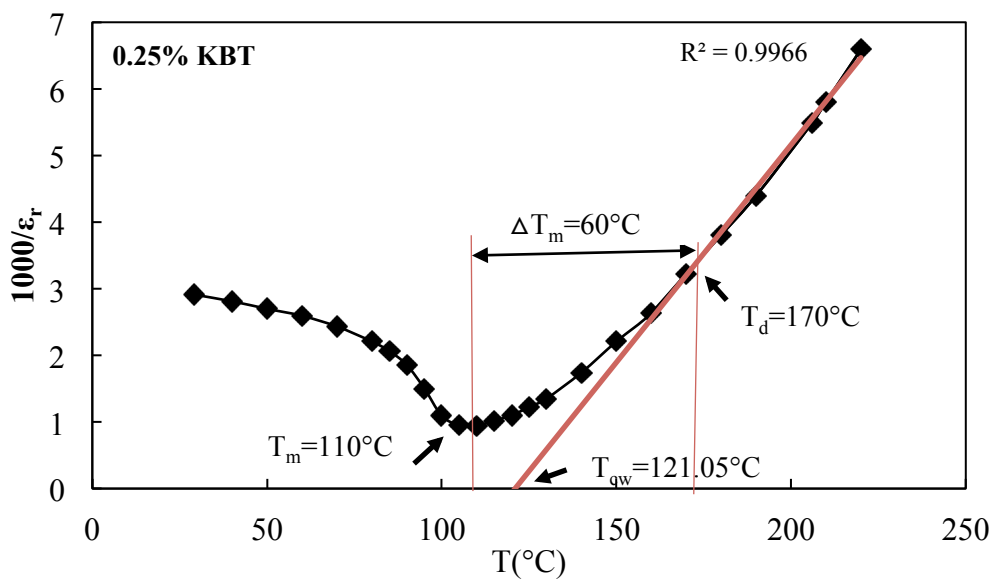
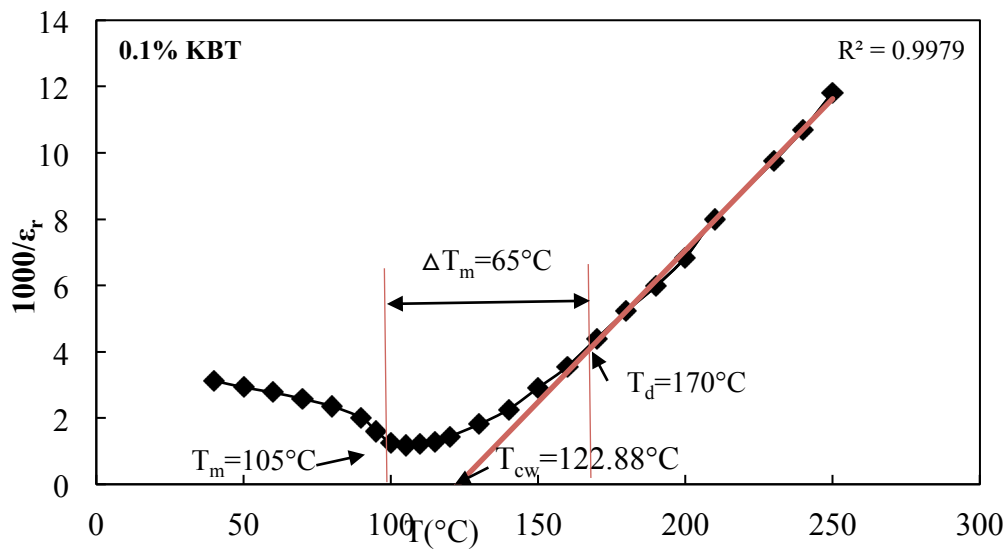
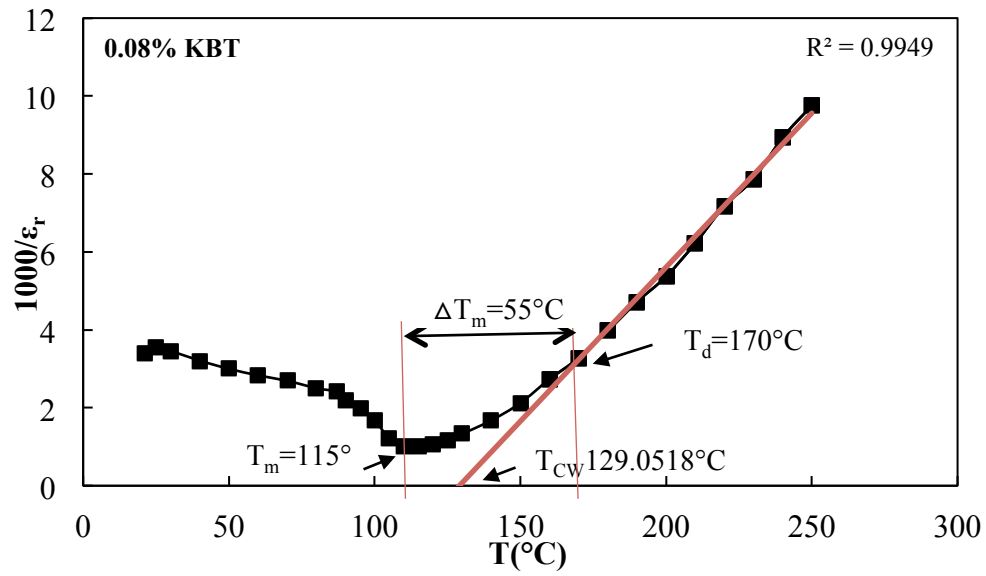
Le degré de déviation à la loi de Curie –Weiss peut être déterminé par l'équation :

$$\Delta T_m = T_m - T_d$$

T_m : la température au maximum de la permittivité (ϵ_{max}).

T_d : désigne la température pour laquelle la constante diélectrique commence à obéir à la loi de Curie-Weiss.





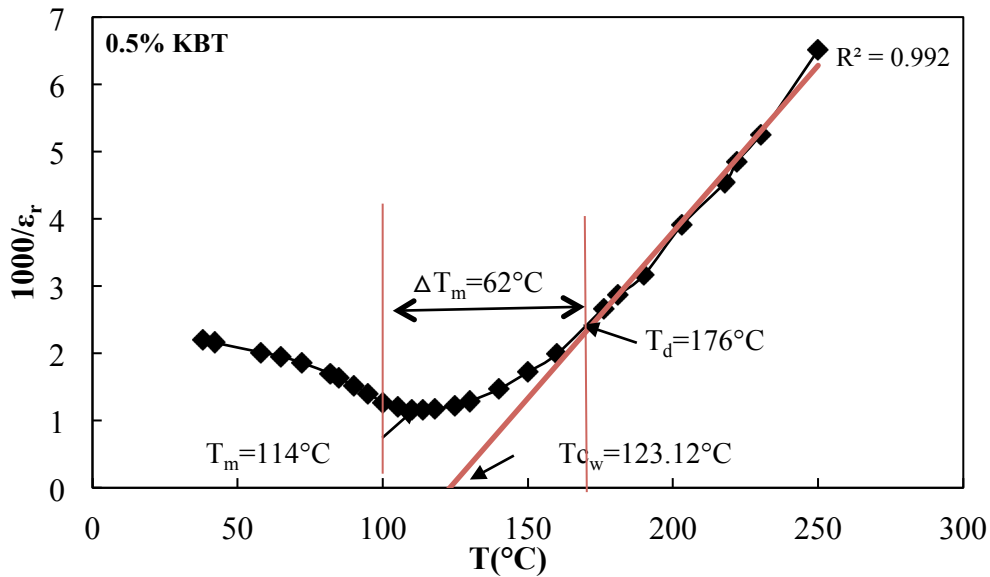


Figure IV. 9 : Inverse de la permittivité relative en fonction de la température de la composition BCTZ- x% KBT frittée à 1180°C

Pour les ferroélectriques à transition de phase diffuse, la relation entre la constante diélectrique et la température est donnée par la relation de K. Uchino [19] :

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (\text{IV. 3})$$

$$1 \leq \gamma \leq 2$$

C : la constante de Curie-Weiss.

γ : Le coefficient de diffusion, il donne des informations sur la nature de transition de phase du matériau étudié.

Pour $\gamma = 1$ on obtient la loi de Curie Weiss normale (Transition de phase de 1er ordre pour un ferroélectrique classique)

$\gamma = 2$ décrit une transition de phase diffuse (Transition de phase de 2ème ordre pour un Ferroélectrique relaxeur parfait).

Les courbes $\text{Ln}\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$ en fonction de $\text{Ln}(T - T_m)$ à 1kHz sont représentées sur la figure.IV.10.

Une relation linéaire est obtenue pour toutes les compositions, les pentes des courbes d'ajustements nous ont permis de calculer les valeurs de γ , ainsi toutes les compositions présentent un caractère diffus attribué à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et B.

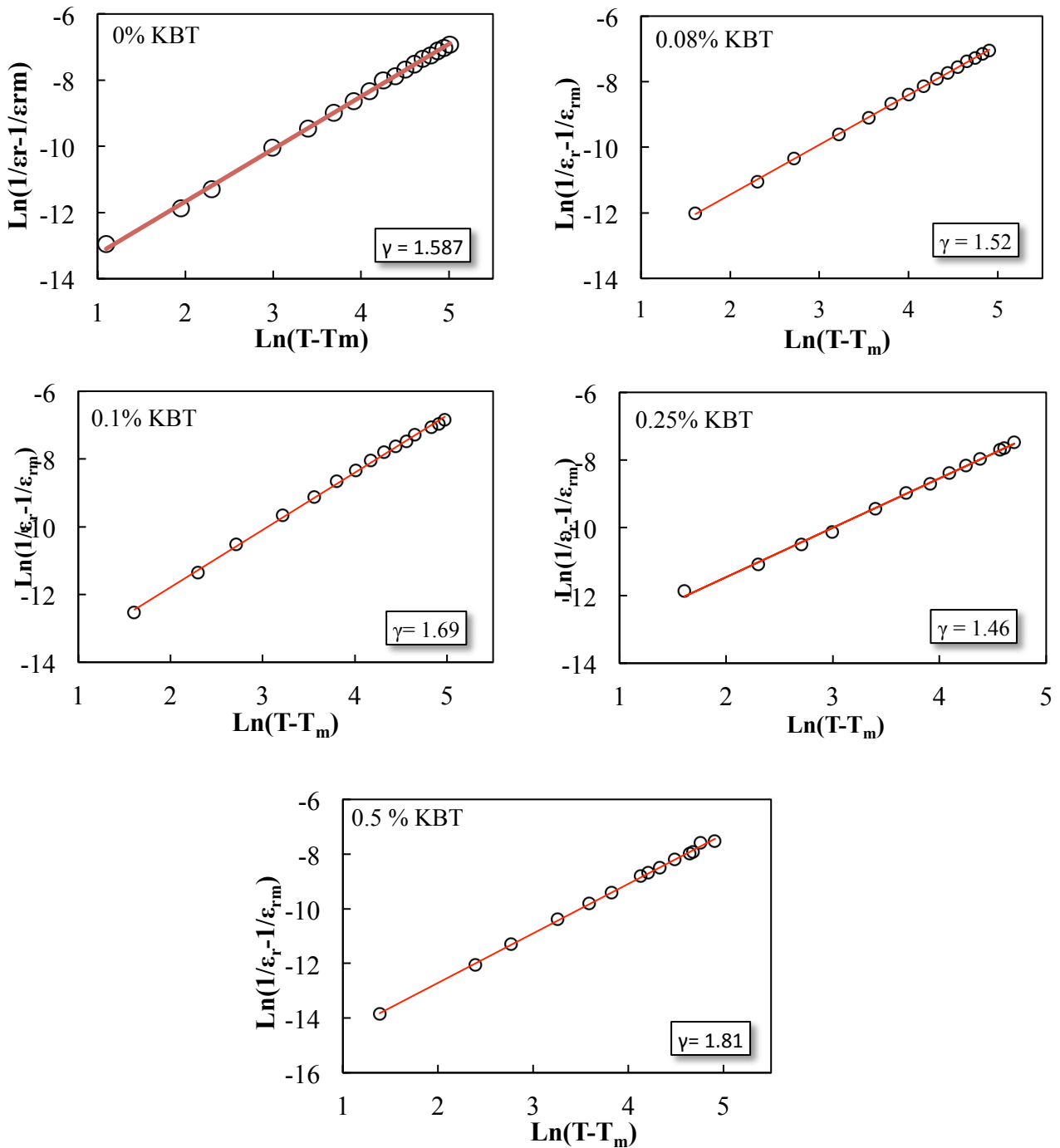


Figure IV. 10 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\text{Ln}(T - T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BCTZ-x%KBT

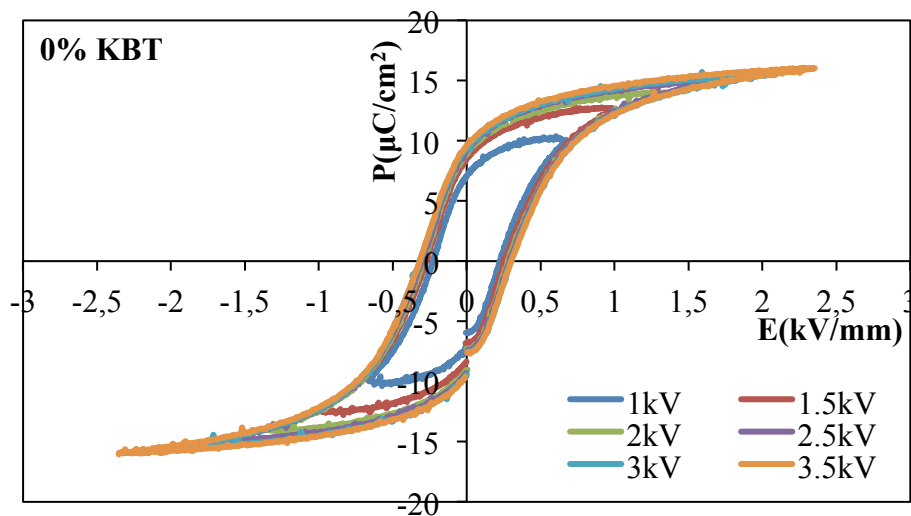
Les résultats de l'ajustement par la loi de Curie Weiss sont regroupés dans le Tableau IV.3. On peut constater l'augmentation de la valeur de γ avec l'addition du KBT, ce qui indique une augmentation de la diffusivité.

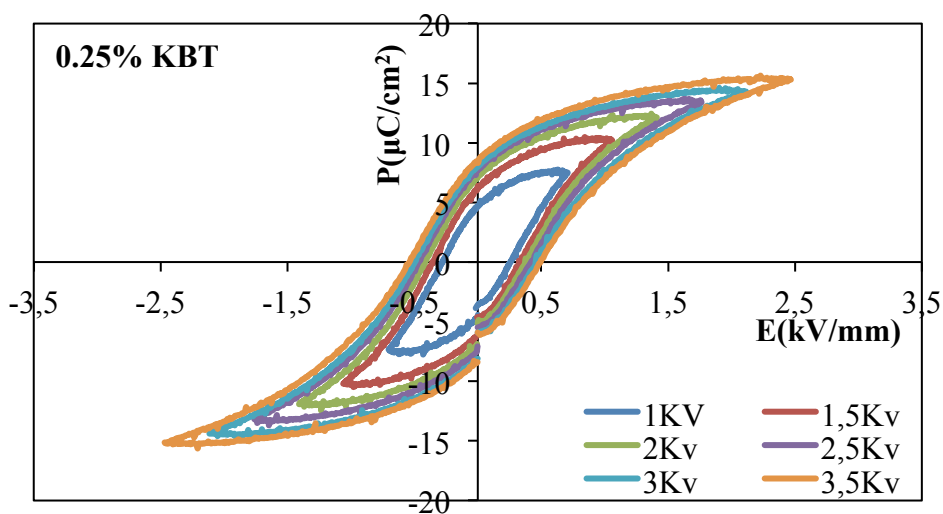
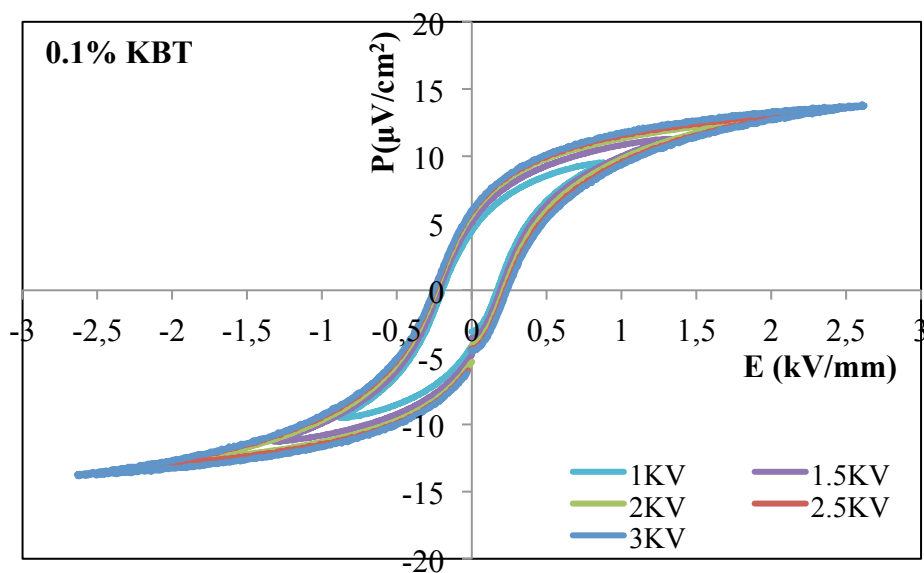
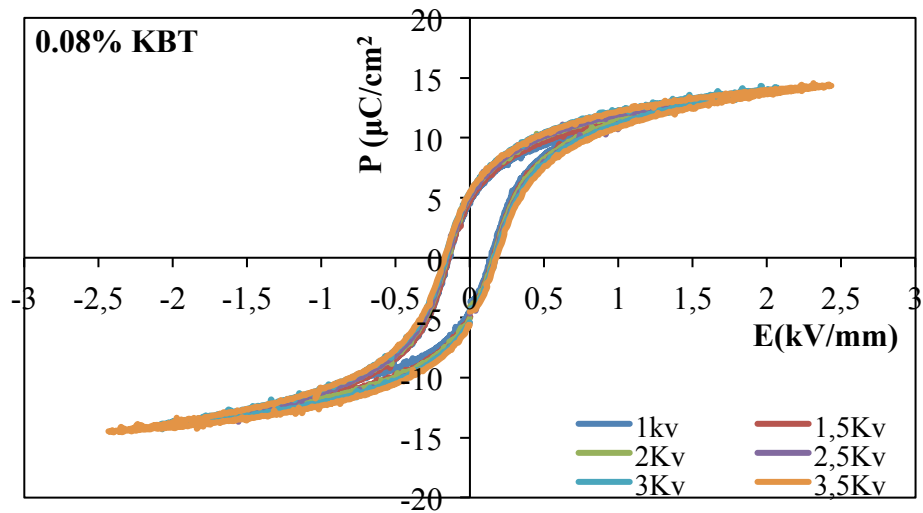
Tableau.IV.3 : Température de curie weiss (T_{cw}), température de déviation à la loi de curie Weiss (T_d), l'écart à la loi de curie Weiss, degré de diffusivité (γ)

X%	T_{cw} (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)	ΔT_m (°C)	γ
0	120.41	100	180	80	1.587
0.08	129.0518	115	170	55	1.52
0.1	122.88	105	170	65	1.69
0.25	121.05	110	170	60	1.459
0.5	123.12	114	176	62	1.81

IV.5. Cycles d'hystérésis

Le Figure.IV.11 montre les cycles d'hysteresis $P=f(E)$ des céramiques BCZT-x% KBT, mesurés à température ambiante. Des cycles bien saturés sont observés pour toutes les compositions, on remarque également une augmentation de P_r et E_c avec l'augmentation de pourcentage de KBT (pour les compositions dopées) (tableau.IV.4).





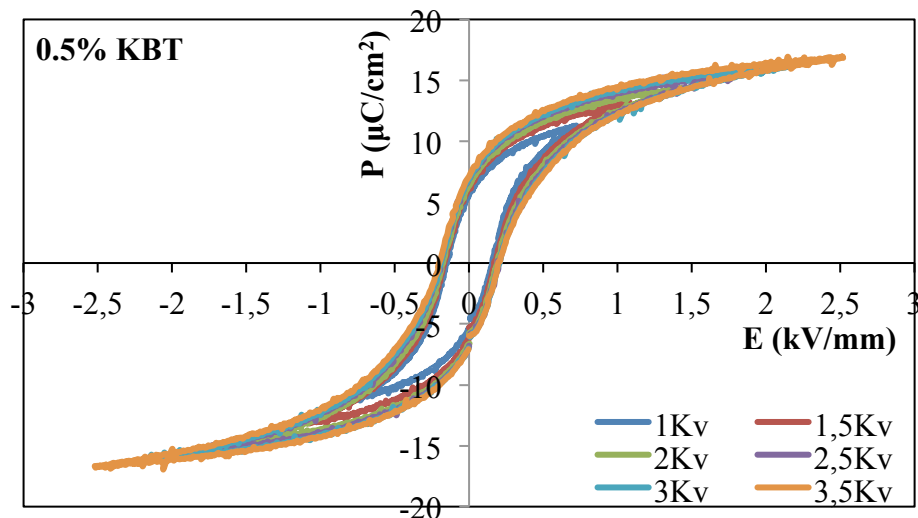


Figure IV. 11 : Cycle d'hystérésis de BCTZ-x% KBT ($x=0,0.08,0.1,0.25$ et 0.5)

Tableau.IV.4: Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de pourcentage en KBT

x%KBT	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)
0	7.2	10.1	0.23
0.08	4.51	9.99	0.142
0.1	4.6	9.51	0.167
0.25	4.64	7.51	0.256
0.5	5.67	11.3	0.155

IV.6. Propriétés piézoélectriques et mécaniques

Les coefficients piézoélectriques sont déterminés après 24 heures de la polarisation, par la méthode de résonance- antirésonance pour une fréquence de mesure de 1kHz.

IV.6. 1. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{33}

La figure IV.12, montre la variation du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition x% KBT. On remarque clairement que ce coefficient croît avec l'augmentation du taux de KBT et prend des valeurs maximales aux compositions proches de la zone morphotropique ($x=0.25$), ce qui est attribué à l'existence de plusieurs directions de polarisation, en raison de coexistence de deux phases (rhomboédrique et quadratique).

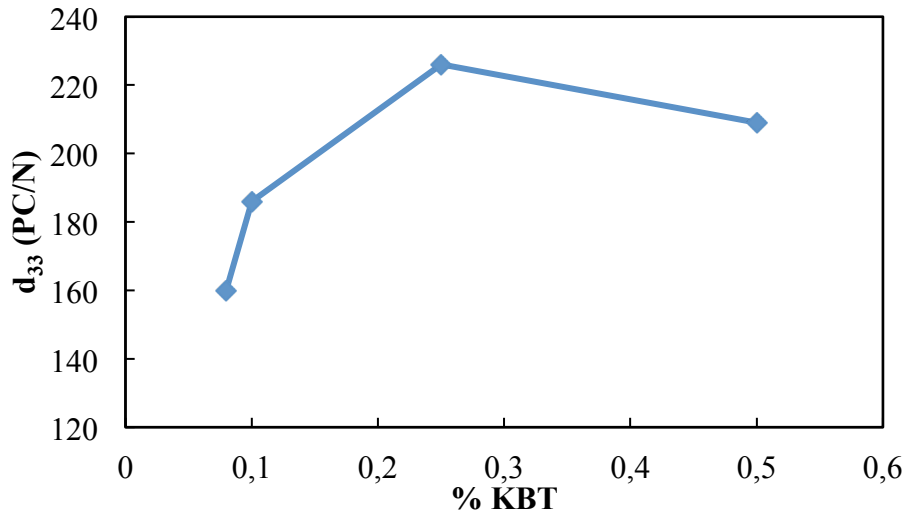


Figure.IV.12 : Variation de la constante de charge en fonction de X% KBT

IV.6.2. Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

La variation de facteur de couplage électromécanique k_p en fonction de la composition est illustrée dans la figure.IV.13

On constate une augmentation de facteur de couplage avec le taux de KBT jusqu'à atteindre une valeur maximale à $x=0.25\%$, puis diminue à $x=0.5\%$.

l'augmentation de k_p est expliquée par l'augmentation de degré d'alignement des domaines dans la région proche de la phase morphotrope pendant la polarisation .

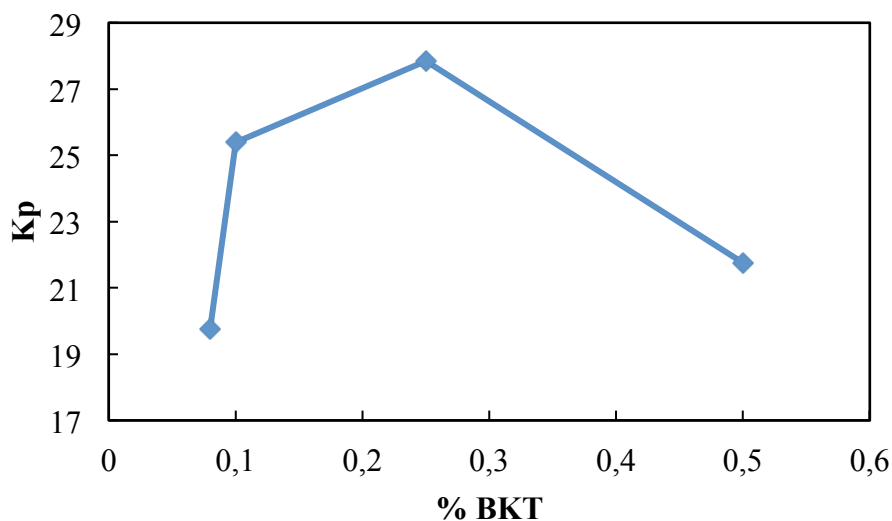


Figure IV.13 : Variation du facteur de couplage k_p en fonction $x\%$ BKT

IV.6.3. Le facteur de qualité mécanique Q_m

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition est illustrée sur la figure IV.14. On constate que ce facteur évolue de façon inverse à d_{33} et k_p . Il diminue en passant par un minimum à $x=0.1\%$, puis il reste pratiquement constant. Ce qui est dû à la substitution de Ba^{2+} par un dopant donneur (Bi^{3+}) de valence plus élevée ce qui mène à l'adoucissement de matériau.

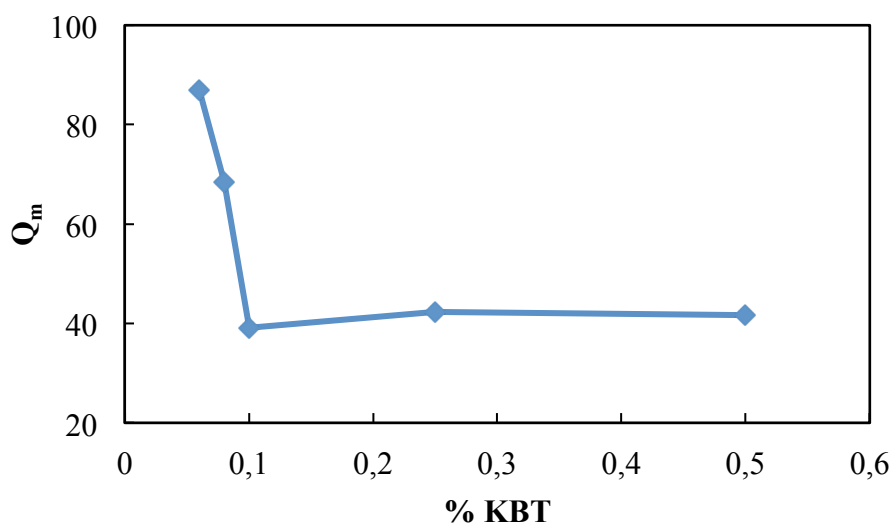


Figure IV.14 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition (x% KBT)

IV.7. Etude de BCTZ-0.25%KBT par spectroscopie d'impédance complexe

a. $Z'=f(\text{fréquences})$

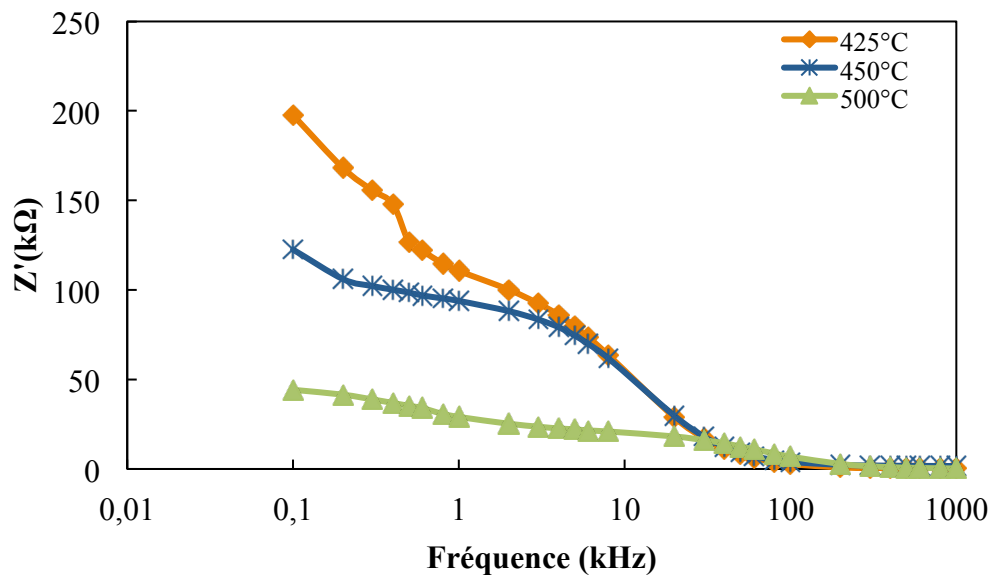
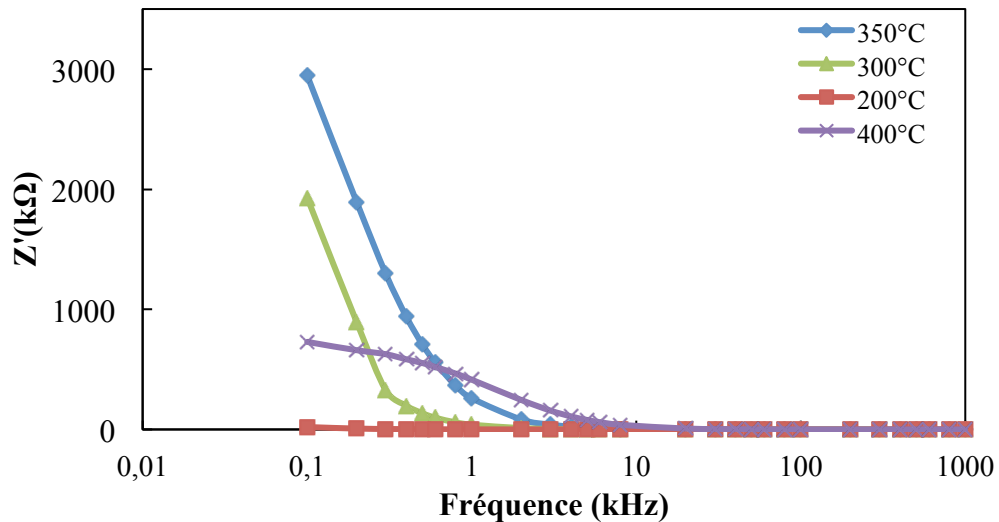
La figure IV.15 montre la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence à différentes températures pour BCTZ-0.25% KBT.

Dans la région basse fréquence, l'amplitude de (Z') diminue avec la température, cette diminution indique que le composé présente un coefficient de température négatif de résistance (NTCR) [20].

Pour des fréquences élevées, les courbes convergent vers les mêmes valeurs, ce qui est dû à la libération des charges d'espace suite à la diminution des barrières de potentiel dans le matériau en augmentant la température [21, 22, 23]. La diminution de Z' en fonction de la

température indique aussi une augmentation de la conductivité électrique (σ_{ac}) dans le matériau [24].

Pour des températures plus élevée (525°, 550° et 575°C), On constate que Z' est dépendante de la température et indépendante de la fréquence jusqu'à une valeur de seuil à partir de laquelle, elle diminue pour s'annuler dans les grandes fréquences. Cette forte dispersion de Z' est attribuée au mécanisme thermiquement activée.



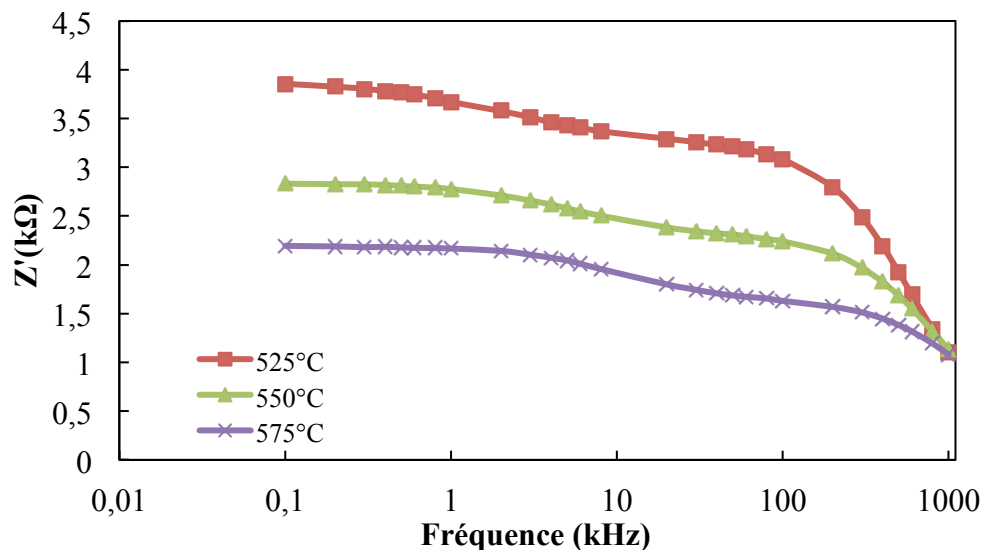


Figure.IV.15 : Variation de Z' en fonction de la fréquence de BCTZ-0.25% KBT

b. $Z''=f(\text{fréquences})$

La figure.IV.16, montre la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') avec la fréquence à différentes températures.

Les courbes $Z''=f(\text{fréquences})$ présentent un pic large pour des températures $\geq 400^\circ\text{C}$ et les valeurs de Z'' diminuent avec l'augmentation de la température ce qui indique que la relaxation diélectrique dépend de la température.

Le maximum de Z'' se déplace vers les hautes fréquences quand la température augmente, et disparaît finalement à 575°C . Pendant ce temps, un autre pic large fait son apparition au-dessus de 400°C et se déplace vers les hautes fréquences, ces deux pics correspondent aux deux plateaux de relaxation observés dans les spectres d'impédance réelle (Z'), indiquant l'existence de plus d'un phénomène de relaxation dans le matériau : la relaxation des grains et la relaxation des joints de grains. L'asymétrie de pic indique la propagation de temps de relaxation, ce qui est probablement dû à la présence d'espèces immobiles à basses températures et de défauts à haute température [25].

La convergence des valeurs de Z'' dans la région de haute fréquence est due à l'accumulation des charges d'espace dans le matériau [26].

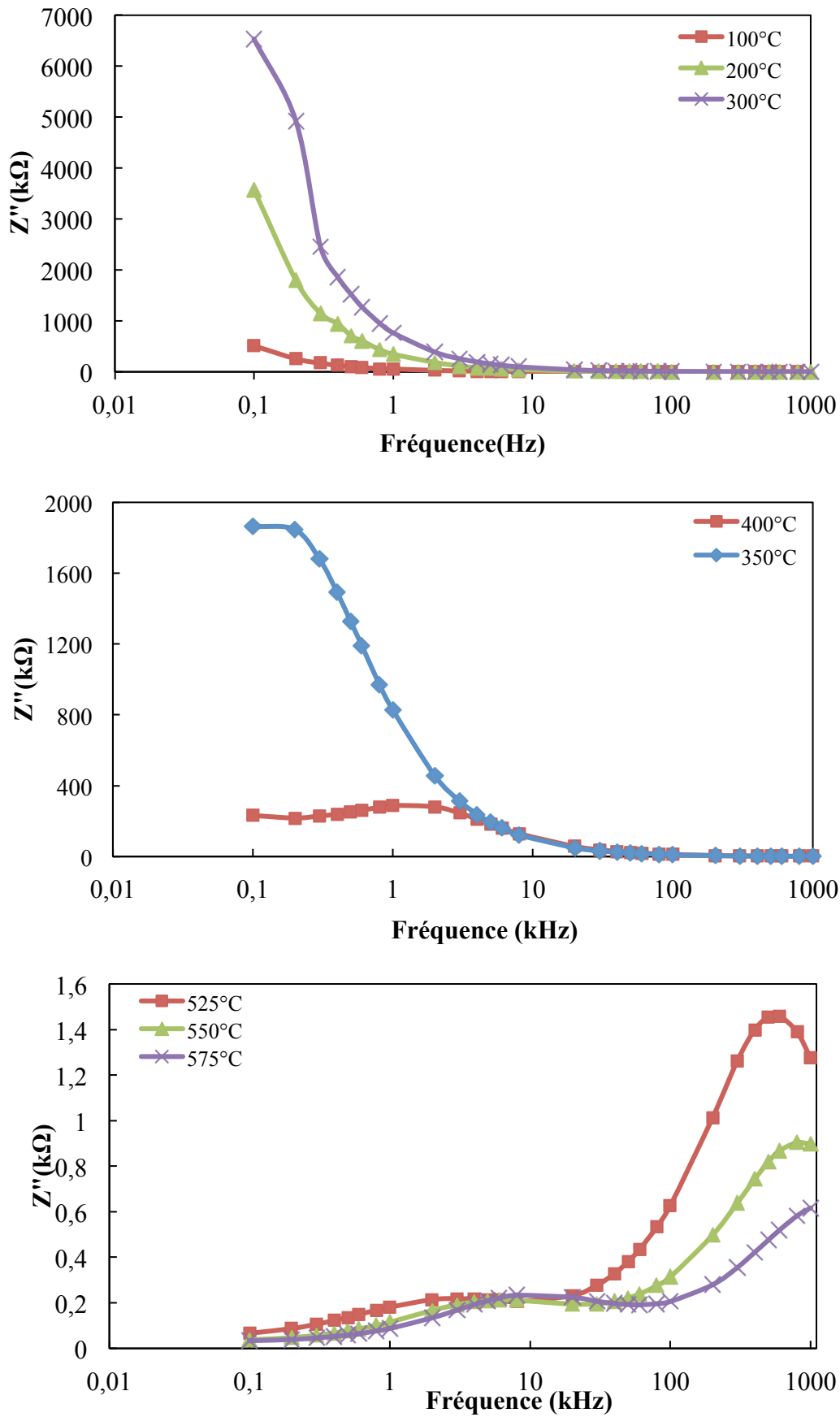


Figure.IV.16 : Variation de Z'' en fonction de la fréquence de BCTZ-0.25% KBT

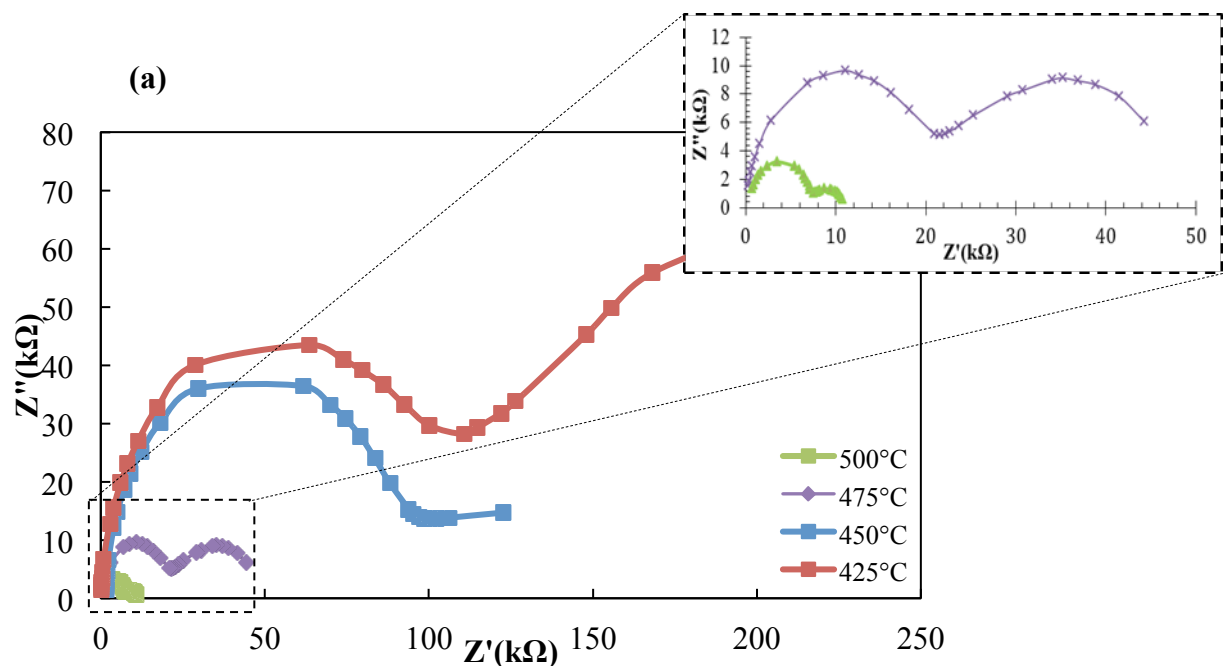
c. $Z''=f(Z')$

La figure.IV.17, représente les diagrammes d'impédance Z'' en fonction de Z' (diagramme de Nyquist) obtenus à différentes températures, pour BCTZ-0.25% KBT, ils permettent bien de séparer les diverses contributions présentes au sein de la céramique.

Théoriquement trois contributions devraient être observées (grains, joints de grains et électrodes). Pour nos échantillons, les diagrammes sont composés de deux demi-cercles, un demi-cercle à haute fréquence représente la contribution des grains. Le demi-cercle à moyenne fréquence, correspond aux phénomènes qui se produisent aux joints de grains.

Les diamètres des demi cercles diminuent lorsque la température augmente ce qui correspond à la diminution de la résistance avec l'augmentation de la température.

Pour les températures inférieures à 200°C nous n'avons pas obtenu les demi-cercles sur les diagrammes d'impédance ce qui est dû soit à l'absence de conductivité ou à sa valeur négligeable.



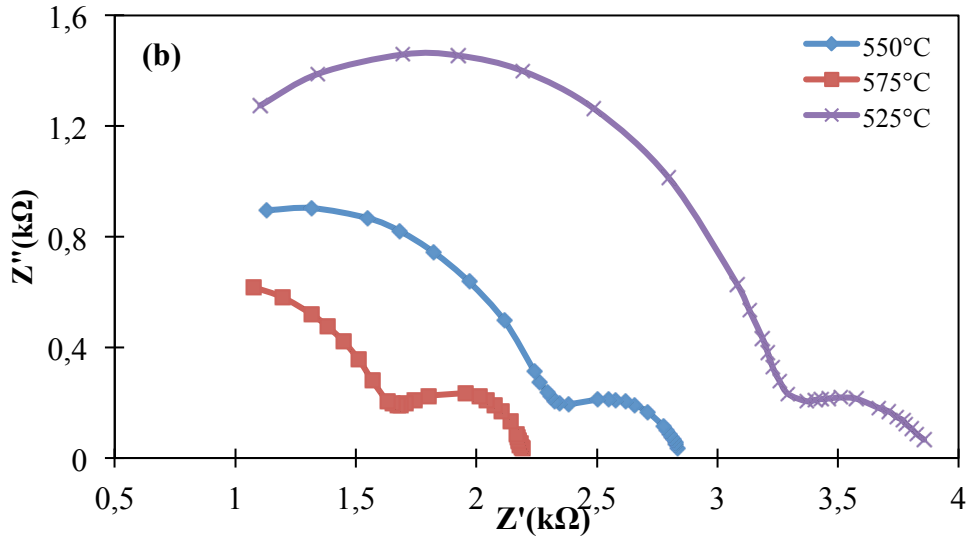


Figure.IV.17 : Variation de Z'' en fonction de Z' de BCTZ-0.25% KBT

(a) 425-500°C, (b) 525-550°C

La contribution des grains et des joints de grains peut être modélisée par l'association en parallèle d'une résistance et d'une capacité. Cependant les demi-cercles des diagrammes enregistrés ne sont pas parfaitement centrés sur l'axe Z' , afin de tenir compte de ces effets de non idéalité, la capacité est remplacé par un élément à phase constante appelé CPE (Constant Phase Element), Le CPE est composé de deux paramètres : une pseudo-capacité (exprimé en $F.s^{1-n}$) et un exposant n , il produit une impédance complexe avec un angle de décentrage β (angle de dépression) constant dans le plan complexe. Il remplace la capacité classique C [27]. L'impédance de l'élément CPE est donnée par l'équation suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q.(j\omega)^n} \quad (IV.4)$$

Q est une pseudocapacité (appelée CPE-T dans le logiciel Zview) et « n » le paramètre de décentrage (dénommé CPE-P dans le logiciel Zview).

L'exposant n détermine l'angle de phase β (rad) : $\beta = (1 - n)/2$ avec $0 \leq n \leq 1$.

En fonction des valeurs de n , l'élément CPE se comporte comme un dipôle pur :

- $n = 1$, $(\omega) = 1/Qj\omega$: capacité pure.

- $n = 0,5$ $(\omega) = 1/Q$: résistance pure avec $R = 1/Q$

j est un complexe tel que $j^2 = -1$

A partir des données de l'affinement CPE-T et CPE-P, les fréquences de relaxation f_0 et les

capacités des grains et des joints de grains peuvent être déterminées par les équations suivantes [28]

$$f_0 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot (R \cdot C)^{1/CPE_p}} \quad (IV.5)$$

$$C = R^{(1/CPE_p - 1)} CPE_T^{\frac{1}{CPE_p}} \quad (IV.6)$$

Chaque demi cercle est modélisé utilisant le logiciel Zview2, par une résistance R avec un CPE en parallèle, Les circuits R//CPE sont associés en série pour les deux demi-cercles (Figure.IV.18).

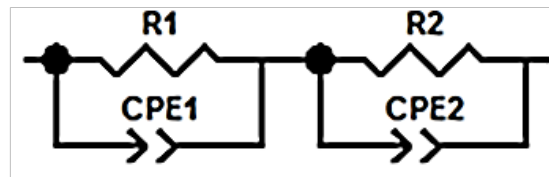


Figure IV.18: Circuit équivalent au diagramme de Nyquist

La modélisation utilisant le logiciel Zview nous a permis de monter aux valeurs de résistance pour chaque un des élément composant l'échantillon.

En régime continue, les valeurs de la conductivité σ_{dc} des échantillons pour chaque température sont ensuite calculées en utilisant la relation :

$$\sigma_{dc} = e/R_i S \quad (IV.7)$$

σ_{dc} : conductivité de l'échantillon ($S \cdot cm^{-1}$)

e : est l'épaisseur de l'échantillon (en cm)

S : sa surface (en cm^2)

R_i : la résistance de l'échantillon (en Ω).

Le rapport (e/S) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

Les valeurs des résistances (R), des capacités (CPE-T) et des paramètres de décentrage (CPE-p) obtenues pour chaque contribution sont présentées dans le Tableau IV.5

Tableau.IV.5 : résultats de l'affinement utilisant le logiciel Z view2

T	grains			Joints de grains		
	R(Ω)	CPE1-T(F)	CPE1-P	R2(k Ω)	CPE2-T(F)	CPE2-P
350	1138	0.00029585	0.98664	-	-	-
400	521.7	0.0001669	0.98318	-	-	-
425	103	0.00041081	0.80261	15.21	0.074596	1.4
500	19.9	0.00017396	0.94101	27.33	0.014171	0.76263
525	3.297	0.00017402	0.90295	0.57312	0.25455	0.76761
550	2.345	0.00026635	0.84576	0.49322	0.1205	0.84139
575	1.657	0.00023864	0.8503	0.5442	0.059218	0.84325

La variation de $\log(\sigma_{dc})$ en fonction de la température présente un comportement de type Arrhénius dans la gamme de température étudiée.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{IV.8})$$

Avec :

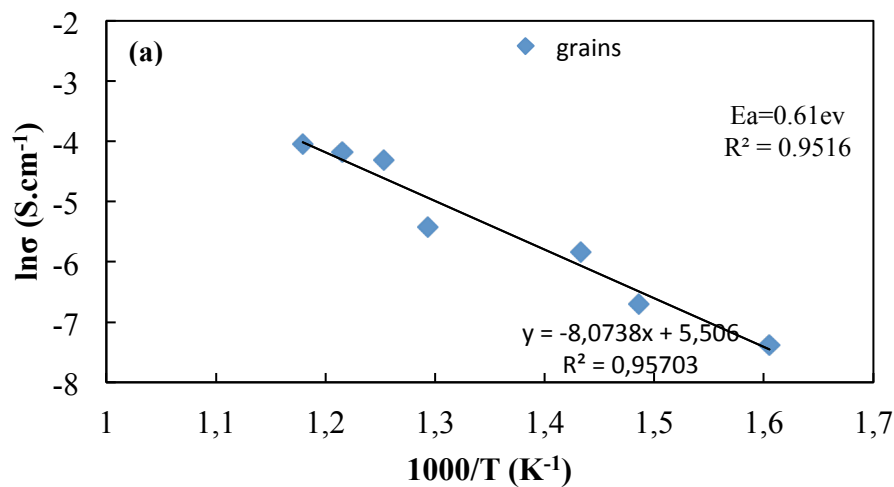
σ : conductivité (S.cm^{-1})

σ_0 : Facteur préexponentiel,

k : $1.38 \cdot 10^{-23} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{S}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

E_a : Energie d'activation (J.mol^{-1}).

Le tracé de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1000/T$, nous a permis de déterminer les énergies d'activation (E_a), ces courbes sont représentées sur la figure.IV.19 (a et b).



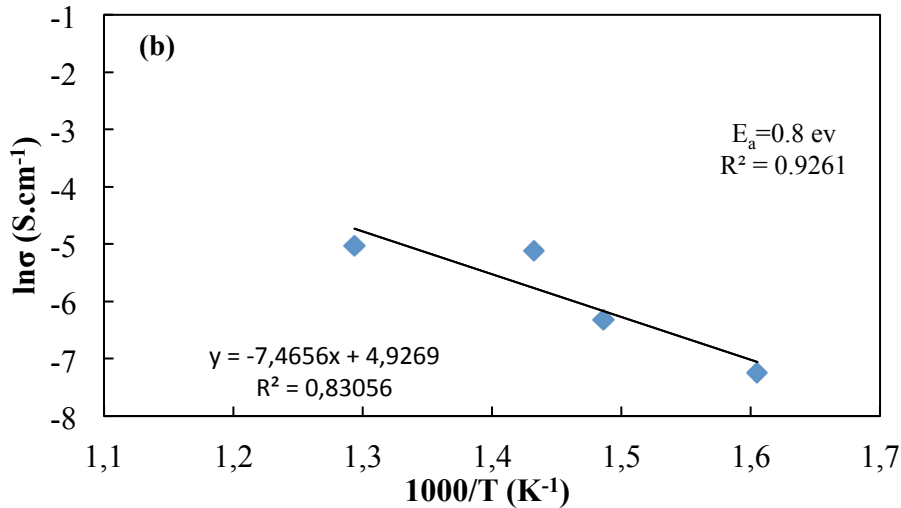


Figure.IV.19 : Variation de la conductivité des grains(a) et des joints de grains(b) en fonction de l'inverse de la température

d. Conductivité ac

La conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) a été calculée utilisant la relation:

$$\sigma_{ac} = e/s.Z' \quad (\text{IV.9})$$

e : l'épaisseur de l'échantillon.

s : surface de l'échantillon.

La figure.IV.20 montre la variation de la conductivité ac en fonction de la fréquence à différentes températures.

Sur chacune des courbes $\ln \sigma_{ac} = f(\ln f)$, deux régions peuvent être identifiées :

1) la région haute fréquence, la conductivité obéit à la loi de puissance :

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^n \quad (\text{IV. 10})$$

où A est une constante dépendante de la température et n un exposant fonction de la température et de la fréquence avec $0 \leq n \leq 1$.

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

Le comportement général suit donc la loi de Jonscher (équation IV.11) [29]

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (\text{IV. 11})$$

Ce comportement est caractéristique du transport de charge dans les solides désordonnés.

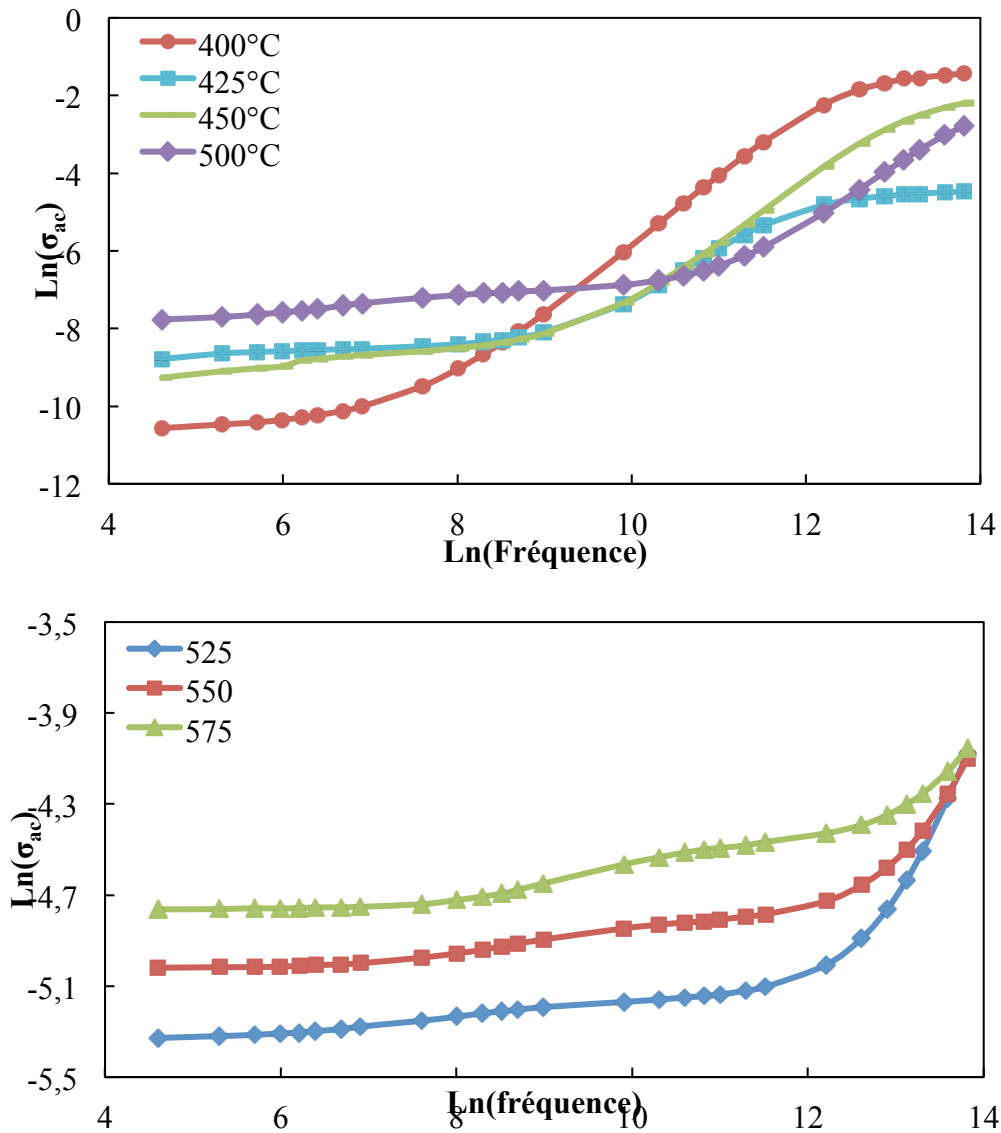


Figure.IV.20 : Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence

e. Module électrique

Les résultats sont aussi analysés dans le formalisme du module complexe, Ce dernier accentue les propriétés du grain en réduisant les effets de la polarisation aux électrodes ainsi que tous les autres phénomènes interfaciaux intervenant dans les électrolytes solides.

Le module électrique est donné par l'équation suivante :

$$M^* = 1/\epsilon^* = j(\omega C_0)Z^* \tag{IV.12}$$

ω : fréquence angulaire

C_0 : $C_0 = \frac{\epsilon_0 \times A}{d}$ capacité géométrique, d : l'épaisseur de l'échantillon et A la surface de l'électrode ; ϵ_0 la permittivité du vide : $8.854.10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$

Les valeurs de M' et M'' sont calculées utilisant les relations :

$$M' = \omega C_0 Z'' \quad (\text{IV.13})$$

$$M'' = \omega C_0 Z' \quad (\text{IV.14})$$

M' présente une dispersion qui tend vers une valeur asymptotique de M' (M_∞) à des fréquences plus élevées (figure.IV.22). Tandis que M'' présente un maximum M''_{\max} qui se déplace vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température (figure.IV.21), ce comportement suggère que le mécanisme de conduction est thermiquement activé. La région de fréquences inférieures à la fréquence du pic maximal M''_{\max} détermine l'intervalle où les porteurs de charges sont mobiles sur de longues distances. Au-dessus de la fréquence du pic M''_{\max} , les porteurs de charges sont piégés dans des puits de potentiel, étant mobiles sur de courtes distances [30]. Le temps de relaxation est déterminée à partir de la fréquence de pic utilisant l'équation : $\tau = 1 / \omega_{\max} = 1 / 2\pi f_{\max}$, f_{\max} étant la fréquence correspondante à M''_{\max}

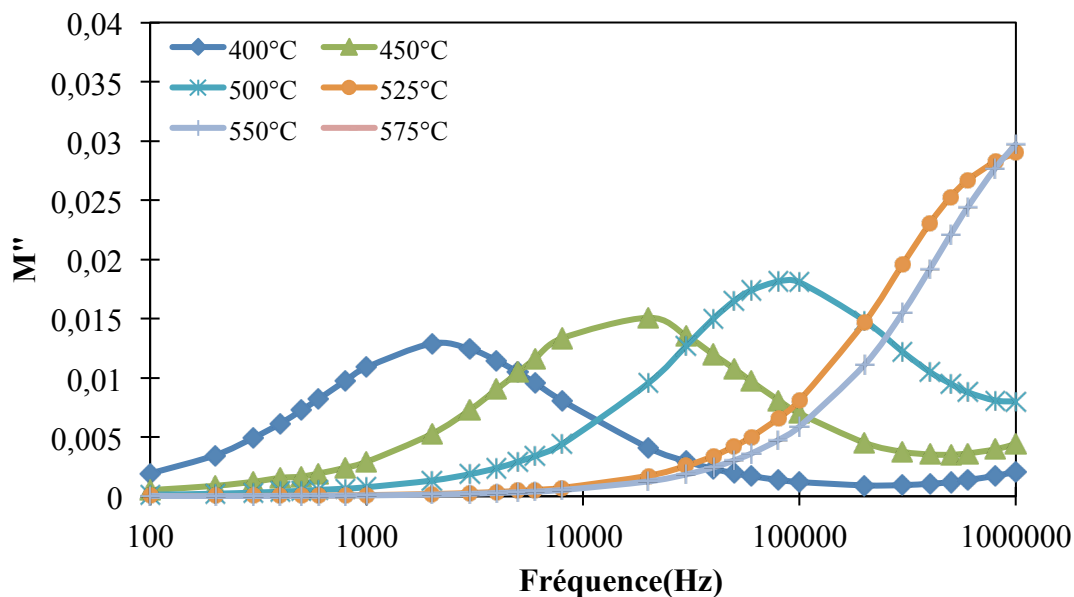


Figure.IV.21 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') BCTZ-0.25% KBT en fonction de la fréquence à différentes températures

La largeur et l'asymétrie des pics observée sur les courbes $M''=f$ (fréquence) indiquent une distribution du temps de relaxation.

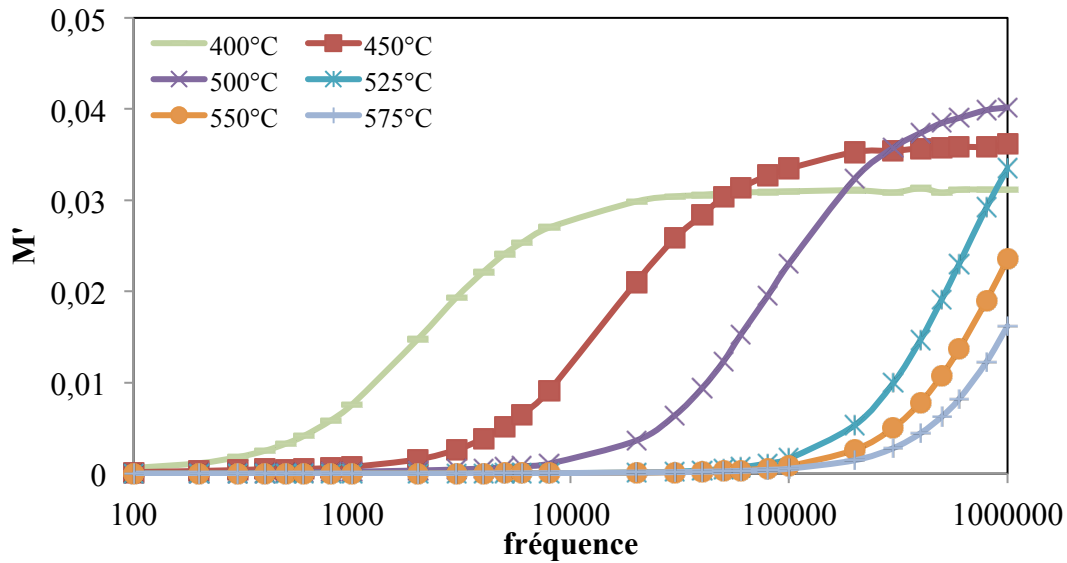


Figure.IV.22 : Variation de la partie réelle de module (M') de BCTZ-0.25% KBT en fonction de la fréquence à différentes températures

La figure. IV.23, représente le spectre de module complexe ($M''=f(M')$) de BCTZ-0.25 %KBT à différentes températures. Ces courbes présentent un demi cercle légèrement aplati centré au-dessous de l'axe M' . Cela indique l'étalement du temps de relaxation et donc de type non-Debye.

En augmentant la température, on observe un segment de demi-cercle à basses fréquences correspondant à l'effet des joints de grains induit par la température élevée.

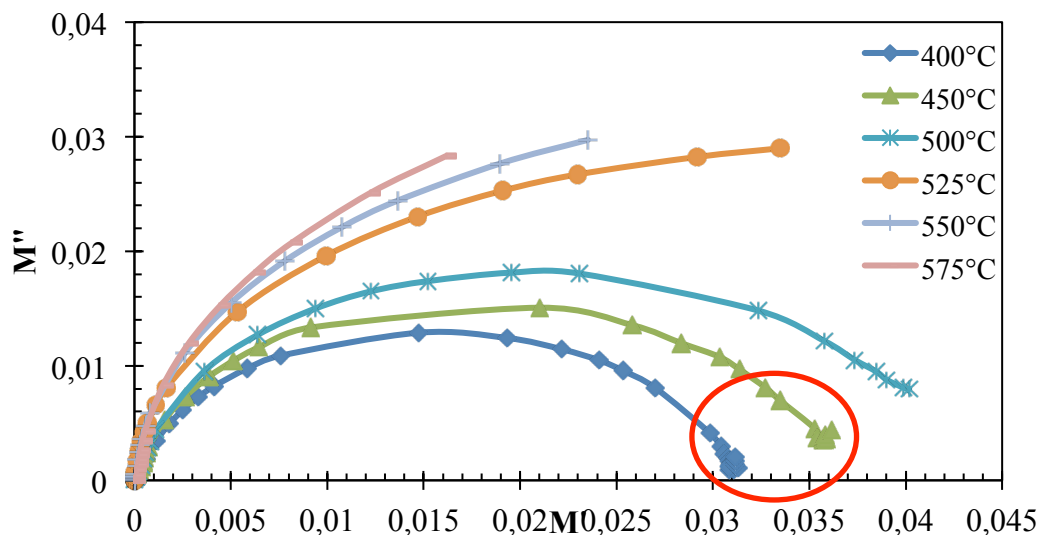


Figure.IV.23 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') en fonction de sa partie réelle (M') de BCTZ-0.25% KBT à différentes températures.

Référence

- [1]. Venkata Ramana E. a, A. Mahajan b, M.P.F. Grac , S.K. Mendiratta , J.M. Monteiro, M.A. Valente , *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4395–4401.
- [2]. D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, and X. Ren, *J. Appl. Phys.* 109(5) (2011) 054110.
- [3]. A. Piorra, A. Petraru, H. Kohlstedt, M. Wuttig, and E. Quandt, *J. Appl. Phys.* 109(10), (2011) 104101
- [4]. Y. Tian, X. Chao, L. Jin, L. Wei, P. Liang, and Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 104 (11), 112901 (2014).
- [5]. W. Wang, W.L. Li, D. Xu, W.P. Cao, Y.F. Hou, W.D. Fei, *Ceramics International* 40 (2014) 3933–3937
- [6]. A. Bouterfaia , E. Bouaoud, *Ceramics International*. Vol. 22 (1995) 281-86.
- [7]. Xinhua Zhu , JIANMIN Zhu , Shunhua Zhou , QI LI , Zhongyan Meng and Naiben Ming, Saed and tem investigations of domain structure in bismuth-and zincmodified $\text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics at morphotropic phase boundary, *Ferroelectric* 215 (1998) 265276
- [8]. Fernandes J. C., Hall D. A., Cockburn Greaves G. N., Phase coexistence in PZT ceramic powders, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res.* B97(1995) 137-41.
- [9]. S.K. Mishra, D. Pandey, and Singh, A.P. (1996) Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 69(1996) 1707-1709.
- [10]. V. Provenzano, L. P. Boesch, V. Volterra, C. T. Moynihan and P. B. Macedo, “Electrical Relaxation in $\text{Na}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ Glass,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 55, No. 10 (1972) 492-496.
- [11]. P. Vijaya Bhaskar Rao & T. Bhima Sankaram, *J Electroceram* 25 (2010).60-69
- [12]. Qibin Yuana, Yongping Pu, Effects of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ addition on dielectric properties of BaTiO_3 ceramics, *Ceramics International*. 39 (2013) 3507–3510.
- [13]. Yalin Qin, J. L. Zhang, Weizeng Yao, Chaojing Lu, and Shujun Zhang, Domain Configuration and Thermal Stability of $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ - $\text{Bi}_{0.50}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.50}\text{ZrO}_3$ Piezoceramics with High d_{33} Coefficient, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (11) (2016)7257–7265

- [14]. Ortega, N., Kumar, A., Bhattacharya, P., Majumder, S. B., & Katiyar, R. S. (2008). Impedance spectroscopy of multiferroic $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ layered thin films. *Physical Review B*, Vol.77, No.1, (January 2008), pp. 014111-10, ISSN 1098-0121
- [15]. H. Jain and C. H. Hsieh, “‘Window’ Effect in the Analysis of Frequency Dependence of Ionic Conductivity,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 172-174 (1994) 1408-1412.
- [16]. P. B. Macedo, C. T. Moynihan and R. Bose, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 13(1972)171.
- [17]. A. Norwick and B. S. Berry, *anelastic relaxation in crystalline solids*, academic press, New York, (1972) 1-3.
- [18]. D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, *Rep. Prog. Phys.*, vol 61, No9. (1998) 1267-1324.
- [19]. Uchino, K., & Nomura, S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*. 44(1) (1982) 55-61.
- [20]. S. A. Ahmed, E. M. M. Ibrahim, S. S. Saleh, *Applied Physics A: Materials Science and Processing.*, 85(2)(2006) 177-184
- [21]. Archana S., Choudhary R. N. P., Thakur A. K., *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*20, (2009) 745- 755.
- [22]. Behera B., Nayak P., Choudhary R. N. P., *J. Alloys Compd.* 436, (2007) 226-232.
- [23]. A. Kumar, B.P. Singh, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 150.
- [24]. Dev K. Mahato • A. Dutta • T. P. Sinha. *J Mater Sci* .45 (2010) 6757–6762
- [25]. T. A. Nealon, *Ferroelectrics*. 76(1) (1987), 377-382
- [26]. K.S. Rao, D.M. Prasad, P.M. Krishnal, J.H. Lee, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41 (2008) 229–236
- [27]. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics press, London, 1983.
- [28]. E. Chinarro, J.R. Jurado, F.M. Figueiredo, J.R. Frade, Bulk and grain boundary conductivity of $\text{Ca}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ -d materials *Solid State Ionics*. 160 (2003) 161-168
- [29]. A. K. Jonscher, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 553
- [30]. M.A. L. Nobre, S. Lanfredi, Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1999–2006.

Chapitre V

Etude de la composition *BCTZ- $x\%$ CuBi₂O₄*

V. Etude de la composition BCTZ-x%CuBi₂O₄

Les étapes de fabrication des céramiques sont présentées en annexe. I. A l'exception de la composition BCTZ pur qui est frittée à 1450°C pendant 2 heures, les céramiques BCTZ-x% CuBi₂O₄ (x=0.06, 0.08, 0.1, et 1%), ont été frittées à 1200°C pendant 2 heures.

V.1. Diffraction des rayons X

L'évolution des diffractogrammes obtenus pour BCTZ-x%CuBi₂O₄ (x=0, 0.06, 0.08, 0.1 et 1%) montre la formation de phases pures de structures pérovskites sans aucune phase secondaire ce qui confirme que Cu²⁺ et Bi³⁺ sont incorporés dans le réseau et ont formés une solution solide avec BCTZ (Figure.V. 1 (a)).

La figure.V. 1 (b) montre les diffractogrammes de rayons X élargis dans l'intervalle angulaire 2θ (44°- 46°) pour l'ensemble des compositions BCTZ-x%CuBi₂O₄ (x = 0, 0.06, 0.08, 0.1 et 1% CuBi₂O₄), l'ajout de CuBi₂O₄ entraîne un décalage des pics vers les angles faibles pour un taux de CuBi₂O₄>0.06%, traduisant une augmentation des paramètres de maille, cette augmentation est expliquée par la substitution de Ti⁴⁺(r=0.605Å) par Cu²⁺ de rayon plus élevée (r=0.73Å) [1].

Pour x=0.06%, l'effet de Cu²⁺ a été contrebalancé par la substitution de (Ba²⁺/Ca²⁺) par Bi³⁺, le rayon de Bi³⁺ étant inférieur au rayon de Ba²⁺, le pic se déplace vers les angles élevés traduisant une diminution des paramètres de maille.

Cette évolution peut être expliquée aussi au fait que la valence de Cu²⁺(+2) est inférieure à celles de Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺ (+4), l'introduction de Cu²⁺ dans le site (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) génère des lacunes d'oxygènes pour conserver l'électroneutralité. Ce qui conduit à une compression de la maille [2,3].

L'élargissement des pics à 45°, est dû à la distribution de paramètres de maille qui peut être attribuée localement à un gradient de contraintes internes au sein du matériau qui sont créés à cause de la coexistence de différentes structures à température ambiante. Ceci est en bon accord avec ce qui était présenté dans la littérature [4, 5,6].

Ainsi, pour identifier la structure des phases, on a procédé à la deconvolution des pics à 45° avec une fonction Lorentzienne utilisant le logiciel peakfit.

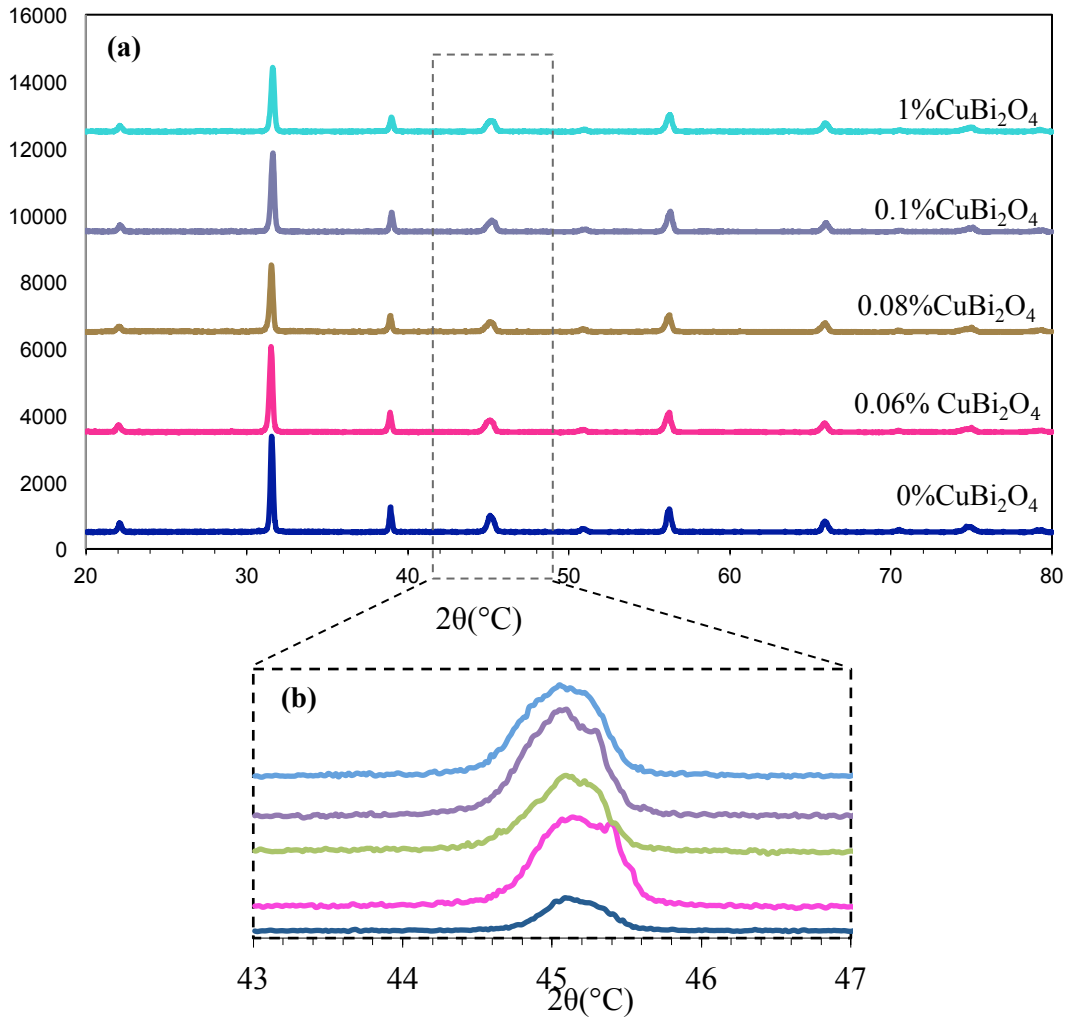


Figure. V. 1: (a) Diffractogrammes des RX des céramiques $BCTZ-x\% CuBi_2O_4$ ($x=0, 0.06, 0.08, 0.1$ et 1 , (b) diagramme élargit)

Les résultats de deconvolution montrent la présence de 3 raies, deux raies de la phase quadratique $(002)_Q$, $(200)_Q$ et une raie de la phase rhomboédrique $(200)_R$ (figure.V.2). L'existence des deux phases quadratique (Q) et rhomboédrique(R) confirme la cristallisation de $BCTZ-x\%CuBi_2O_4$ au voisinage de la zone morphotropique [7,8].

Les taux des phases quadratiques et rhomboédriques ont été déterminés utilisant les équations suivantes :

$$Q(\%) = \frac{I_{(200)_Q} + I_{(002)_Q}}{I_{(200)_Q} + I_{(002)_Q} + I_{(200)_R}} \times 100$$

$$R(\%) = \frac{I_{(200)_R}}{I_{(200)_Q} + I_{(002)_Q} + I_{(200)_R}} \times 100$$

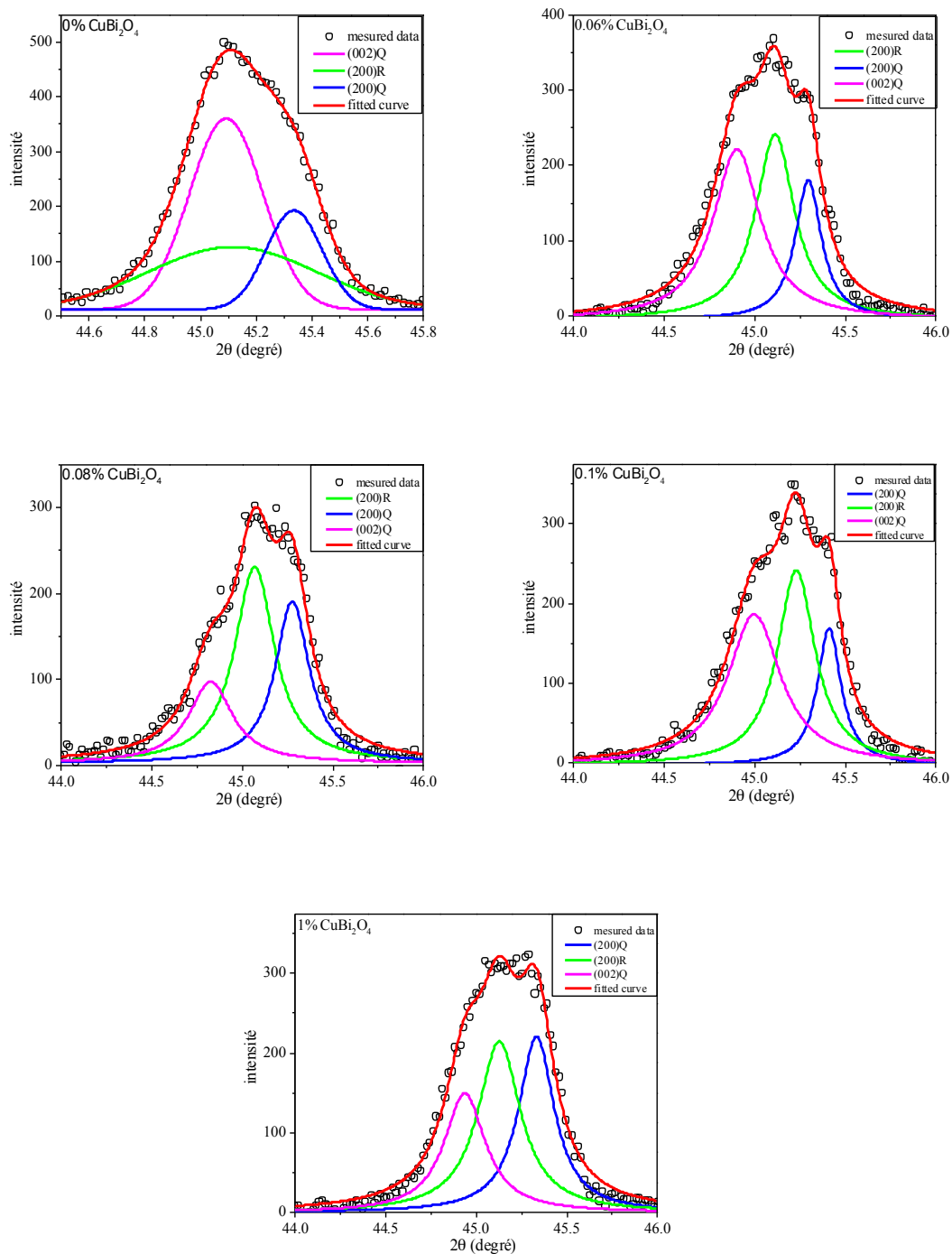
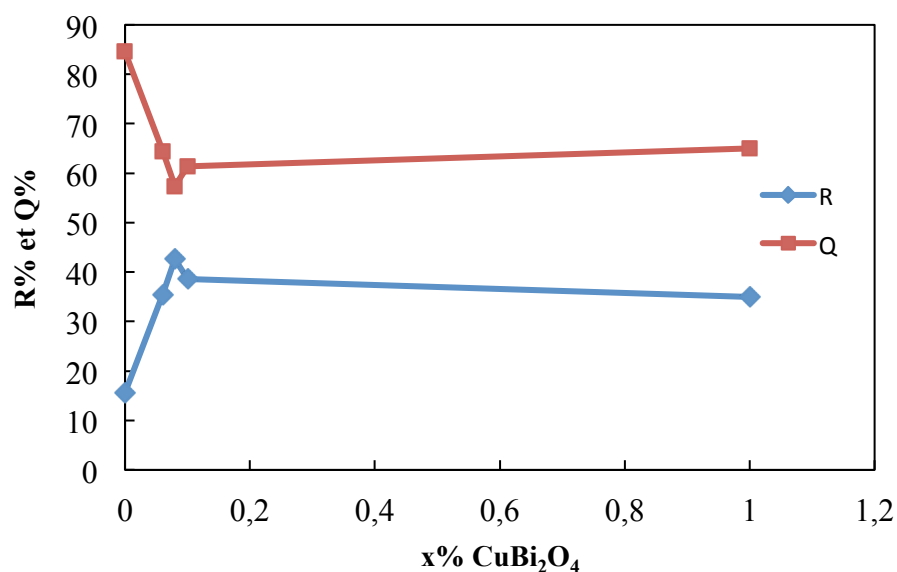


Figure. V. 2: Deconvolution des pics à 45°

La figure. V. 3 montre la variation des taux des phases rhomboédrique et quadratique avec la teneur en $CuBi_2O_4$. Toutes les compositions étudiées sont composées d'un mélange biphasique (quadratique, rhomboédrique). Le pourcentage de la phase rhomboédrique augmente et passe par un maximum à 0.08 $CuBi_2O_4$ puis diminue quand x augmente.



Figur.V.3 : Evolution de taux des phases rhomboédrique (R%) et quadratique (Q%) en fonction de la teneur en CuBi₂O₄

Lorsqu'un dopant accepteur comme Cu²⁺ remplace un ion de valence supérieure (Ti⁴⁺/Zr⁴⁺) des lacunes d'oxygène sont créés pour assurer l'électroneutralité de la phase pérovskite, ces défauts vont diminuer les distances A-O et O-O en contractant la maille, ce phénomène se traduit par l'augmentation de taux de la phase rhomboédrique [9].

La diminution de taux de la phase rhomboédrique est probablement due à la diminution de lacunes d'oxygènes suite à la création de lacunes cationiques induites par la substitution de Ba²⁺ par Bi³⁺.

Les paramètres de la mailles ont été affinés par la méthode rietveld utilisant le logiciel X'pert high score plus, dans les groupes d'espace P4mm + R3m

La figure .V.4 représente la différence entre les profils des diffractogrammes enregistré et calculé pour la composition BCTZ-0.06CuBi₂O₄, Les résultats d'affinement des autres compositions sont représentés en annexe.II.

les facteurs de reliabilité de profil obtenus à l'issue de cet affinement témoignent d'un bon ajustement entre le diagramme calculé et le diagramme expérimentale (Rwp<15%).

Les résultats de cet affinement sont résumés dans le tableau.V.1.

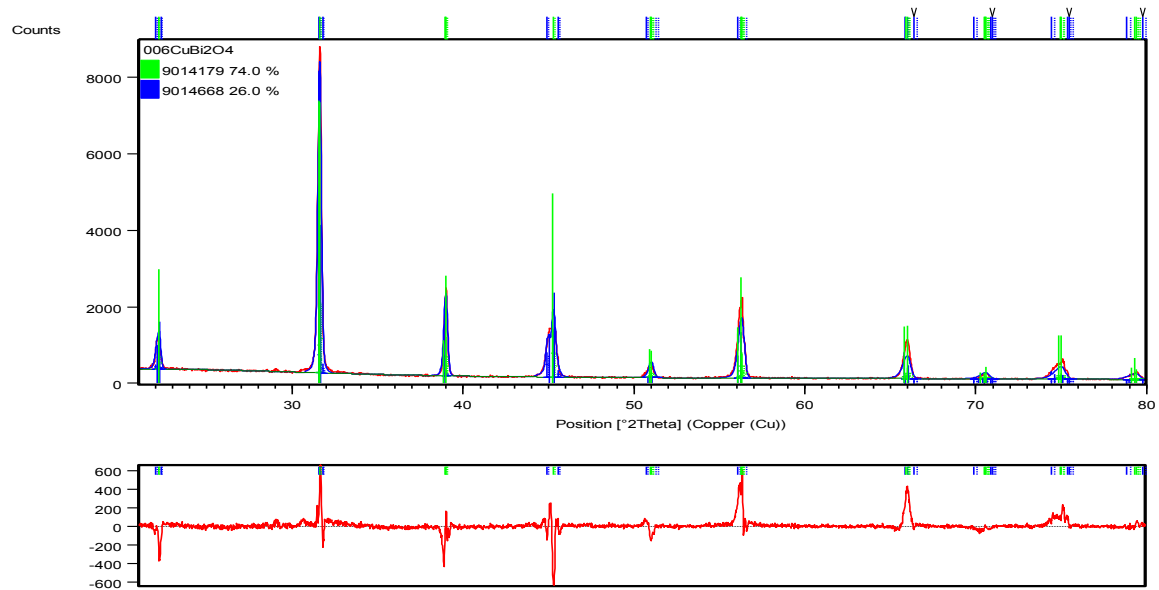


Figure.V.4: Diagramme observé, calculé et leur différence, issus d'un affinement par la méthode Rietveld pour BCTZ-0.06CuBi₂O₄

Tableau.V.1 : Les paramètres de maille et le volume de la maille calculés à partir de l'affinement rietveld des céramiques BCTZ-x%CuBi₂O₄

x (%)	Symétrie	%phase	Paramètres de maille(Å)	Volume de maille (Å ³)	R _{wp}	R _p	χ
0	P4mm	84.7	a=b=3.9973 c=4.02333	64.36447	19.41	14.75	2.82
	R3m	15.5	a=b=5.6692 c=6.94348	193.2641			
0.06	P4mm	74	a=b=3.98006 c=4.0341	63.90384	12.55	8.94	4.85
	R3m	26	a=b=5.67421 c=6.923324	193.3202			
0.08	P4mm	67.1	a=b=3.99176 c=4.03637	64.31597	11.85	8.68	4.51
	R3m	32.9	a=b=5.67056 c=6.93102	193.6916			
0.1	P4mm	60.5	a=b=3.99264 c=4.03571	64.3338	12.79	9.22	5.16
	R3m	39.5	a=b=5.67521 c=6.93102	193.3269			
1	P4mm	67.7	a=b=3.99118 c=4.03914	64.34135	11.56	8.58	4.17
	R3m	32.3	a=b=5.66256 c=6.98752	194.0349			

La Figure.V.5, montre une augmentation du paramètre c lorsque le taux d'ajout augmente avec une diminution du paramètre a pour x=0.06 suivi d'une augmentation au-delà de cette composition.

A partir de x = 0,1, on observe une stabilisation de l'évolution des paramètres de maille qui confirme la limite de solution solide pour x >0,1

L'évolution du volume de la maille en fonction du taux de CuBi₂O₄ pour les compositions BCTZ-x%CuBi₂O₄ est présentée dans la Figure.V.6, elle montre une diminution du volume à x = 0,06% suivit d'une augmentation qui confirme que le cuivre est présent dans la structure. Cette augmentation est cohérente avec la différence de rayon ionique entre le Ti⁴⁺ (r=0,65 Å) et le Cu²⁺ (r=0,73 Å). Ce qui confirme les résultats trouvés par diffraction des rayons X.

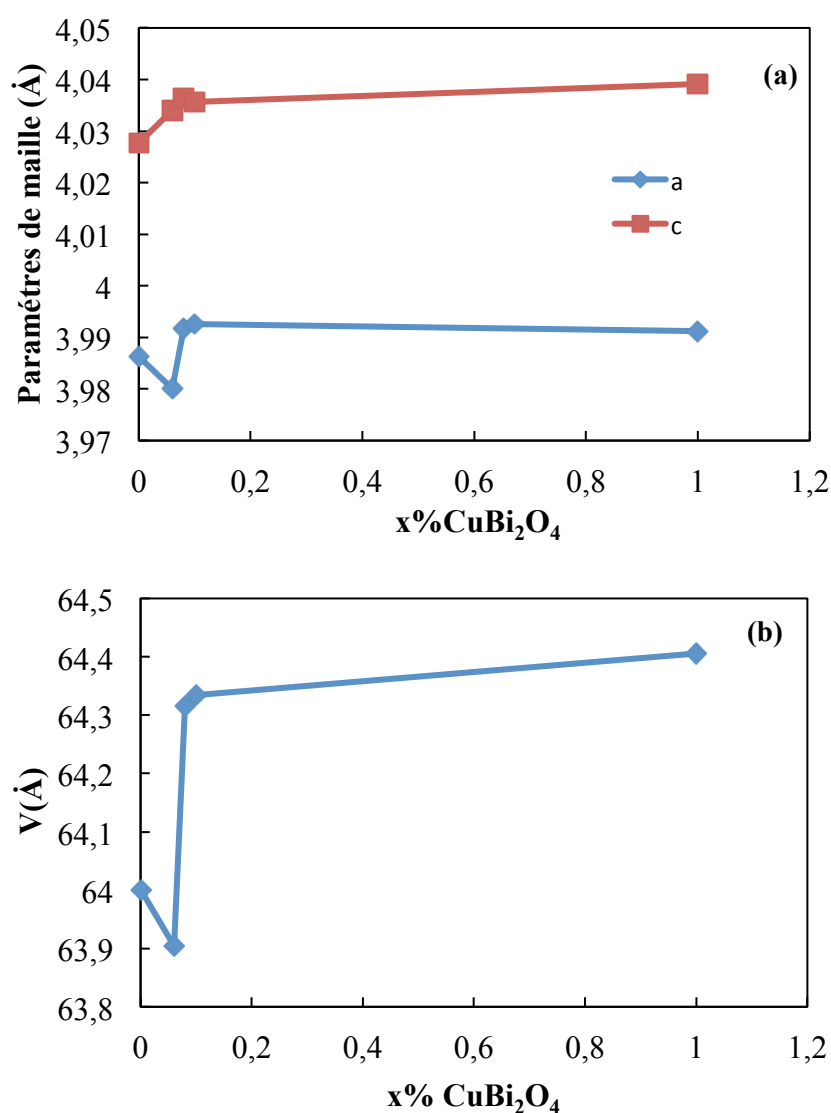


Figure.V.5 : Evolution des paramètres de la maille (a) et de volume de la maille(b) en fonction du taux de CuBi₂O₄

V.2. Influence de l'addition de CuBi₂O₄ sur la densité des céramiques

La figure.V.6, montre l'évolution de la densité des céramiques en fonction de la composition.

Les densité relatives exèdent 93% pour toutes les compositions, et atteint un maximum de 94.9% de la densité théorique (5.69g/cm³) pour x=0.08 , au delà de cette composition, la densité mesurée diminue.

Cette évolution traduit probablement la formation de phase liquide à basse température (T_{fusion} de CuBi₂O₄ égale à 800°C [10]) qui favorise la densification lorsque sa proportion est modérée. Pour des teneurs en CuBi₂O₄ plus importantes, la quantité de phase liquide devient également importante, ce qui conduit à l'apparition d'une porosité secondaire qui fait diminuer la densité des comprimés [11,12].

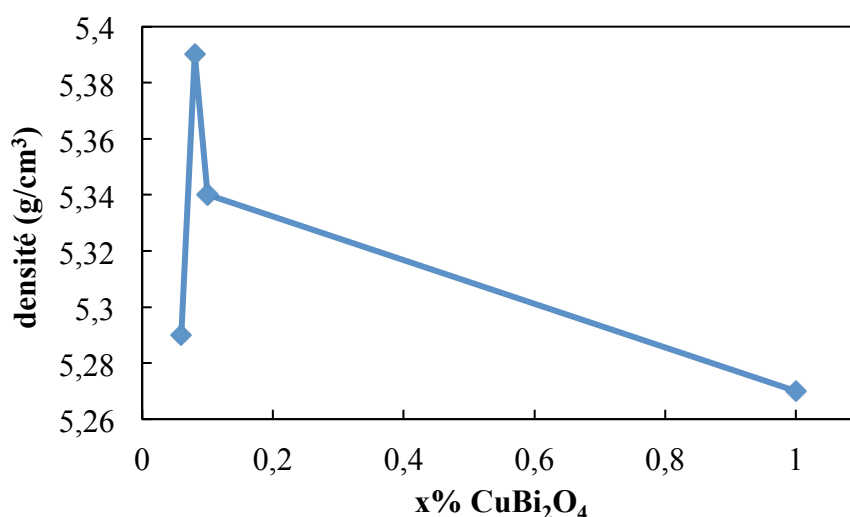


Figure. V.6 : Variation de la densité des céramiques BCTZ-x%CuBi₂O₄

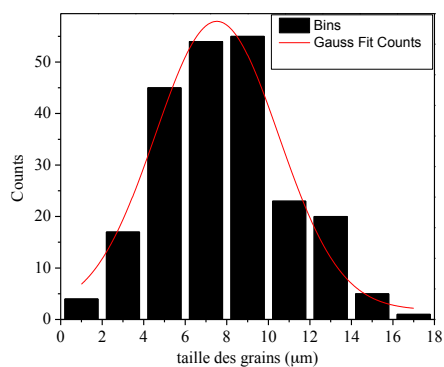
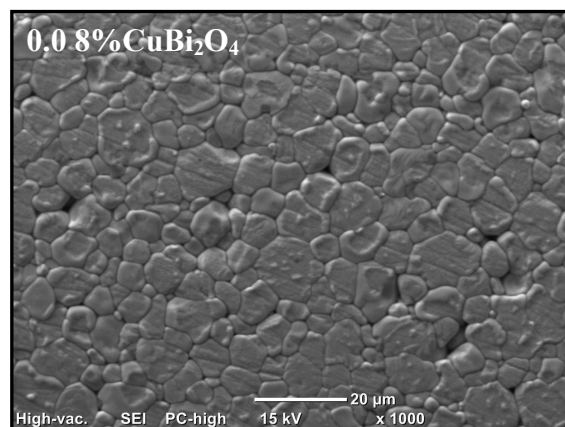
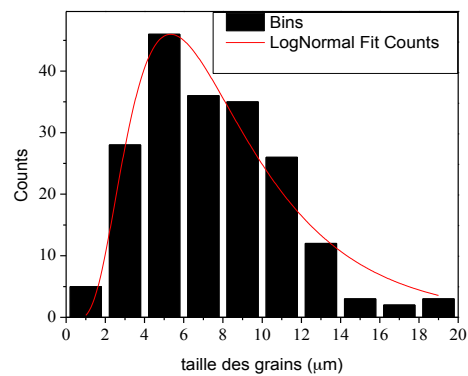
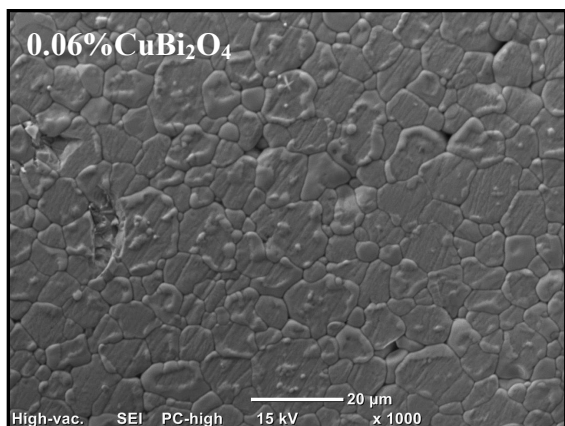
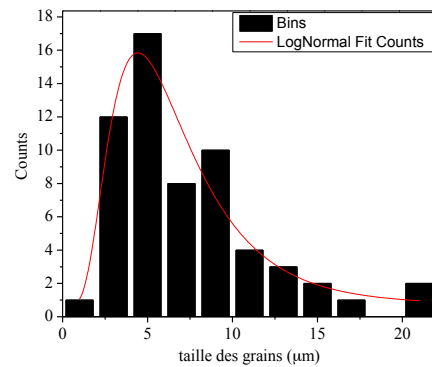
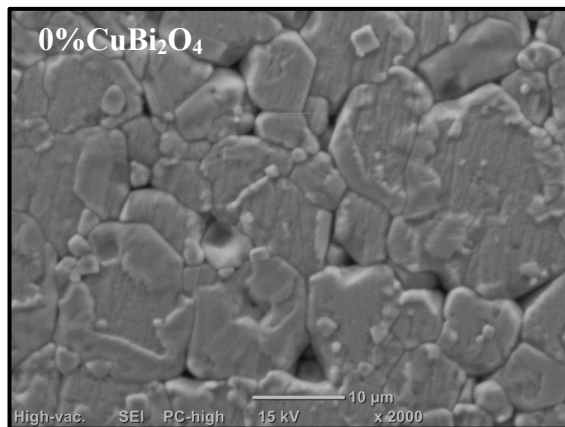
V.3. Microscopie électronique à balayage

Les microstructures ainsi que la distribution granulométrique des céramiques BCTZ-x% CuBi₂O₄ sont représentées sur la figure.V.7. On remarque clairement que toutes les compositions présentent des distributions assez larges, allant de 1µm à 20 µm pour la composition pur et celle à x= 0.06%. A partir de x=0.08 les distributions granulométriques deviennent de plus en plus resserrés, et homogènes en forme et en taille.

L'accroissement du taux de CuBi₂O₄ (pour x compris entre 0.06 et et 0.08%) s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains en accord avec l'augmentation de la densité des céramiques. Au-delà de cette composition (x=0.08) la taille des grains diminue.

La température de frittage est réduite de 1400°C (BCTZ pur) à 1200°C pour les compositions en présence d'ajout, ce qui est due à la formation de phase liquide et à la création de lacunes d'oxygène qui accélèrent le transport de masse [13,14].

Pour $x > 0.1\%$ la taille des grains diminue, ce qui est due à l'excès de phase liquide qui ségrège aux joint de grain et limite la croissance des grains lors de frittage [15, 16].



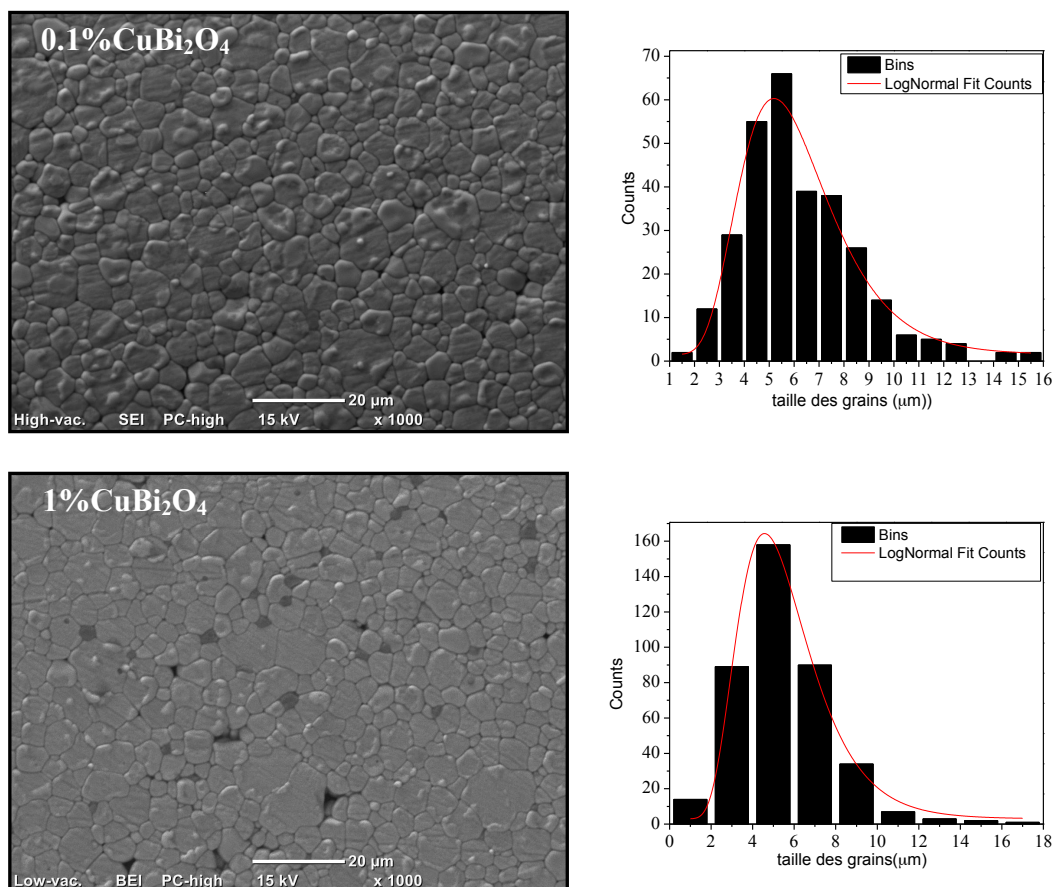


Figure.V.7 : Images MEB et distribution des taille des particules des céramiques BCTZ- $x\%$ CuBi₂O₄

V.4. Mesures diélectriques

L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques des céramiques BCZT- $x\%$ CuBi₂O₄ en fonction de la température, à différentes fréquences (1, 10 et 100 kHz) est représentée sur la figure.V.8.

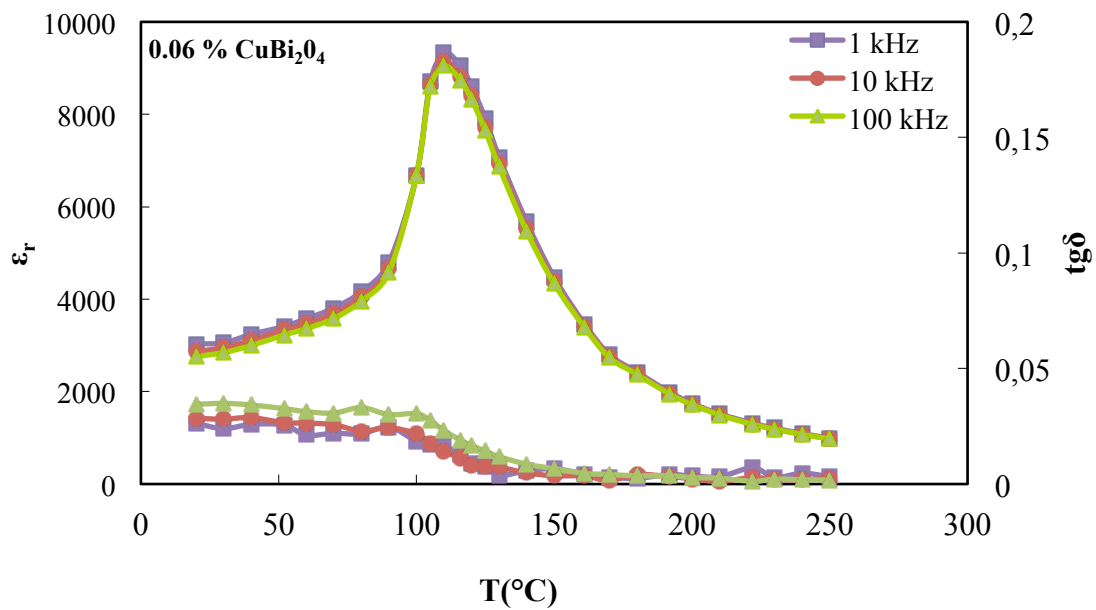
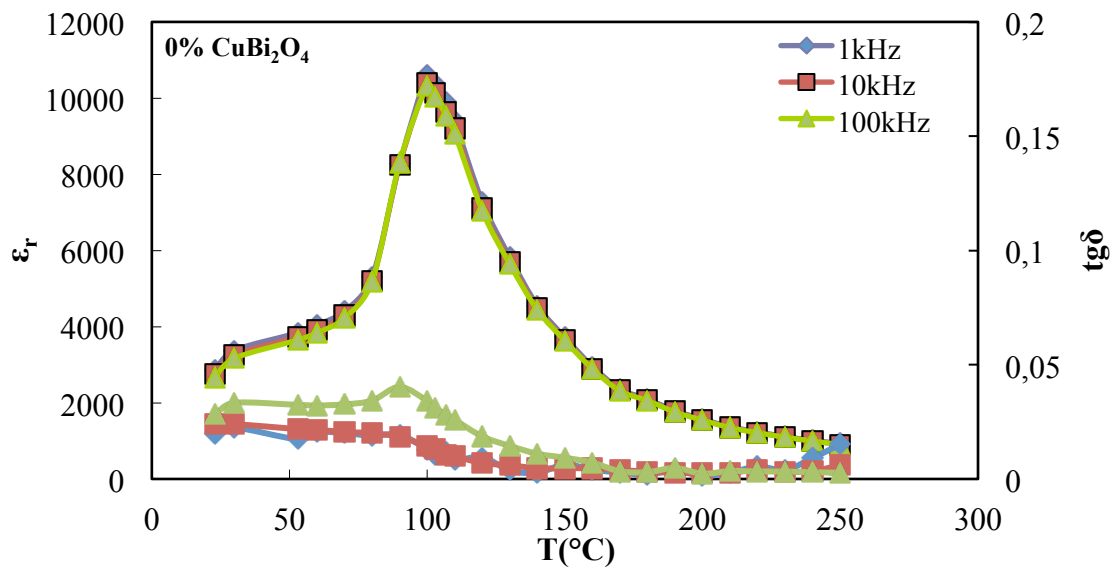
L'ajout de CuBi₂O₄ augmente la température de transition ferroélectrique-paraélectrique (T_c) de BCZT- $x\%$ CuBi₂O₄. Ce qui est dû à la présence de l'ion Bi³⁺ et au remplacement d'une partie de Zr par le cuivre Cu²⁺ [17].

On remarque que la permittivité à température ambiante de ces céramiques évolue en fonction de l'ajout de CuBi₂O₄ dans le même sens que la densité relative des céramiques. Ainsi, elle augmente pour $x=0.08\%$, ensuite, elle diminue. Cette évolution met clairement en évidence l'effet de la densification sur les valeurs de la permittivité relative.

La composition $x=0.08\%$ CuBi₂O₄ présente la meilleures réponse diélectrique $\epsilon_{rmax}=10566.41$, ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la bonne densification et

par la présence de plusieurs directions de polarisation relative à l'existence d'un mélange de phases (rhomboédrique et quadratique) [18,19].

Les courbes des tangentes des pertes ($\text{tg}\delta$) augmentent légèrement en fonction des ajouts en CuBi₂O₄. Sa valeur passe, ainsi, de 0.0225 pour la phase pur à 0.0306 pour la céramique contenant 0.08% en CuBi₂O₄. Cette légère augmentation est attribuée à la création de lacunes d'oxygènes après la substitution de Ti⁴⁺ par Cu²⁺ qui font augmenter la conductivité et par conséquent le courant de pertes [20,21].



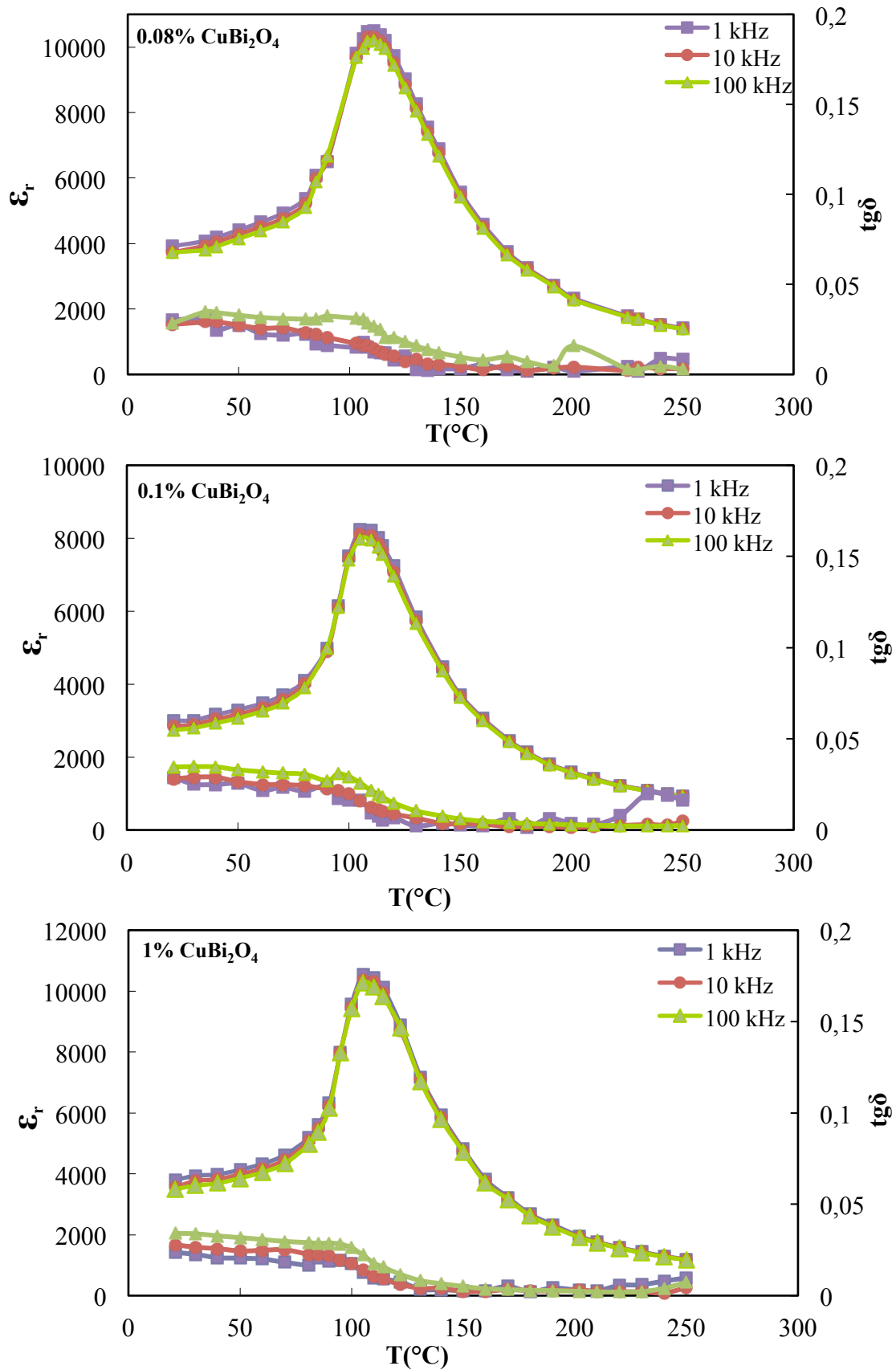


Figure.V.8 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition $BCTZ-x\% CuBi_2O_4$ à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz)

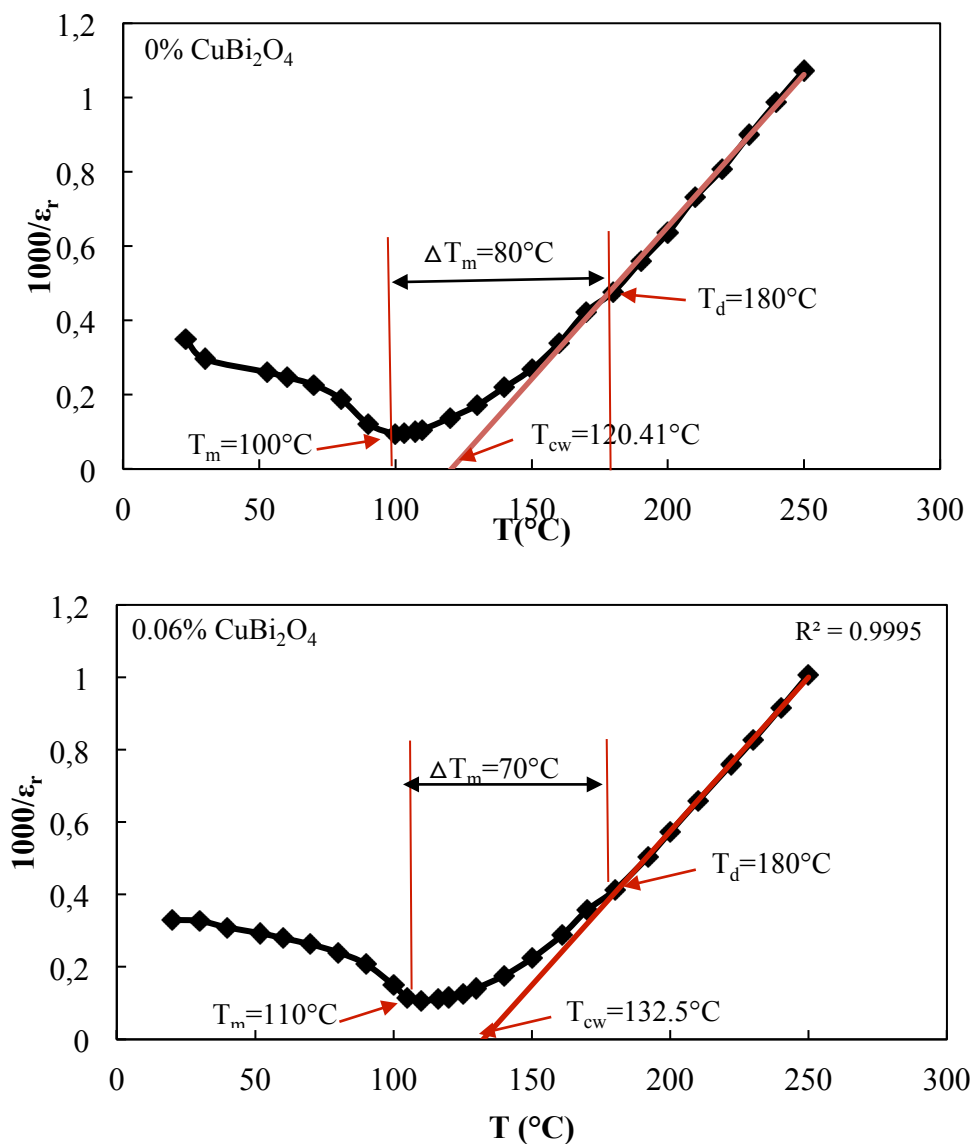
La figure .V.9 présente les courbes de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température à 1 kHz pour BCZT-x% CuBi₂O₄.

D'après ces courbes, l'évolution de l'inverse de la constante diélectrique présente une déviation à la loi de Curie-Weiss ce qui confirme le comportement relaxeur dans BCZT-x% CuBi₂O₄. Le degré de déviation à la loi de Curie –Weiss est estimé par l'équation :

$$\Delta T_m = T_m - T_d$$

T_m : la température au maximum de la permittivité (ϵ_{\max}).

T_d : désigne la température pour laquelle la constante diélectrique commence à obéir à la loi de Curie-Weiss.



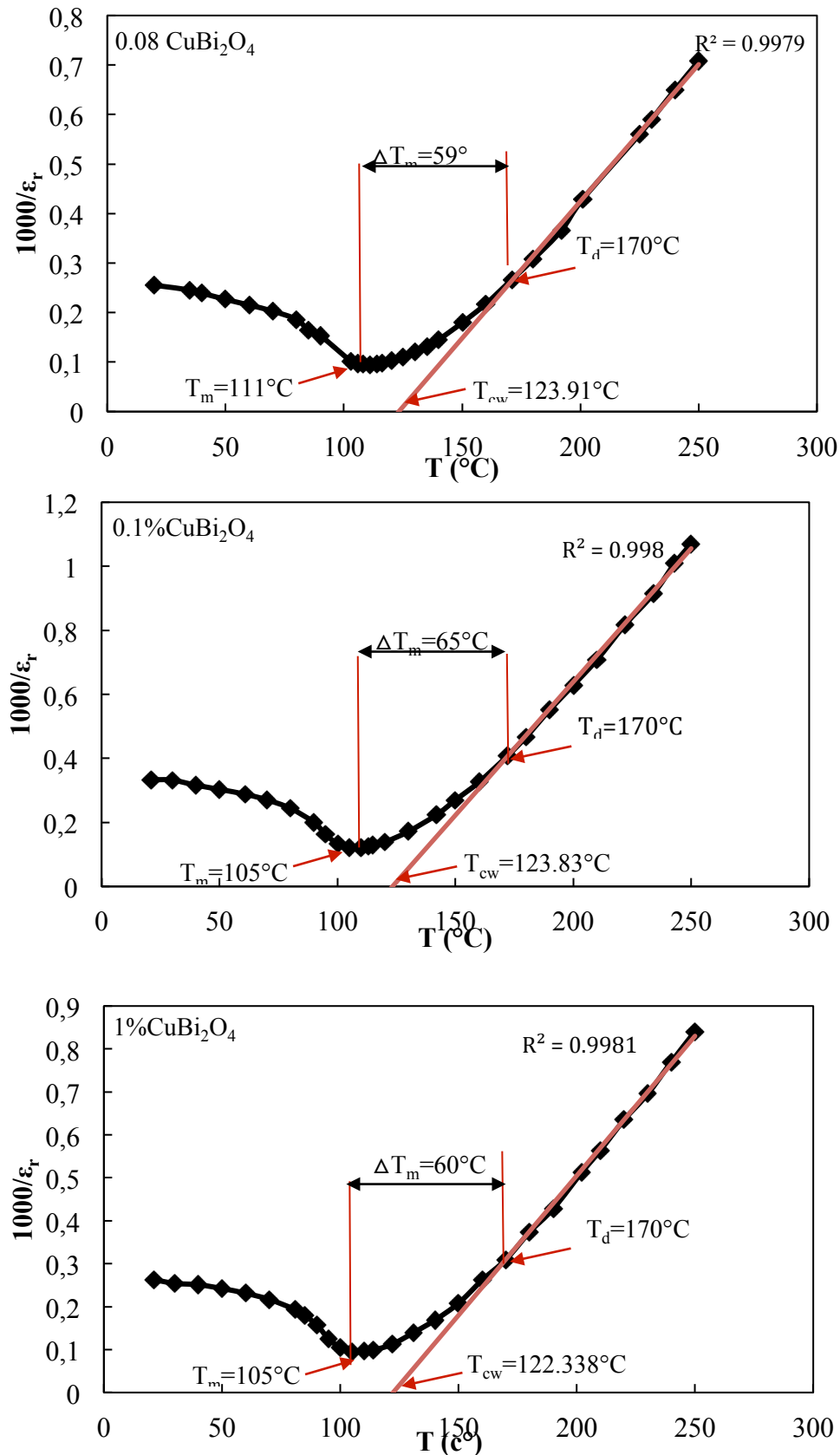


Figure .V. 9 : Inverse de la permittivité relative en fonction de la température de la composition BCTZ x% CuBi₂O₄ frittée à 1180 $^{\circ}\text{C}$

Dans le but d'estimer quantitativement la transition de phase diffuse, nous avons utilisé la relation de K. Uchino et al [22], reliant ϵ_r et T pour des températures supérieures à T_m .

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (IV. 3)$$

$$1 \leq \gamma \leq 2$$

C : la constante de Curie-Weiss.

γ : Le coefficient de diffusion, il donne des informations sur la nature de transition de phase de matériau étudié.

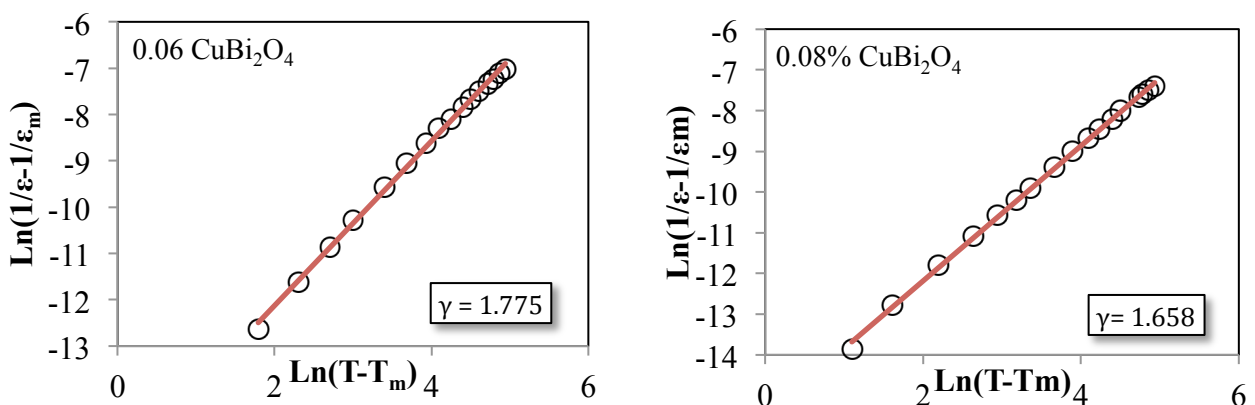
Pour $\gamma = 1$ on obtient la loi de Curie Weiss normale (Transition de phase de 1^{er} ordre pour un ferroélectrique classique).

$\gamma = 2$ décrit une transition de phase diffuse (Transition de phase de 2^{ème} ordre pour un Ferroélectrique relaxeur).

Les courbes $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ à 1kHz sont représentées sur la figure.V.10.

Une variation linéaire est obtenue pour toutes les compositions, les pentes des courbes d'ajustements nous ont permis de calculer les valeurs de γ , le paramètre γ augmente avec l'addition du CuBi₂O₄. Ce résultat montre que les compositions en présence d'ajout présentent plus de caractère relaxeur que la composition pur. Ce comportement est expliqué par la distribution aléatoire des cations dans les sites A et B [23].

Les résultats de l'ajustement par la loi de curie Weiss sont regroupés dans le Tableau IV.2.



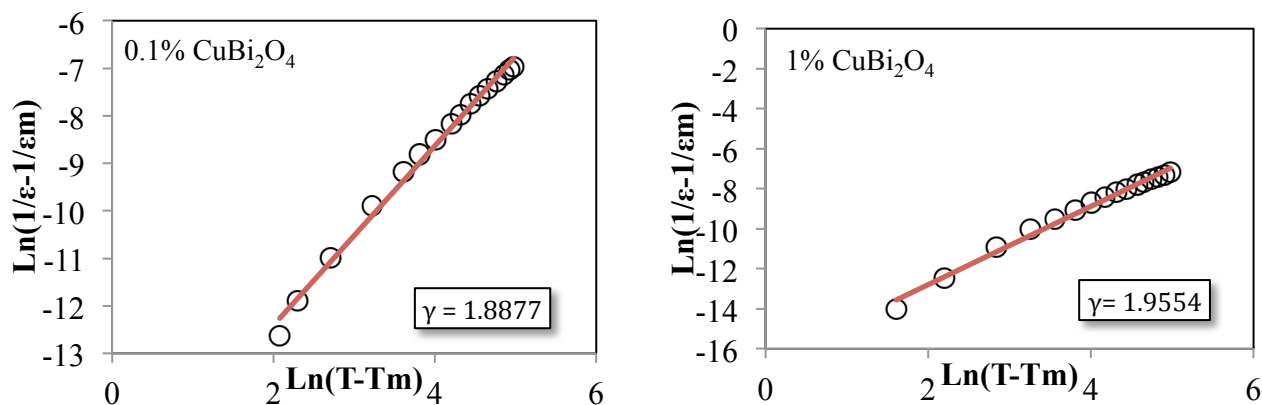


Figure. 10 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BCTZ-x% CuBi₂O₄.

Tableau.V.2 : Température de curie weiss (T_{cw}), température de déviation à la loi de curie Weiss(T_d), l'écart à la loi de curie Weiss, degré de diffusivité(γ)

X%	T _{cw} (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)	Δ T _m (°C)	γ
0	120.41	100	180	80	1.587
0.06	132.5	110	180	70	1.77
0.08	123.9	111	170	59	1.66
0.1	123.8	105	170	65	1.88
1	122.34	105	170	60	1.95

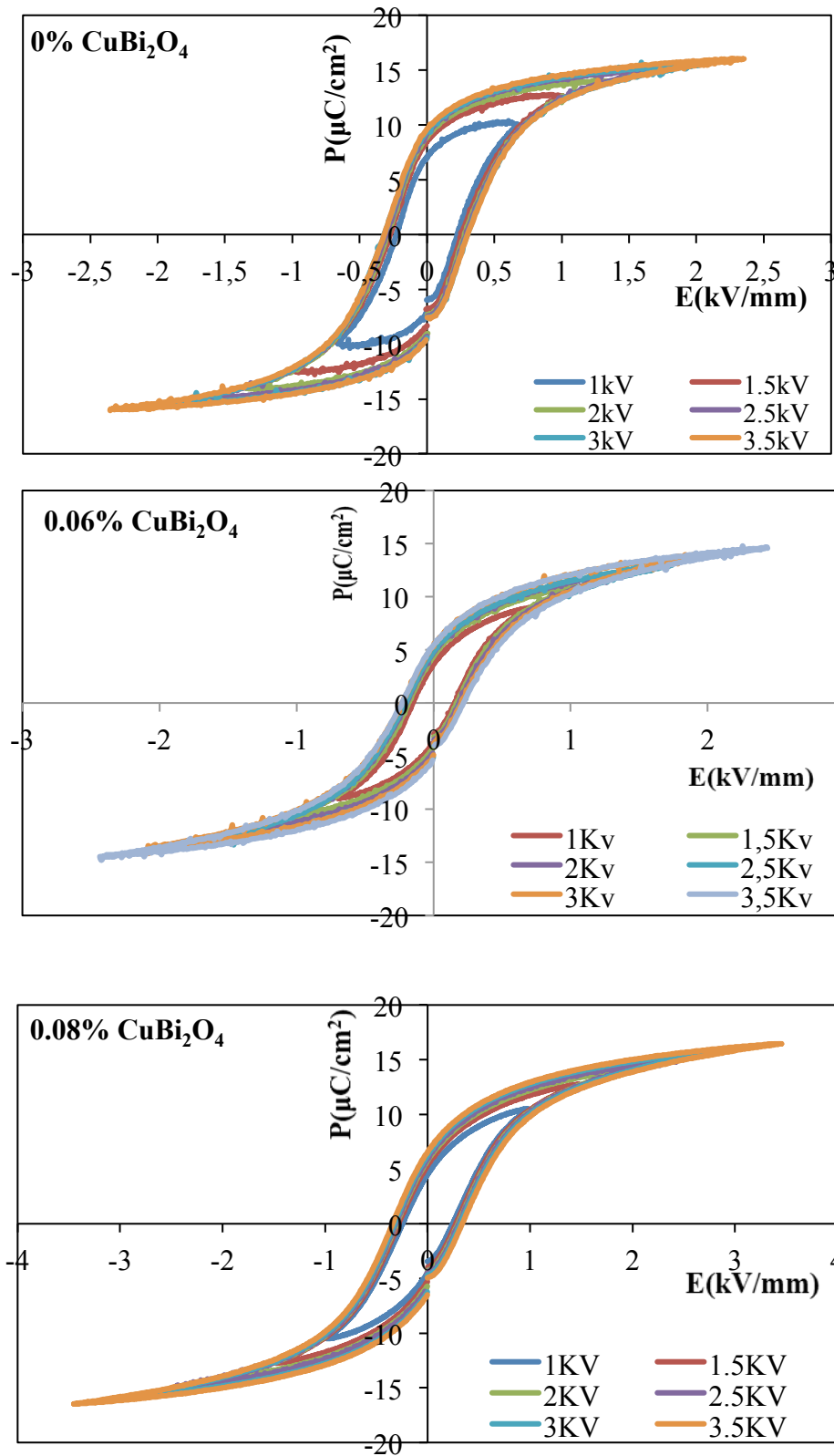
V.5. Cycles d'hystérésis

Les figures.V.11, montrent les cycles d'hystérésis réalisés à l'ambiante pour les céramiques BCTZ-x%CuBi₂O₄ (x=0, 0.06, 0.08, 0.1, et 1%).

Pour toutes les compositions, on observe des cycles symétriques et saturés qui deviennent plus larges en augmentant la tension appliquée. La polarisation de saturation, mais aussi la polarisation rémanente, dépendent dans ce système de la tension appliquée.

A l'exception de la composition 0.06 qui se singularise par des valeurs de E_c , P_r et P_s particulièrement basses, les évolutions à expliquer par la substitution de (Ba²⁺/Ca²⁺) par Bi³⁺ qui joue le rôle d'un dopant donneur qui adoucit le matériau.

La composition 0.08% montre un bon comportement de polarisation avec une polarisation rémanente de $4.67 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et une polarisation maximale $P_s=10.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ce qui est dû à la bonne densification, et à l'existence de plusieurs directions de polarisation.



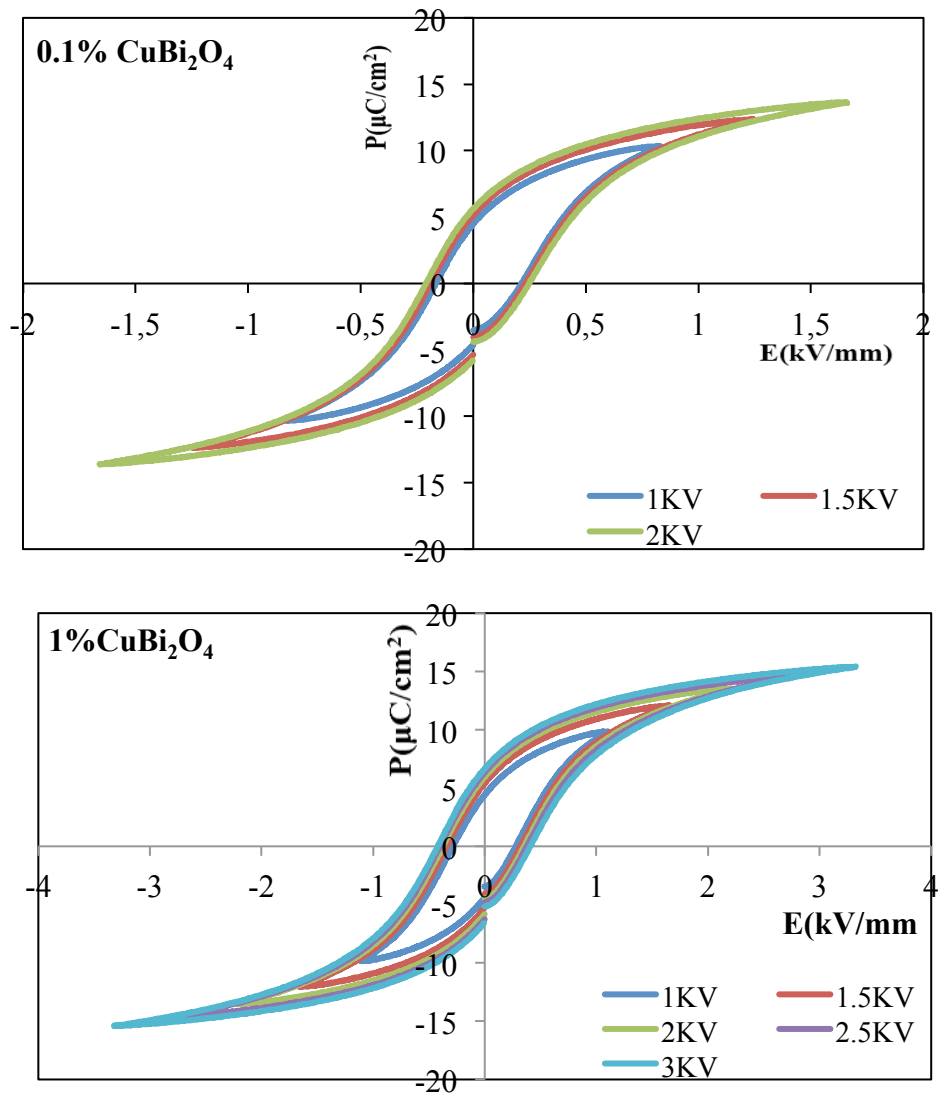


Figure.V.11 : Cycles d'hystérésis mesuré pour BCTZ-x%CuBi₂O₄

Tableau. V.3: Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de pourcentage en CuBi₂O₄

x% CuBi ₂ O ₄	P _r (μC/cm ²)	P _s (μC/cm ²)	E _c (kV/mm)
0	7.2	10.1	0.22
0.06	3.75	8.98	0.157
0.08	4.51	10.5	0.245
0.1	4.47	10.23	0.215
1	4.42	9.82	0.286

A partir de la composition 0.08%, on remarque une augmentation du champ coercitif, ce qui est dû à la substitution de site (Ti^{4+}/Zr^{4+}) par l'ion Cu^{2+} , qui conduit à la création de lacunes d'oxygène mobiles pour conserver l'électroneutralité [24].

Ces lacunes sont responsables de la stabilisation des mouvements des murs de domaines rendant plus difficile l'inversion de la polarisation et favorisant la stabilité des domaines créés lors de la polarisation.

Les dopants accepteurs comme le cuivre sont connus pour augmenter les valeurs des champs coercitifs et stabiliser la distribution en domaines au sein du matériau. L'explication la plus commune serait liée à l'existence de lacunes d'oxygène mobiles sous sollicitations qui viennent bloquer les mouvements des murs de domaines, rendant plus difficile l'inversion de la polarisation et favorisant la stabilité des domaines créés lors de la polarisation [25, 26].

Ceci confirme donc le rôle d'accepteur de Cu^{2+} , qui, en occupant le site B de BCTZ le rend dure.

V.6. Mesures de constantes piézoélectriques

V.6.1. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{33}

L'évolution de la constante de charge piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition en $CuBi_2O_4$ est illustrée sur la figure.V.12.

Le coefficient prend une valeur maximale pour la composition $x=0.08$ de la zone morphotropique, ce qui est due à la facilité de mouvement des parois de domaines en raison de coexistence de deux phases (rhomboédrique et quadratique), puis diminue quand x augmente

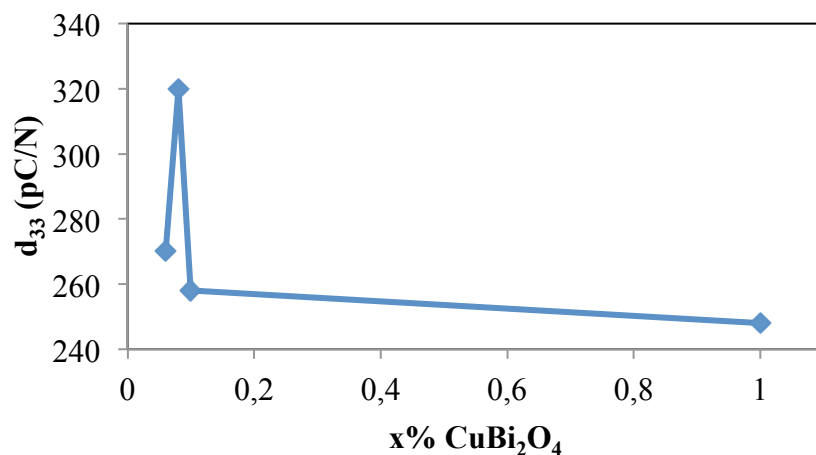


Figure.V.12 : Variation de la constante de charge d_{33} en fonction de la composition

V.6.2. Le facteur de couplage électromécanique planaire k_p

La variation de facteur de couplage électromécanique k_p en fonction de la composition est illustrée dans la figure.V.13

On constate une augmentation de facteur de couplage pour les compositions supérieures à 0.06%, et prend des valeurs élevées pour $x= 0.08$ et 0.1% , puis diminue .

L'augmentation de K_p est expliqué par l'augmentation de degré d'alignement des domaines dans la région proche de la phase morphotropique pendant la polarisation .

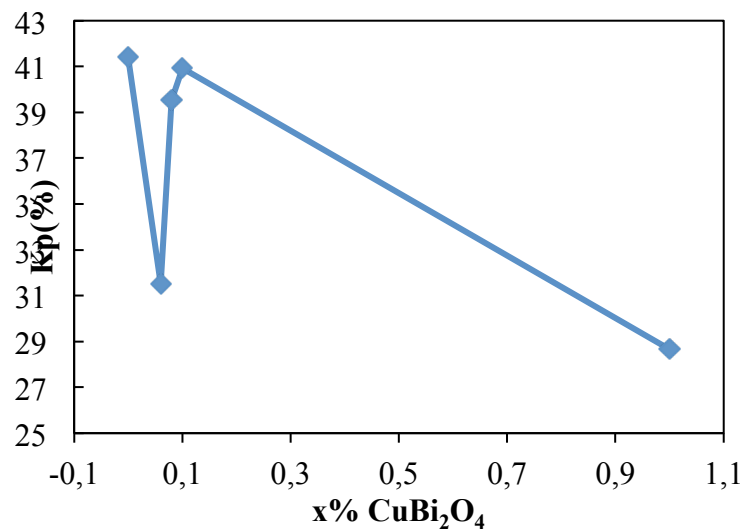


Figure V.13 : Variation du facteur de couplage k_p en fonction de la composition $x\%$ CuBi₂O₄

V.6.3. Le facteur de qualité mécanique Q_m

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition est illustrée sur la figure V.14. On constate que ce facteur évolue de façon inverse à k_p .

La diminution de coefficient Q_m pour 0.08 et 0.1% est due à la bonne densification et au grossissement des grains.

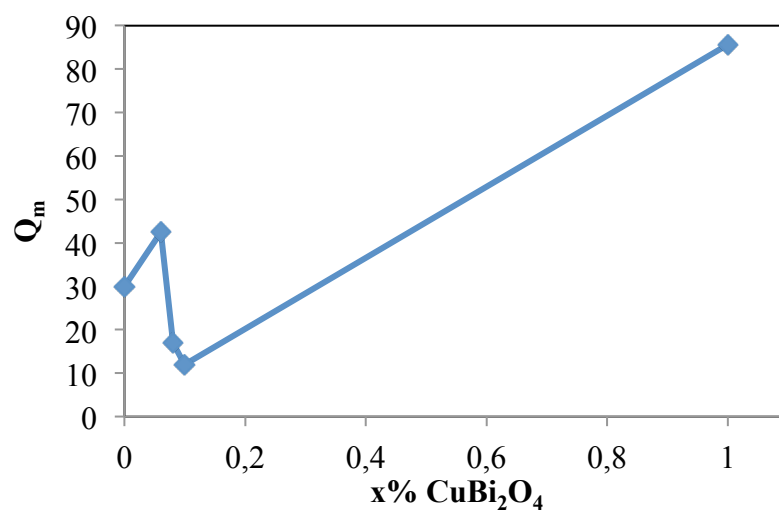


Figure IV.14 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition (% CuBi₂O₄)

Références :

- [1]. Shannon RD, Prewitt CT Acta Cryst B 25(1969) 925.
- [2]. Tao Chen, Ting Zhang, Guangchang Wang, Jifang Zhou ,Jianwei Zhang , Yuhong Liu, J Mater Sci 47(2012) 4612–4619
- [3]. Huajun Suna,n, YongZhanga, XiaofangLiub, YiLiua, WenChena, Ceramics Internationa; 141(2015)555–565
- [4]. Dang Anh Tuan¹, VoThanh Tung, Truong Van Chuong, Nguyen Trong Tinh, Nguyen Thi Mai Huong, Structure, microstructure and dielectric properties of lead-free BCT-xBZT ceramics near the morphotropic phase boundary, Indian Journal of Pure and Applied Physics .53,(2015) 409-415.
- [5]. Astri Bjørnetun Haugen, Jennifer S. Forrester, Dragan Damjanovic, Binzhi Li, Keith J. Bowman et al., Structure and phase transitions in 0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃)- 0.5(BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃) from –100°C to 150°C, J. Appl. Phys. 113 (2013) 014103
- [6]. Chandan Bhardwaj and Davinder Kaur, Compositional Dependence of Structural and Dielectric Properties of Lead FreeBa(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Electroceramics, Journal of Basic and Applied Engineering Research, Volume 2, Number 15; April-June, 2015 pp. 1266-1271
- [7]. Zhihao Zhao, Xiaolei Li , Huiming Ji, Yejing Dai, Ting Li, Microstructure and electrical properties in Zn-doped Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.1}O₃ piezoelectric ceramics, Journal of Alloys and Compounds 637 (2015) 291–296
- [8].Sang-Hoon Shin, Jong-DaeHan, JuhyunYoo, Piezoelectric and dielectric properties of B₂O₃-added (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.915}Zr_{0.085})O₃ ceramics sintered at low temperature, Materials Letters154(2015)120–123
- [9]. Depero, L.E., Sangaletti, L., Parmigiani, F. Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family. In Proceedings of the Symposium of Material Research Society, Boston-USA, December 2-5 1996. Pittsburgh : Material Research Society, 1997. vol. 453, p 461-466.
- [10]. T. Hasegawa, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 9B (2006) 7360-7364.
- [11]. Yin-Lai Chai, Yee-Shin Chang, Yu-Jen Hsiao, Yu-Chan Lian, Effects of borosilicate glass addition on the structure and dielectric properties of ZnTiO₃ ceramics, Materials Research Bulletin. 43 (2008) 257–263

- [12]. Cheng-Liang Huang, Kuo-Hau Chianga, Chi-Yuen Huangb, Microwave dielectric properties and microstructures of MgTa₂O₆ ceramics with CuO addition, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 373–377
- [13]. K Ahadi, A. Nemati, SM.Mahdavi. *Matter Lett.* 83 (2012)124-6
- [14]. C.-S. Chou, C.-L.Liu,C.-M.Hsiung,R.-Y.Yang, Preparation and characterization of the lead-free piezoelectric ceramic of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ doped with CuO, *Power Technol.*210 (2011) 212–219.
- [15]. C.L. Huang, M.H. Weng, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1881
- [16]. Ming-Hong Lin, Jung-Fang Chou, and Hong-Yang Lu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9] (2000) 2155–62
- [17]. Cheng-Fu Yang, Chien-Jung Huang, Chien-Chen Diao, Ho-Hua Chung, Ping-Shou Cheng, and Cheng-Yuan Kung, Effect of Excess Bi₂O₃ on the Sintering and Dielectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Ceramics
- [18]. B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré. Thèse de doctorat, INSA Lyon (1999).
- [19]. A. Tawfik, M. Barket, Counter current compensation of double doped Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ piezoelectric ceramics, *Inter ceram*, Vol. 40 N°. 4 (1991) 231.
- [20]. G. Subramanyam, M. W. Cole, N. X. Sun, T. S. Kalkur, N. M. Sbrockey, G. S. Tompa, X. M. Guo, C. L. Chen, S. P. Alpay, G. A. Rossetti Jr, K. Dayal, L. Q. Chen, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 191301.
- [21]. Y. Lin, D. Y. Feng, M. Gao, Y. D. Ji, L. B. Jin, G. Yao, F. Y. Liao, Y. Zhang, and C. L. Chen, *J. Mater. Chem. C* 3, 3438 (2015).
- [22]. K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectr. Lett. Sect.*44, 55 (1982)
- [23]. A. R. Akbarzadeh, S. Prosandeev, E. J. Walter, A. Al-Barakaty and L. Bellaiche, *PRL* 108, 257601 (2012)
- [24]. R. Saravanan, D. Rajesh, S. V. Rajasekaran, R. Peurmal, M. Chitra, and R. Jayavel, Effects of Copper Oxide Doping on the Properties of Sodium Potassium Niobate (Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃ Piezoelectric Single Crystals Grown by Flux Method, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, Vol. 2, No. 4, July 2012
- [25]. H.Thomann, W. Wersing, W. Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters. *Ferroelectrics*, 40(1982)189-202.
- [26]. K.H. HÄRDTL, Electrical and mechanical losses in ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, vol. 8, n°4(1982)121-127.

Chapitre VI

*Etude de système
NBTS- $\chi\%$ CuO*

VI. 1. Synthèse des poudres et élaboration des céramiques

La synthèse des poudres $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + 0.3.\%\text{Sm}_2\text{O}_3$ (NBTS), a été effectuée par réaction à l'état solide utilisant les produits suivants: Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , BaCO_3 , TiO_2 , et Sm_2O_3 .

Les caractéristiques de ces produits sont rassemblées dans le Tableau suivant :

Tableau.VI.1: Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres NBTSx%CuO

Produit	Marque	pureté
BaCO_3	Biochem	>99%
Na_2CO_3	Prolabo	>99%
TiO_2	Riedel-de haen	>99%
Sm_2O_3	Sigma-Aldrich	>99%
Bi_2O_3	Merck	>99%

Les carbonates et les oxydes de départ ont été d'abord pesés dans les proportions stoechiométriques afin d'obtenir la composition désirée, ils sont ensuite mélangées et broyées par attrition pendant deux heures en présence d'éthanol et des billes de zircone, puis séché à 120°C.

La poudre obtenue après séchage est calcinée à 850°C /2heures pour former la composition cristallisée.

Après calcination la vérification de la phase est réalisée par diffraction des rayons X sur poudre.

Afin d'éliminer les gros agglomérats, la chamotte est broyée dans un mortier en agate, puis rebroyée de nouveau par attrition pendant 2 heures dans les mêmes conditions que le premier broyage par attrition.

Les compositions NBTS-x% CuO (x=0, 0.25, 0.5% en poids) sont obtenues par mélange des différentes proportions dans un mortier en agate pendant 30 mn. Les poudres sont ensuite mélangées à un liant organique (PVA, 5% en volume) pour favoriser le tenue mécanique à cru des échantillons compactés. Après séchage à 120°C dans l'étuve pour éliminer l'eau, la poudre est compactée par pressage uniaxial sous une force de 100 MPa sous forme de disques de 13 mm de diamètre et 1mm d'épaisseur.

Les céramique sont ensuite frittées sous air à 950°C (compositions avec ajout de CuO), et 1150°C (NBTS pure) pendant 2 heures, avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn

Les étapes de synthèse sont décrites de façon détaillée au chapitre II.

VI. 2. Diffraction des rayons X

La figure.VI.1(a), montre les diffractogrammes de rayons X des compositions NBTS- x % CuO (avec x = 0, 0,25 et 0,5). Pour toutes les compositions, on observe la formation de phases pures et bien cristallisées de structure pérovskite sans aucune phase secondaire, ce qui implique que les ions Sm^{3+} et Cu^{+2} ont complètement diffusés dans le réseau de la céramique NBT-BT pour former une solution solide.

Les diagrammes élargis des céramiques NBTS + x% CuO dans l'intervalle de 2θ de 39° à 40° et de 45.6° à 46.8° sont représentés sur la figure.VI.1(b), la deconvolution des pics a été effectuée avec une fonction gaussienne utilisant le logiciel pikfit.

La structure rhomboédrique est caractérisée par le doublet (003) / (021) entre 39 ° et 40 °. Tandis que la structure quadratique se distingue par le doublet (002) / (200) compris entre 45° et 46 °. Par conséquent, les diffractogrammes des rayons X révèlent la présence d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (phase morphotropique MPB) pour toutes les compositions étudiées.

Les proportions relatives des phases quadratiques et rhomboédriques ont été déterminées à partir des diffractogrammes de rayons X des échantillons en mesurant les intensités relatives $I(002)_Q$ de la phase quadratique et $I(200)_R$ de la phase rhomboédrique utilisant les équations suivantes [1, 2] :

$$Q(\%) = \frac{I(002)_Q}{I(002)_Q + I(200)_R} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

$$R(\%) = \frac{I(200)_R}{I(002)_Q + I(200)_R} \times 100 \quad (\text{VI.2})$$

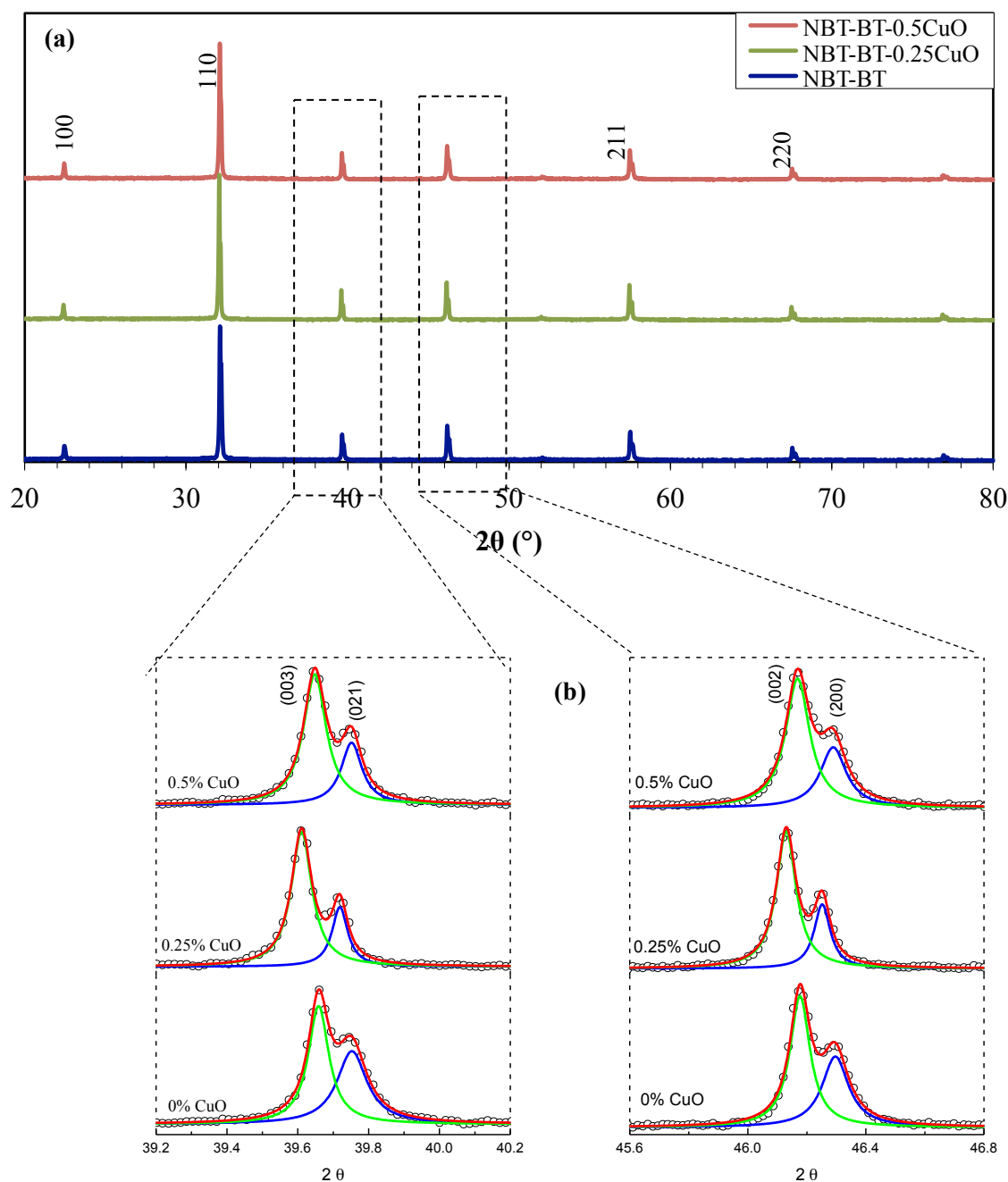
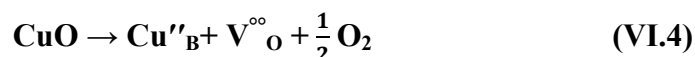


Figure.VI.1 : Diffractogrammes des RX des céramiques NBTS-x% CuO (x=0, 0.25 et 0.5)

Les quantités relatives de phases quadratiques obtenues sont 61,6%, 63,62%, 62,43% pour les échantillons NBTS-x% CuO (avec x = 0, 0,25, 0,5) respectivement. La quantité relative de la phase quadratique augmente pour x = 0,25, puis diminue pour x = 0,5. Ces résultats sont en bon accord avec les variations de taux de quadraticité (c / a) représentées dans le tableau .VI.1.

Pour cette composition, le cuivre peut occuper les sites A et B à cause de son rayon ionique ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.87\text{\AA}$) qui est proche des rayons ioniques de Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 1.39\text{\AA}$) et Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.64\text{\AA}$)

[3]. Selon les Règles de Pauling et le fait que les structures pérovskite est relativement compacte, la possibilité d'occupation des sites interstitiels est faible, l'ion Cu^{2+} peut donc se substituer sur les sites A et B. En considérant ces deux possibilités, on peut écrire la notation de Kroeger-Vink [4], pour chaque processus de substitution Cu^{2+} dans les sites A et B :



Dans le cas où Cu^{2+} se substitue dans le site Na^+ (équation. VI.3), le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} induit une lacune cationique V'_{A} (ce processus peut être favorable en raison de la volatilité de Na^+ à haute température).

La substitution en site B (équation.VI.4) où Cu^{2+} remplace le cation Ti^{4+} dans le site octaédrique, donne lieu à un nombre considérable de lacunes d'oxygène.

Les paramètres de maille calculés pour les échantillons frittés, après affinement de la structure, sont regroupés dans le tableau VI.2.

Tableau. VI. 2 : Les paramètres de maille et la quadraticité des céramiques NBTSx% CuO

NBTS+ x%CuO	a(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	c/a
0% CuO	3.9254	3.9278	60.522	1.0006114
0.25% CuO	3.912	3.9124	59.931	1.00010225
0.5% CuO	3.9132	3.9137	59.874	1.00012777

On observe une légère variation de paramètres de maille attribuée à la différence entre le rayon ionique de Cu^{2+} (0,87 Å) et les rayons ioniques de Na^+ (1,39Å) et Ti^{4+} (0.64Å).

La substitution de Na^+ par Cu^{2+} (0,25% de CuO) se traduit par une diminution des paramètres de mailles ceci est expliqué par le fait que le rayon ionique de $r_{\text{Cu}^{2+}}$ est inférieur à celui de Na^+ .

Pour $x = 0,5$, Cu^{2+} occupe le site B (Ti^{4+}), ce qui entraîne une augmentation des paramètres de maille en accord avec le rayon de Cu^{2+} (0.87) qui est supérieur à celui de Ti^{4+} (0.64 Å).

VI.3. Microscopie électronique à balayage

Les microstructures obtenues, montrent que les céramiques sont nettement plus denses et les grains deviennent plus uniformes avec l'augmentation de la teneur en CuO.

La taille des grains de la céramique NBTS pur est d'environ à $0.6\mu\text{m}$, elle diminue jusqu'à $0.4\mu\text{m}$ par l'addition de CuO ($x=0.25\%$). Puis augmente de nouveau pour $x=0.5\%$ CuO à $0.7\mu\text{m}$.

La diminution de taille des grains avec l'ajout de CuO est attribuée au frittage à basse température due à la formation de phase liquide qui inhibe la croissance des grains et conduit à la formation d'une microstructure à petit grains [5].

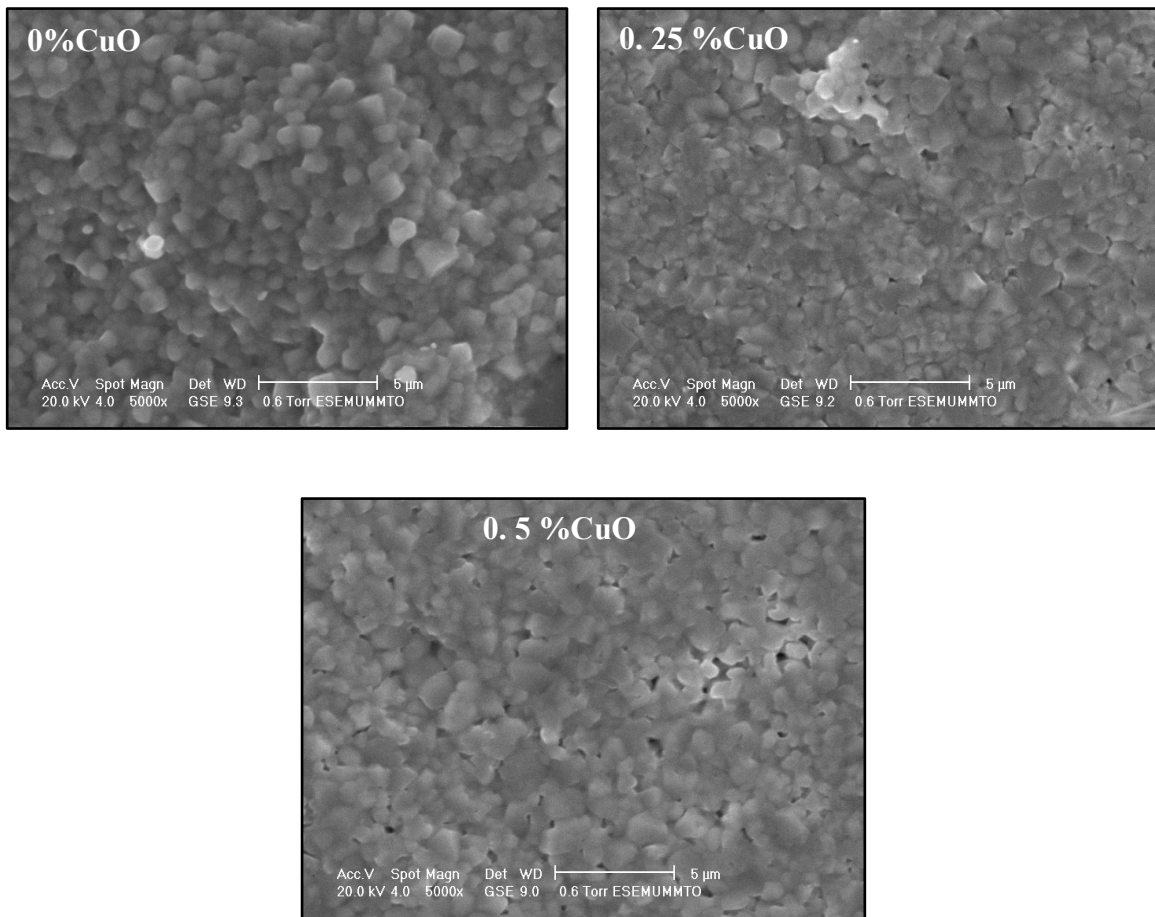


Figure. VI.2 : Microstructures des céramiques NBTS+x%CuO($x=0,0.25$ et 0.5%)

La distribution de taille des particules (figure .VI.3) est légèrement influencée par la quantité de dopant CuO. On note en effet des distributions granulométriques de 0.2 à 1.6

μm ; 0 à 1 μm et de 0.3 à 1.3 μm , pour les compositions de 0 ; 0.25 et 0.5% CuO respectivement.

Le diamètre moyen des grains diminue avec l'ajout de 0.25% CuO puis augmente pour $x=0.5\%$

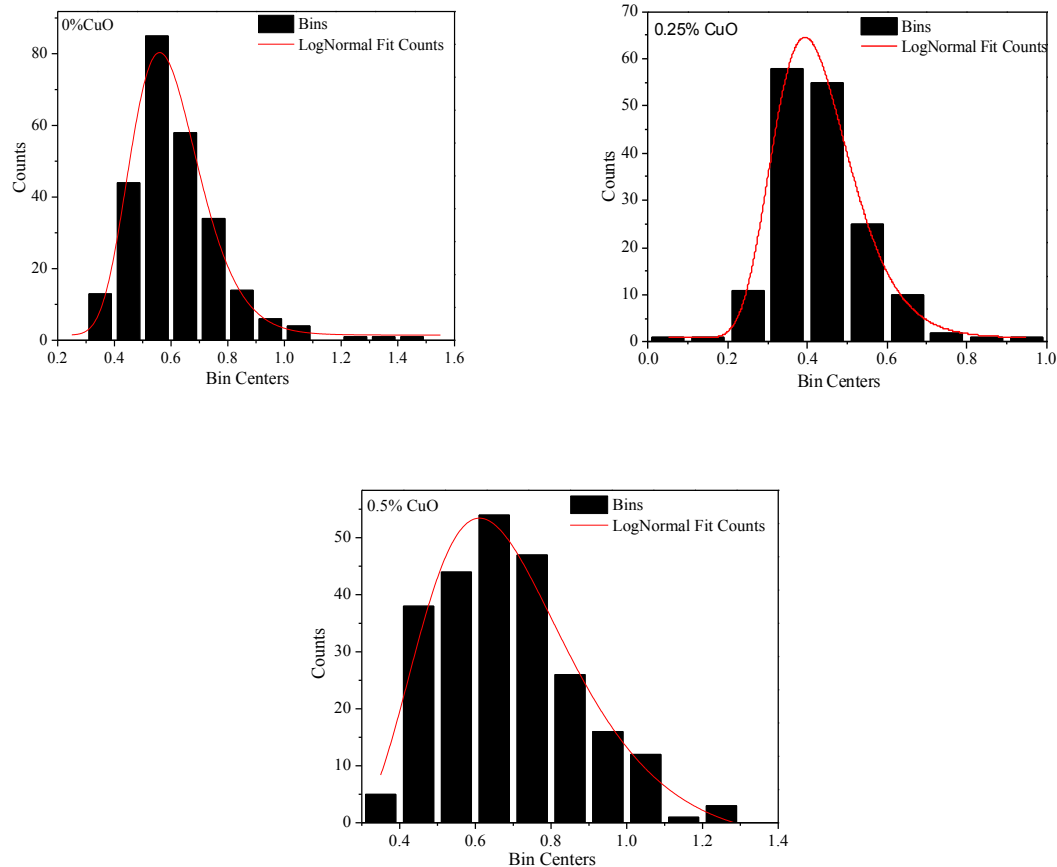


Figure. VI.3 : Histogrammes de la taille moyenne des particules des céramiques NBTS+x%CuO ($x=0,0.25$ et 0.5%)

Les densités des céramiques mesurées par la méthode d'Archimède sont comparées à la valeur théorique déduite de la structure cristallographique de NBT-BT qui est égale à $4,656 \text{ g/cm}^3$.

La densité relative des céramiques BNTS pur Frittées à 1150°C est de 93%, tandis que celles de NBTS + x% CuO ($x = 0,25$ et $0,5$) frittée à 950°C atteint 95% de la densité théorique.

Cette densité élevée des céramiques dopées par CuO peut être attribuée à la formation d'une phase liquide au cours de frittage qui favorise la densification [6].

VI. 4. Mesures diélectriques

Les courbes de variation de la permittivité relative (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\tan\delta$) en fonction de la température à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz) des céramiques NBTS-x%CuO (x= 0, 0.25, 0.5%), sont représentées sur la figure.VI.4.

On observe deux anomalies diélectriques : une à basse température, elle correspond à la transition de phase ferroélectrique- antiferroélectrique (correspondante à T_d) ; la deuxième transition ferroélectrique-paraélectrique correspond au maximum de la permittivité diélectrique T_m [7].

La permittivité et les pertes présentent une dispersion en fréquence, tandis que cette dépendance devient plus faible entre T_d et T_m (la température pour laquelle ϵ_r atteint un maximum), et apparaît clairement à nouveau au-dessus de T_d .

En augmentant la fréquence, T_d se déplace vers les températures élevées et ϵ_r diminue, tandis que $\tan\delta$ augmente lorsque la température est inférieure à T_d , et diminue lorsque la température est supérieure à T_d .

En outre, tous les échantillons présentent des pics élargis de permittivité diélectriques, montrant une dispersion en fréquence.

D'autre part, l'ajout de Cu^{2+} diminue le maximum de la permittivité diélectrique (ϵ_{\max}), et élargit le pic de permittivité sans affecter la température de Curie, cet élargissement des pics peut être attribué au caractère diffus de la transition. Ceci est en bon accord avec les résultats rapportés pour les niobates dopés au cuivre (Cu^{2+}) [8].

A température ambiante, la constante diélectrique et les pertes diélectriques sont supérieures à 1500 et inférieures à 0.1, respectivement. Les valeurs des pertes diélectriques augmentent avec la température. Cela est dû à l'augmentation de la conductivité en courant continu à haute température.

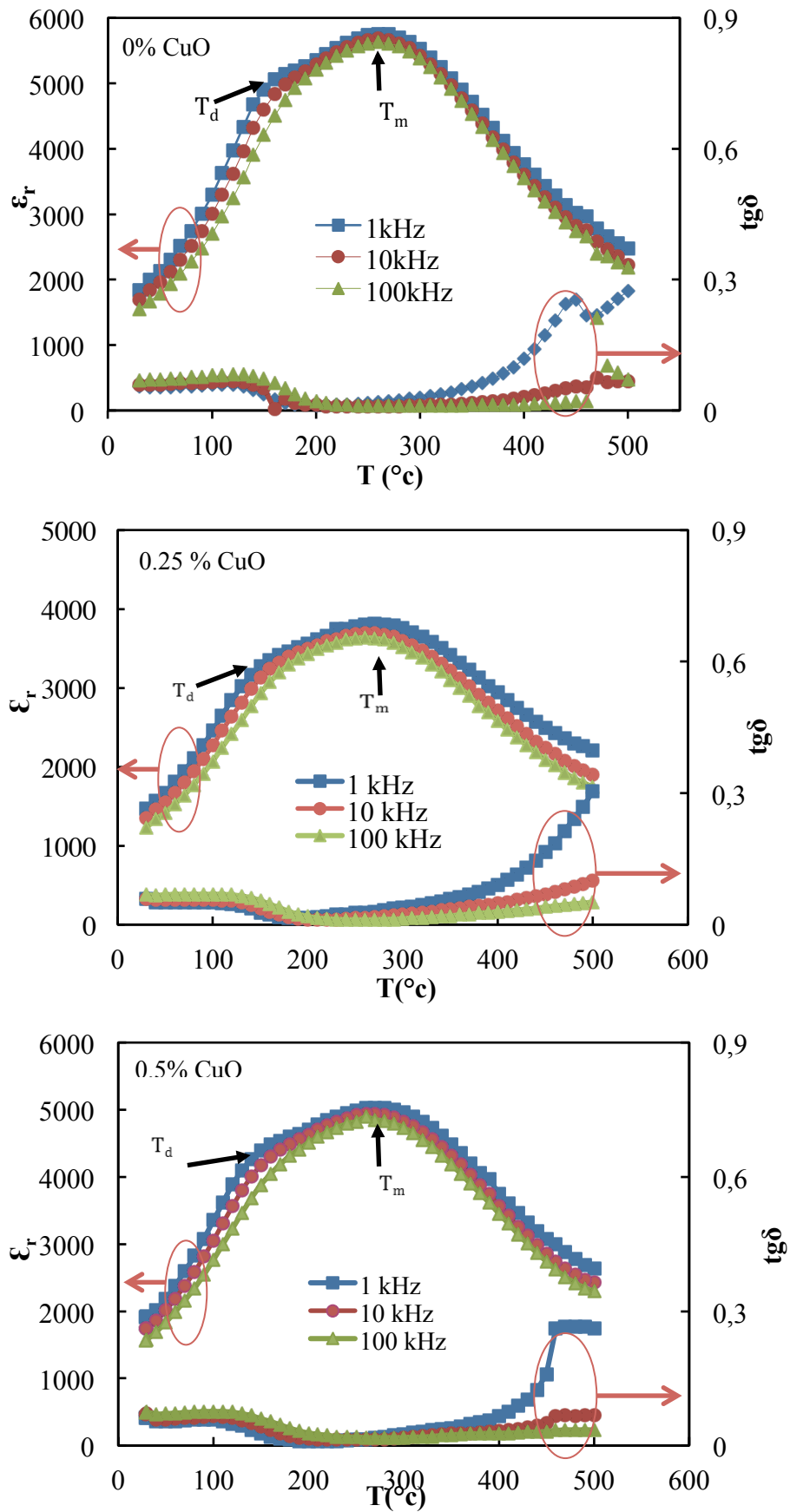


Figure. VI.4: Variation de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NBTS- $x\%$ CuO ($x=0, 0.25$ et 0.5) en fonction de la température à 1kHz, 10kHz et 100kHz

Le degré d'élargissement des pics diélectriques peut être estimé en utilisant l'équation de K. Uchino et Nomura [9]:

$$(1/\varepsilon_r) - (1/\varepsilon_m) = C(T - T_m)^\gamma \quad (\text{VI.5})$$

Avec T_m : la température au maximum de la permittivité diélectrique

C : est une constants.

γ : est une constante

$\gamma = 1$ représente le comportement ferroélectrique classiques,

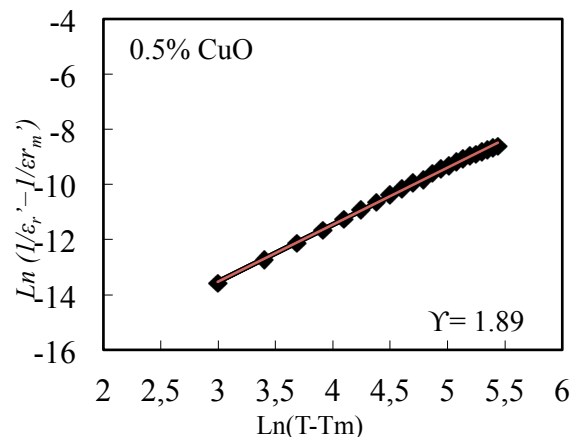
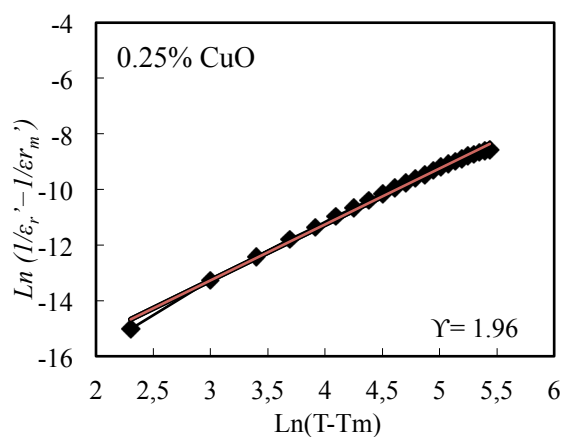
$\gamma = 2$ correspond au comportement ferroélectrique relaxeur parfait.

Le tracé des courbes $\ln((1/\varepsilon_r) - (1/\varepsilon_m))$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ nous a permis de déterminer les valeurs de γ (Figure.VI.5).

Les valeurs de γ calculées à partir de la pente de la courbe d'ajustement sont 1,86, 1,96 et 1,89 pour $x = 0\%$, 0,25% et 0,5% CuO, respectivement. Les valeurs obtenues sont proches de 2, cela signifie que la transition de phase des compositions étudiées est fortement diffuse.

Le comportement relaxeur dans ces céramiques peut être attribué à la fluctuation de composition induite par la substitution dans les sites A et B.

Parce que deux cations de charge et de nature différentes occupent le même site, une distribution inhomogène sur les sites B et A implique l'existence de "régions polaires" qui possèdent leurs propres températures de Curie. Viehland et coll ont aussi expliqué la déviation à la loi de Curie-Weiss dans les ferroélectriques relaxeurs par les interactions entre ces régions polaires qui sont très sensibles à la température [10, 11].



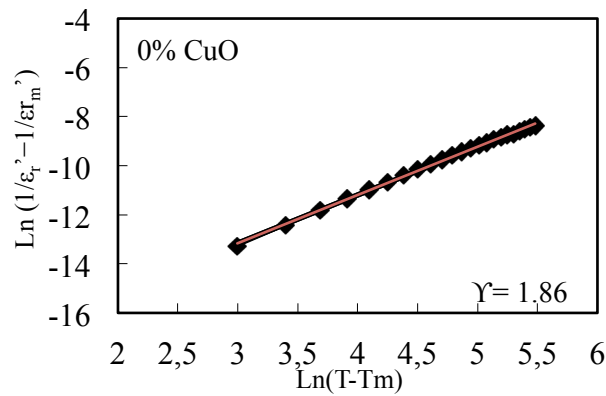


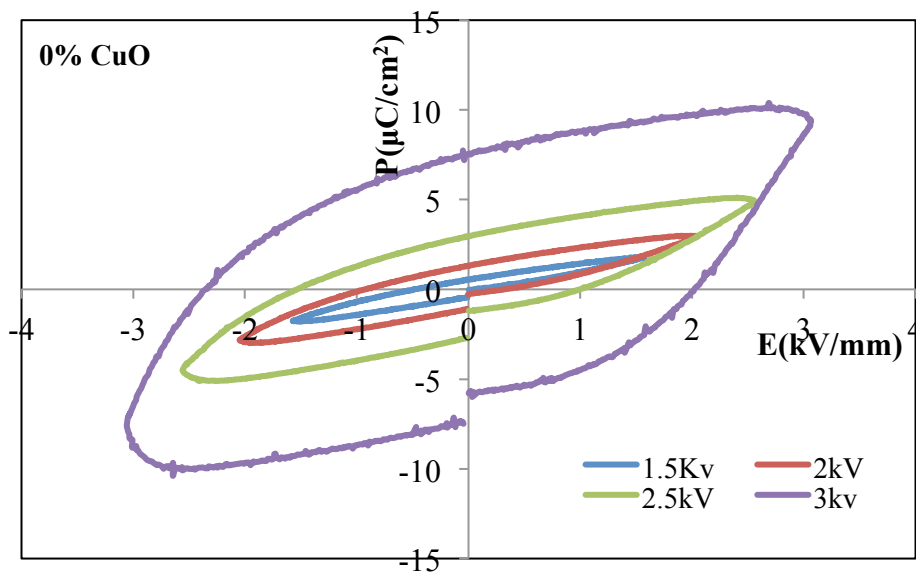
Figure.VI.5 : Variation de $\text{Ln} [(1/\epsilon_r' - 1/\epsilon_r'')]]$ en fonction de $\text{Ln} (T - T_m)$ de NBTS-x% CuO ($x=0, 0.25$ et 0.5)

VI. 5. Mesures ferroélectriques

La figure VI.6 représente les cycles d'hystérésis pour les compositions NBTS-x%CuO mesurées à température ambiante.

Toutes les courbes présentent des cycles d'hystérésis saturés, signe d'un caractère ferroélectrique.

Les valeurs de la polarisation rémanente P_r sont comprises entre 6 et 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les champs électriques coercitifs E_c varient entre 0.8 et 2 kV/mm , sont nettement faibles par rapport à la valeur du champ coercitif de BNT (7.3 kV/mm). La polarisation de saturation P_s augmente, et le champ coercitif diminue, pour un taux de CuO=0.5% en raison de la bonne densification, et le grossissement des grains qui facilite la polarisation à faible champ électrique.



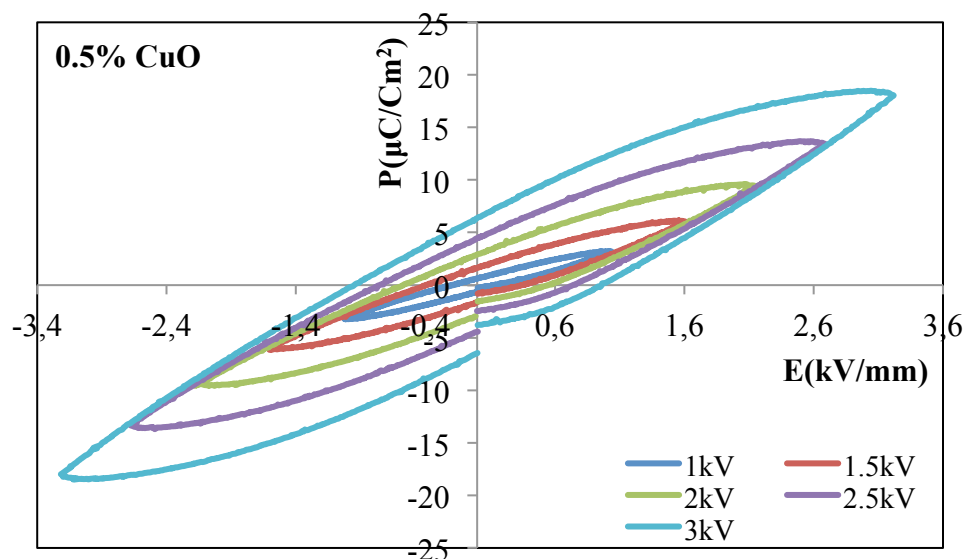


Figure. VI.6 : Cycles hystérésis des compositions NBTS-x% CuO(x=0, 0.5)

VI. 6. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe

Pour remonter à l'origine de la conduction et de la relaxation diélectrique dans ces matériaux nous avons choisi la composition NBTS + 0,5% CuO pour l'étude par spectroscopie d'impédance complexe.

La figure.VI.7 montre la variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence à plusieurs températures pour la composition étudiée.

La courbe montre une variation sigmoïdale en fonction de la fréquence dans la région basse fréquence suivit d'une saturation pour les fréquences élevées (>1kHz), cela suggère l'existence de plusieurs types de polarisation dans le matériau.

La convergence de la partie réelle de l'impédance (Z'), à hautes fréquences indique la libération des charges d'espace suite à l'abaissement des barrières de potentiel dans le matériau, ces résultats indiquent que la conductivité électrique augmente avec la température [12].

Dans la région basse fréquence, la partie réelle de l'impédance (Z') augmente avec la température (pour $T \leq 400^\circ\text{C}$), ensuite elle diminue pour des températures plus élevées ($T > 400^\circ\text{C}$).

La diminution de Z' quand la température augmente, indique que le matériau présente un coefficient de température négative de (NTCR) [13].

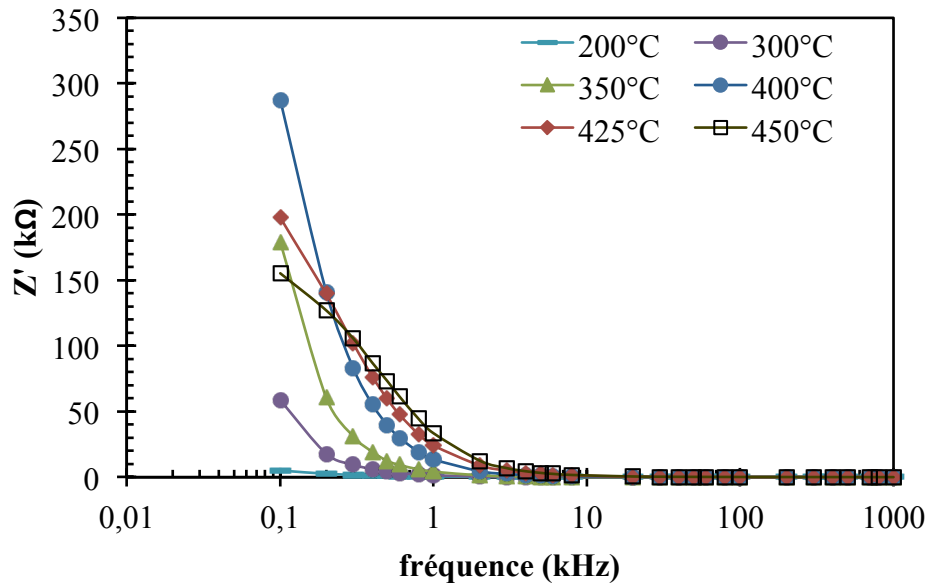


Figure. VI.7 : Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures

La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures est illustrée à la figure. VI.8 (a et b).

A basse température, Z'' diminue quand la fréquence augmente. Pour des températures supérieures à 400 ° C, un pic fait son apparition. La position de pic se déplace vers les fréquences élevées en augmentant la température. On observe aussi que ces pics présentent une variation asymétrique avec une 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 haute température.

La convergence des courbes Z'' à hautes fréquences est expliquée par une accumulation de charges d'espaces dans le matériau.

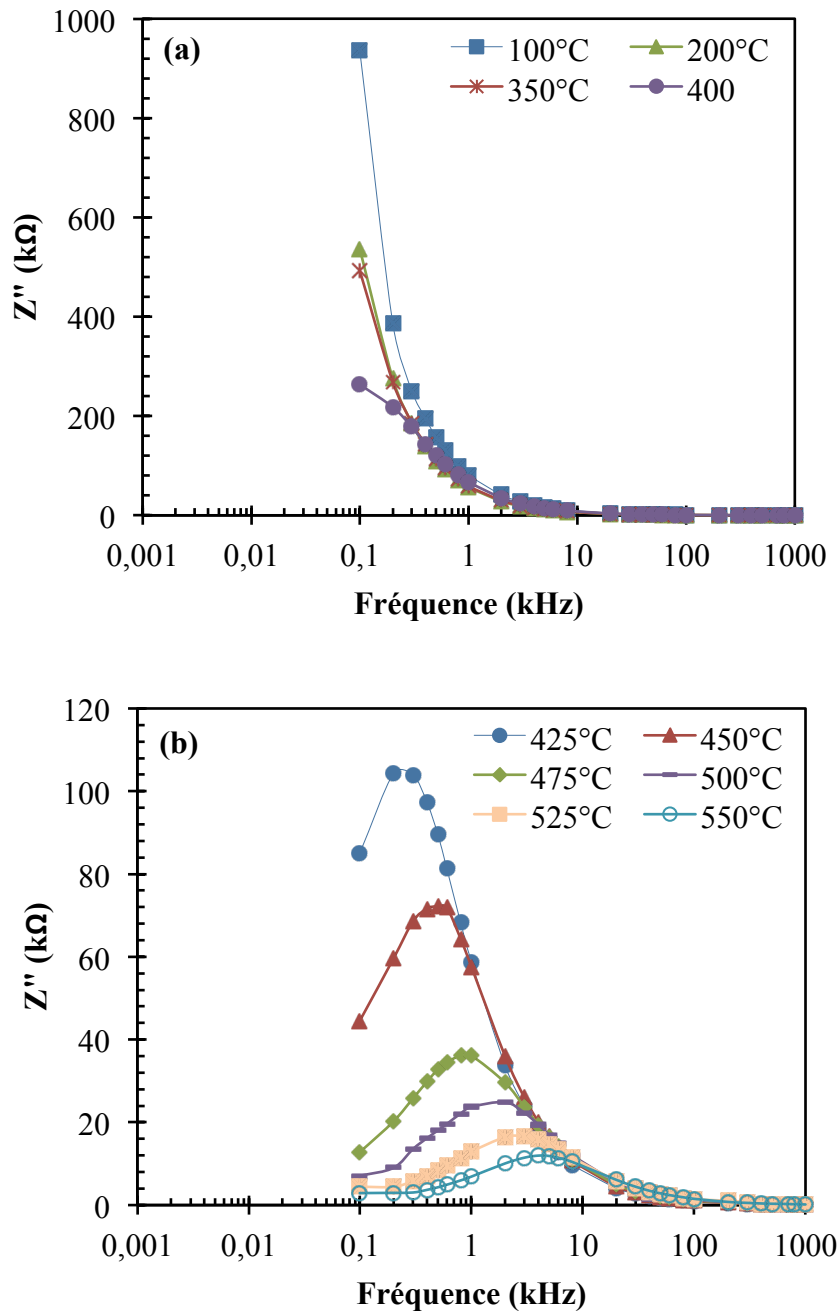


Figure. VI.8: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures

La figure. VI.9 présente la variation de la partie imaginaire Z'' en fonction de sa partie réelle Z' (diagramme de Nyquist) de la composition étudiée, à différentes températures. La présence d'un seul demi-cercle dans ces diagrammes, indique que les phénomènes électriques dans ce matériau sont dues à la contribution des grains [14, 15]. Au-dessous de 400°C nous n'avons pas obtenu de demi-cercle à cause de la valeur élevée de l'impédance.

Lorsque la température augmente, les diamètres des demi-cercles deviennent de plus en plus petit indiquant une diminution dans le comportement résistif de l'échantillon qui est attribué à l'augmentation de la conduction avec l'élévation de la température [16].

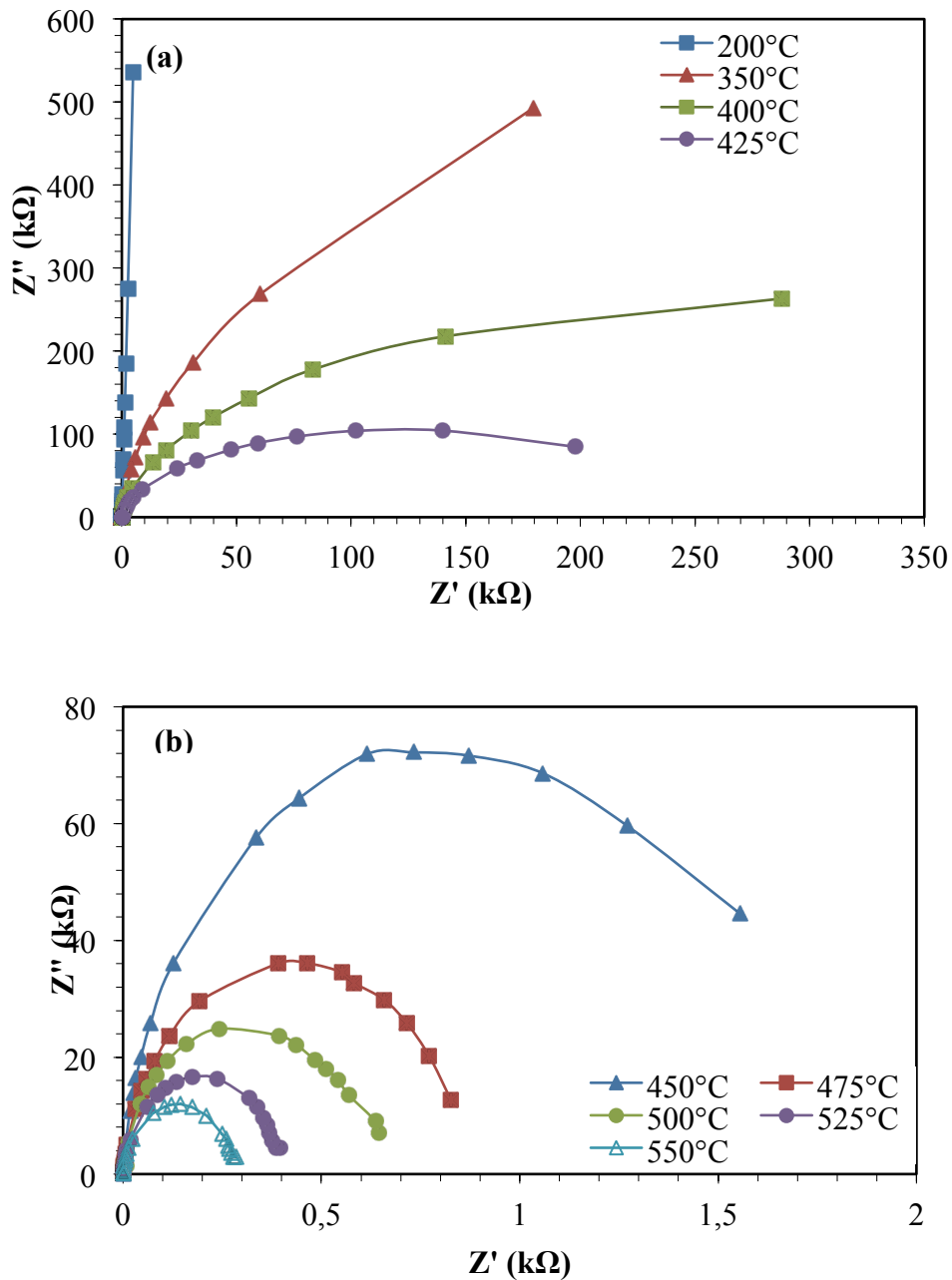


Figure. VI. 9: Impédance complexe (Diagramme de Nyquist) de NBTS-0.5%CuO

Les diagrammes sont modélisés utilisant le logiciel Zview2 par l'association en parallèle d'une résistance (R) avec une CPE (Constant Phase Element) (figure.VI.10).

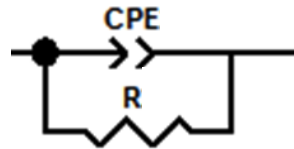


Figure.VI.10 : Modèle électrique équivalent utilisé pour modéliser la réponse aux fréquences imposées du matériau étudié

Les résultats de la modélisation sont représentés dans le tableau (VI.3)

Tableau. VI.3 : Résultats de l'affinement utilisant le logiciel Z view

T(°C)	R(Ω)	Q= CPE _T	N=CPE _P	C (nF)
425	238850	2.8255.10 ⁻⁶	0.92419	2.74
450	170310	2.6669.10 ⁻⁶	0.90946	2.47
475	85639	2.5625.10 ⁻⁶	0.89933	2.16
500	62300	2.3735.10 ⁻⁶	0.89436	1.89
525	38962	2.1205.10 ⁻⁶	0.89652	1.59
550	27671	1.6224.10 ⁻⁶	0.93536	1.31

La capacité C a été calculée utilisant l'équation : $C = R^{\left(\frac{1}{CPE_P}-1\right)} CPE_T^{\frac{1}{CPE_P}}$

CPE_P=n le paramètre de décentrage. La modélisation des diagrammes de Nyquist nous a permis de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité du matériau pour chaque température utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_{dc} = \frac{e}{R.S} \quad (\text{VI. 6})$$

Où R est la résistance apparente des grains, e est l'épaisseur, et S est la surface de l'électrode déposée sur l'échantillon.

La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est illustrée sur la figure. VI. 11.

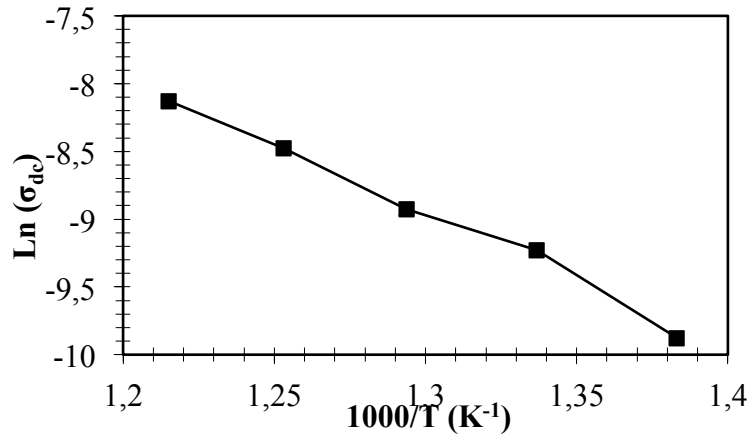


Figure. VI.11 : Variation de la conductivité dc des grains en fonction de 1000/T pour NBTS-0.5%CuO

La conductivité en courant continu (σ_{dc}) est thermiquement activé elle suit une loi de type Arrhenius exprimée par l'équation :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \text{Exp} \left(-\frac{E_a}{KT} \right) \quad (\text{VI. 7})$$

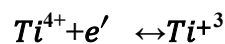
Où σ_0 est le facteur préexponential, E_a est l'énergie d'activation, k est la constante de Boltzmann, et T la température.

L'énergie d'activation est calculée à partir de la pente de la courbe d'ajustement linéaire de $\log(\sigma_{dc})=f(1000/T)$, la valeur trouvée est de 0.86 eV.

La conductivité σ_{dc} augmente avec la température montrant un caractère typique d'un semi-conducteur (à coefficient de température négatif).

La substitution de Na^+ par Cu^{2+} entraîne l'apparition de lacunes d'oxygène pour conserver la neutralité électrique de la structure.

L'ionisation de ces lacunes d'oxygène crée des électrons de conduction qui sont facilement activées à haute température. Ainsi, les électrons en excès et les lacunes d'oxygène sont formés et accompagné de réduction partielle de Ti^{4+} en Ti^{3+} selon un processus décrit par la notation de Kroger- Vink [18] :



Ces électrons piégés par Ti^{4+} ou lacunes d'oxygène peuvent être activés thermiquement, améliorant ainsi le processus de conduction. Les lacunes d'oxygène doublement chargées sont

considérées comme des charges mobiles dans les ferroélectriques de structure pérovskite et jouent un rôle important dans la conduction [19].

a. La conductivité AC

La conductivité électrique en courant alternatif a été calculée en utilisant l'équation suivante [20]:

$$\sigma_{ac} = \frac{e}{S \cdot Z'} \quad (VI.8)$$

e et S sont l'épaisseur et la surface de l'échantillon, respectivement.

La variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à différentes températures est représentée sur la figure.VI.12.

La courbe montre que la conductivité augmente avec la température, elle présente trois comportements différents :

-dispersion à basse fréquence.

-un plateau à fréquences intermédiaires.

-dispersion à hautes fréquences avec changement de pente. La fréquence pour laquelle le changement de pente se produit est appelée fréquence de saut [21]. La valeur de fréquence de saut se déplace vers les valeurs élevées avec l'augmentation de la température.

A haute fréquence, la conduction électrique dans le matériau a lieu via le mécanisme de saut régie par la loi de puissance ($A\omega^n$)

A basse fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence, elle est due au transport de charges entres états localisés [22].

Ce comportement obéit à la loi universelle de Jonscher [23]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (VI.9)$$

Où n est l'exposant de fréquence dans la gamme de $0 < n < 1$; A et n sont les quantités thermiquement activé.

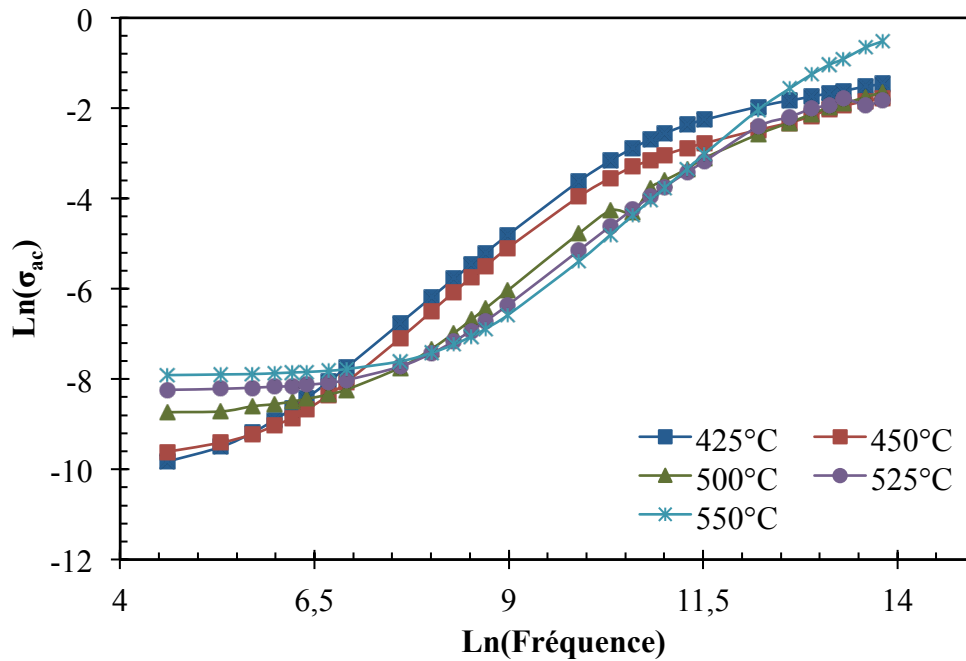


Figure. VI.12 : Variation de logarithme de la conductivité σ_{ac} de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures.

b. Module électrique

La réponse électrique des matériaux peut être étudiée utilisant le formalisme de module électrique complexe [24]. Ce formalisme 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 [25]. L'autre avantage de l'analyse dans ce formalisme est la possibilité de supprimer l'effet de polarisation aux électrodes, il permet aussi de séparer les composantes avec des résistances électriques identiques et de capacité différentes qu'on ne peut pas séparer par l'étude d'impédance électrique.

Les composantes de module complexe (M^*) ont été calculées utilisant les équations suivantes $M' = \omega C_0 Z'$, et $M'' = \omega C_0 Z''$ où C_0 est la capacité géométrique de la cellule vide ($C_0 = \epsilon_0 \cdot A / e$, ϵ_0 est la permittivité de vide, A est la surface de l'électrode et e est l'épaisseur de l'échantillon).

La variation en fonction de la fréquence de la partie imaginaire du module électrique (M'') est illustrée sur La figure.VI.13.

On constate que le maximum de module se déplace vers les fréquences élevées avec l'augmentation de la température. Ce comportement suggère que le temps de relaxation est thermiquement activé, dans ce processus le saut de porteurs de charge avec de petits polarons

est dominant [26]. L'élargissement de pic asymétrique indique la propagation des temps de relaxation avec les constantes de temps, et donc la relaxation est de type non-Debye [27].

En outre, les valeurs M''_{\max} augmentent légèrement avec la température. Ce comportement a été observé dans les courbes de module des conducteurs ioniques réels.

La nature des spectres de module électrique confirme le mécanisme de conduction par saut dans ce matériau.

Les pics apparaissent à haute température et M'' tend vers zéro à basses fréquences. Cela suggère que les phénomènes de polarisation aux électrodes est négligeable ou absent dans cette composition.

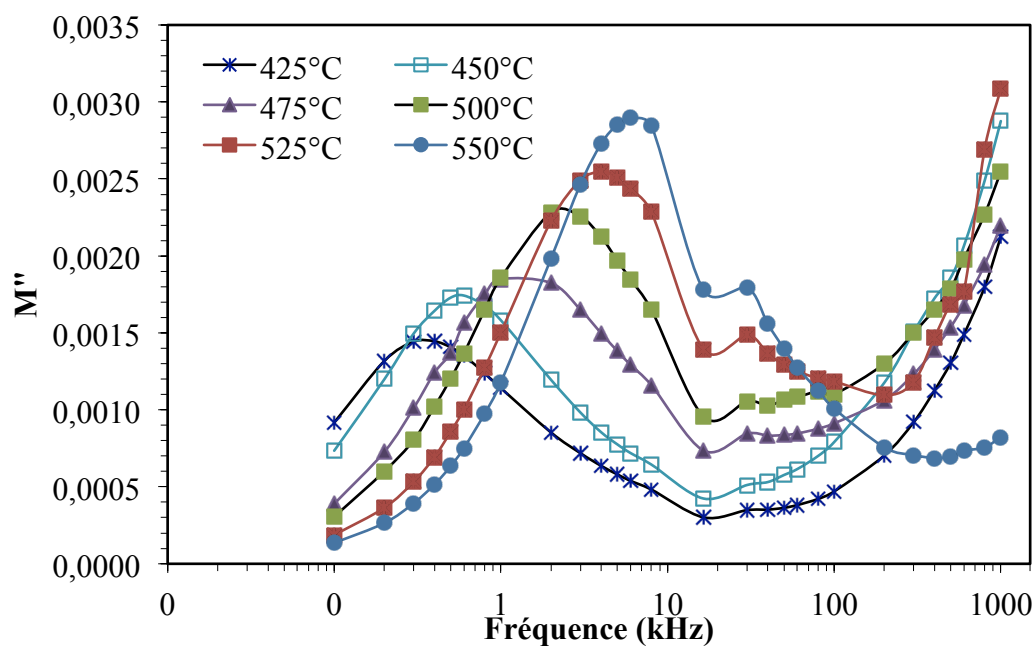


Figure.VI.13 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') de NBTS-0.5% CuO en fonction de la fréquence à différentes températures.

La figure.VI.14 montre la variation de M'' en fonction de M' , l'apparition d'un seul demi cercle à des températures supérieures à 400 °C confirme la contribution des grains aux phénomènes électriques de NBTS +0,5% CuO .

Le diamètre des demi cercles augmente avec la température indiquant une diminution de la capacité.

L'asymétrie des demi cercle indique la distribution de temps de relaxation avec différentes constantes de temps, la relaxation donc est de type non- Debye [28].

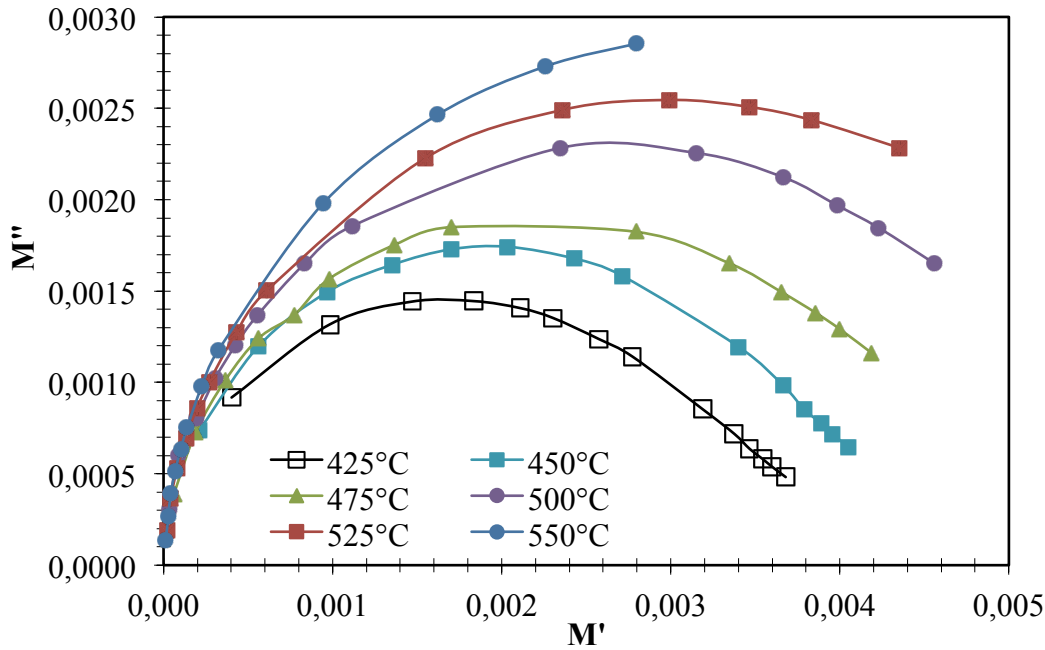


Figure.VI.14 : Variation de la partie imaginaire de module (M'') en fonction de sa partie réelle (M') de NBTS-0.5% CuO à différentes températures.

La figure.VI.15 représente les courbes normalisés (M''/M''_{\max}) en fonction de $\log(f/f_{\max})$, où f_{\max} est la fréquence correspondante à M''_{\max} , à différentes températures.

Le comportement de module normalisé donne un aperçu sur les processus diélectriques intervenant à l'intérieur du matériau.

La région basse fréquence du pic de M''/M''_{\max} en fonction de $\log(f/f_{\max})$ représente la gamme de fréquences dans laquelle les porteurs de charge peuvent se déplacer sur une longue distance (les porteurs de charge effectuent des sauts d'un site vers un site voisin), tandis que le côté haute fréquence de la courbe M''/M''_{\max} en fonction de $\log(f/f_{\max})$ représente la gamme de fréquences dans laquelle les porteurs de charge sont piégés dans des puits de potentiel[29], et pourrait donc faire des mouvements localisés à l'intérieur du puits. La région où le pic se produit correspond à la transition de mobilité de longue distance à la mobilité de courte distance [30].

La superposition de toutes les courbes (M''/M''_{\max}) à différentes températures suggère 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 température [31,32]

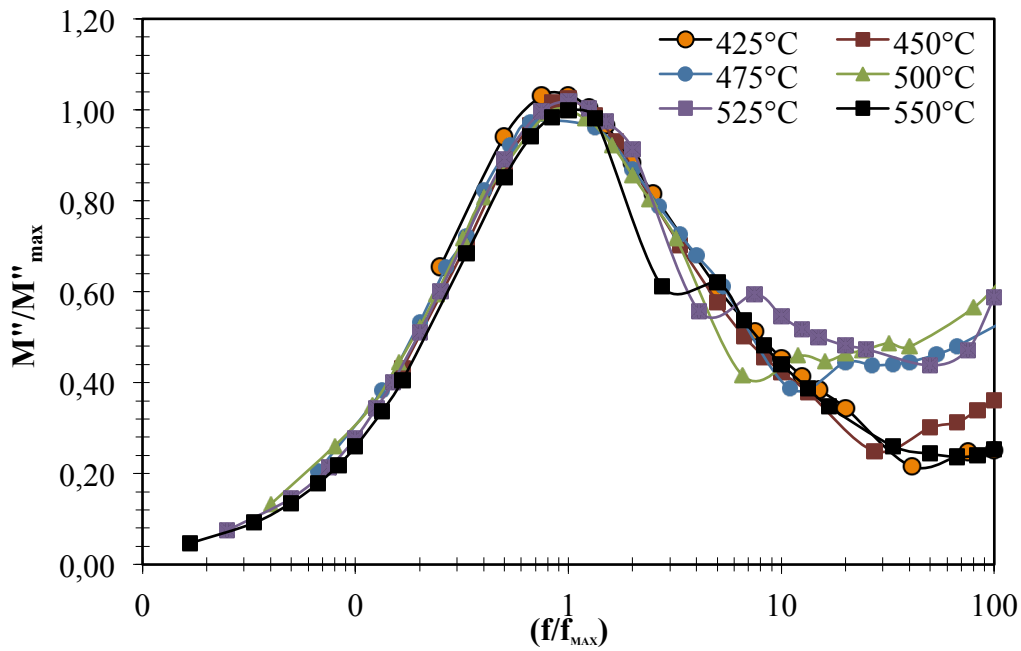


Figure.VI.15 : La courbe normalisée de module électrique de NBTS-0.5% CuO à différentes températures

c. Temps de relaxation

Les spectres de L'impédance (Z'') et de module (M'') en fonction de la fréquence ont été utilisés pour évaluer le temps de relaxation (τ) des phénomènes électriques qui se produisent dans le matériau à différentes températures utilisant la relation:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

Où f_{max} est la fréquence de relaxation (la valeur de fréquence à Z''_{max} et M''_{max}).

La figure.VI.16 montre une variation typique du temps de relaxation avec l'inverse de la température absolue ($10^3 / T$).

L'énergie d'activation (E_a) a été calculée à partir des pentes des deux droites, utilisant l'expression d'Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \text{Exp}\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

Où τ_0 est le facteur pré-exponentiel, k est la constante de Boltzmann, et T est la température absolue.

Les données sont décrites par l'expression d'Arrhenius:

$$\tau_{Z''} = \tau_{0Z''} \text{Exp} \left(-\frac{E_{a1}}{K_B T} \right)$$

$$\tau_{M''} = \tau_{0M''} \text{Exp} \left(-\frac{E_{a2}}{K_B T} \right)$$

Où E_{a1} and E_{a2} sont les énergies d'activation de la relaxation déduites de Z'' en fonction de la fréquence, et M'' en fonctions de fréquence. $\tau_{0Z''}$ et à $\tau_{0M''}$ $\tau_{0M''}$ sont les facteurs pré-exponentiels ou temps de relaxation caractéristique, respectivement.

Les valeurs des énergies d'activation E_{a1} (Z'') et E_{a2} (M'') calculées sont égales à 0.96eV et 0.97eV, respectivement. Ces valeurs des énergies d'activations sont proches de l'énergie nécessaire pour le mouvement des lacunes d'oxygène ($E_a=1\text{eV}$) [33]. Cela confirme que la conductivité observée est due aux mouvements des lacunes d'oxygène dans le matériau.

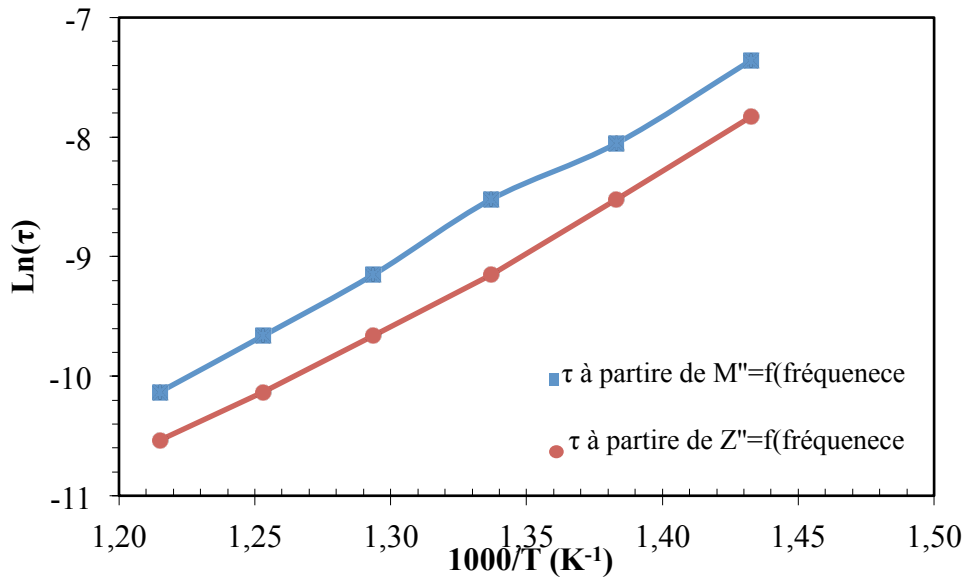


Figure.VI. 16 : Diagramme d'Arrhenius de temps de relaxation, $\text{Ln}(\tau_{Z''})$ et $\text{Ln}(\tau_{M''})$ en fonction de $1000/T$.

Références

- [1]. L. Liu, H. Fan, S. Ke, X. Chen, *J. Alloys Comp.* 458 (2008) 504–508.
- [2]. Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2716–2719
- [3]. E. Li, H. Kakemoto, S. Wada, T. Tsurumi, *J. Am. Ceram. Soc.* 90(2007) 1787–1791.
- [4]. F.A. Kroeger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1964.
- [5]. J.H. Ahn, J.H. Lee, S.H. Hong, N.M. Hwang, D.Y. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1421–1423.
- [6]. Bin Shao, Jin-Hao Qiu, Kong-Jun Zhu, Yang Cao, Hong-Li Ji, *J. Alloys Comp.* 515 (2012) 128–133.
- [7]. X.X. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *Solid State Commun.* 125 (2003) 395–399.
- [8]. H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki, K. Horibuchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1951–1956.
- [9]. K. Uchino, S. Nombra, *Ferroelectr. Lett. Sect.* 44 (1982) 55–56.
- [10]. D.M. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, *J. Appl. Phys.* 102 (2007). 034102-1- 034102-7.
- [11]. C. Karthik, N. Ravishankar, K.B.R. Varma, Mario Maglione, R. Vondermuhll, J. Etourneau, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 042905.
- [12]. S. Selvasekarapandian, M. Vijaykumar, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 29-33
- [13]. Tanmaya Badapanda, Ranjan Kumar Harichandan, Sudhasu Sekhar Nayak, Avinna Mishra, Sahid Anwar, *Processing and Application of Ceramics* 8 (3) (2014) 145–153
- [14]. Irvine J. T .C, Sinclair D. C, West A. R, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy”, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132-138.
- [15]. Selvasekarapandian S and Vijayakumar M, The ac impedance spectroscopy studies on LiDyO₂”, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2009) 29-33.
- [16]. C.K. Suman, K. Prasad, R.N.P. Choudhary, *J. Mater. Sci.* 41(2006) 369-375
- [17]. A. Munpakdee, K. Pengpat, J. Tontrakoon, T. Tunkasiri, *Smart Mater. Struct.* 15 (2006) 1255–1259.
- [18]. S. Sen, P. Pramanik, R.N.P. Choudhary, *Ceram. Int.* 33 (2007) 579–587.
- [19]. W.D. Kingery, H.K. Brown, D.R. Uhlman, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1976. pp. 516–532.
- [20]. Alo Dutta, T.P. Sinha, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 155113
- [21]. K. Srinivas, P. Sarah, S.V. Suryanarayana, *Bull. Mater. Sci.* 26 (2) (2003) 247– 253.
- [22]. A.K. Jonscher, *Universal Relaxation Law* (Chelsea Dielectrics Press, London, 1996)
- [23]. A.K. Jonscher, *Nature.* 267 (1977) 673–679.

- [24]. Shweta Thakur¹, Radheshyam Rai¹, Seema Sharma and Ashutosh Tiwari, *Adv. Mater. Lett.* . 7(1) (2016) 29-35
- [25]. S. Sen, P. Pramanik, R.N.P. Choudhary, *Ceram. Int.* 33 (2007) 579–587.
- [26]. P. Banarji Behera, R.N.P Nayak, Choudhary, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 193–197
- [27]. Rajiv Ranjan¹, Nawnit Kumar², Banarji Behera, R. N. P.Choudhary, *Adv. Mat. Lett.* 5(3) (2014) 138-142
- [28]. K.S. Rao, D.M. Prasad, P.M. Krishnal, J.H. Lee, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41 (2008) 229–236.
- [29] P. Banarji Behera, R.N.P Nayak, Choudhary, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 193–197.
- [30]. P.S. Das, P.K. Chakraborty, B. Behera, R.N.P. Choudhary, *Phys. B* 395 (2007) 98– 103.
- [31]. Padmasree, K.P.; Kanchan, D.K.; Kulkarni, A.R. *Solid State Ionics*, (2006), 177, 475.
- [32]. S. Saha, T.P. Sinha, *Phys. Rev. B* 65, 134103 (2002)
- [33]. M. Sural, A. Ghosh, *Solid State Ionics* 130 (2000) 259.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques sans plomb à base de BaTiO_3 et $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ de structure pérovskite. Deux compositions ont été choisies en raison de leurs propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques intéressantes: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT) et $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ).

Pour la synthèse des poudres nous avons utilisés deux méthodes : la voie solide et la voie sol gel, afin d'étudier l'effet de la méthode de synthèse sur la structure et les propriétés des céramiques BCTZ.

Des ajouts ont été utilisés en vue de synthétiser de nouvelles compositions présentant des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP).

Les propriétés structurales et électriques de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ préparées à différentes températures de calcination 1250, 1280 et 1300°C et à plusieurs températures de frittage de 1400 à 1550°C ont été étudiées.

La diffraction des rayons X a montré que la température de calcination a un grand effet sur la structure des poudres calcinées, mais n'a aucune influence sur la structure finale des céramiques frittées.

La densité des matériaux et les joints de grains sont régis principalement par la température de calcination, tandis que, la température de frittage influe sur la taille des grains. En optimisant les températures de calcination et de frittage on peut obtenir la microstructure désirée, ce qui est bénéfique pour les propriétés diélectriques ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques.

La composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ calcinée à 1280°C et frittée à 1550°C présentes d'excellentes propriétés piézoélectriques: un $d_{33}=420$ pC/N, $k_p=41.57\%$.

La présente étude a montré que les températures de calcination et de frittage jouent un rôle important dans les propriétés structurales, diélectriques, et piézoélectriques des céramiques $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$.

Nous avons réussi à synthétiser les poudres BCTZ par voie sol gel (citrate) à basse température de calcination (700°C), cette température est largement inférieure à la température de calcination des poudres synthétisées par voie solide (qui est entre 1250 et 1300°C).

Les céramiques frittées à 1400°C pendant 2 heures présentent d'excellentes propriétés diélectriques et piézoélectrique ($d_{33}=343$ pC/N, et $K_p=49.19\%$)

L'ajout de $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT) à BCTZ nous a permis d'obtenir des céramiques denses à basse température de frittage (1300°C), toutes les compositions BCTZ-x% KBT cristallisent au voisinage de la zone morphotropique (mélange des phases rhomboédrique et quadratique).

La composition BCTZ-0.25% KBT présente les meilleures propriétés piézoélectriques et diélectriques un $d_{33}=226$ pC/N, et $\epsilon_r=10566.41$

L'étude de cette composition (BCTZ-0.25% KBT) par spectroscopie d'impédance complexe permet de mettre en évidence la contribution des grains et des joints de grains aux phénomènes de conduction.

L'affinement par la méthode Rietveld des diffractogrammes des RX des céramiques BCTZ-x% $CuBi_2O_4$ (x=0, 0.06, 0.08, 0.1 et 1%), montrent la cristallisation de ces compositions au voisinage de la zone morphotropique, ce qui est à l'origine des bonnes propriétés obtenues. L'ajout de $CuBi_2O_4$ à BCTZ diminue la température de frittage de 250°C, sans dégrader les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ces compositions notamment pour un taux d'ajout égale à 0.08% en $CuBi_2O_4$ ($d_{33}=320$ PC/N, $k_p=39.59\%$, $\epsilon_r=10566.41$), la température de Curie a augmenté aussi de 10°C ($T_c=110^\circ C$ pour x=0.08% de $CuBi_2O_4$).

L'effet de CuO sur les propriétés structurales et diélectriques de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3 + 0,3\% Sm_2O_3$ (NBTS) a été aussi étudiée en détail. Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent la présence de la phase morphotropique MPB (coexistence de la phase quadratique et rhomboédrique) pour toutes les compositions étudiées. L'ajout de CuO diminue légèrement le maximum de la constante diélectrique sans affecter la température de Curie.

Les compositions étudiées présentent un large pic de ϵ_r qui traduit une augmentation de la diffusion autour de la transition de phase. Les courbes de $\ln((1/\epsilon_r) - (1/\epsilon_m))$ en fonction $\ln(T - T_m)$ ont donné des valeurs de 1,86, 1,96 et 1,89 pour x = 0%, 0,25% et 0,5% CuO, respectivement, ce qui confirme le caractère relaxeur de NBTS-x% CuO.

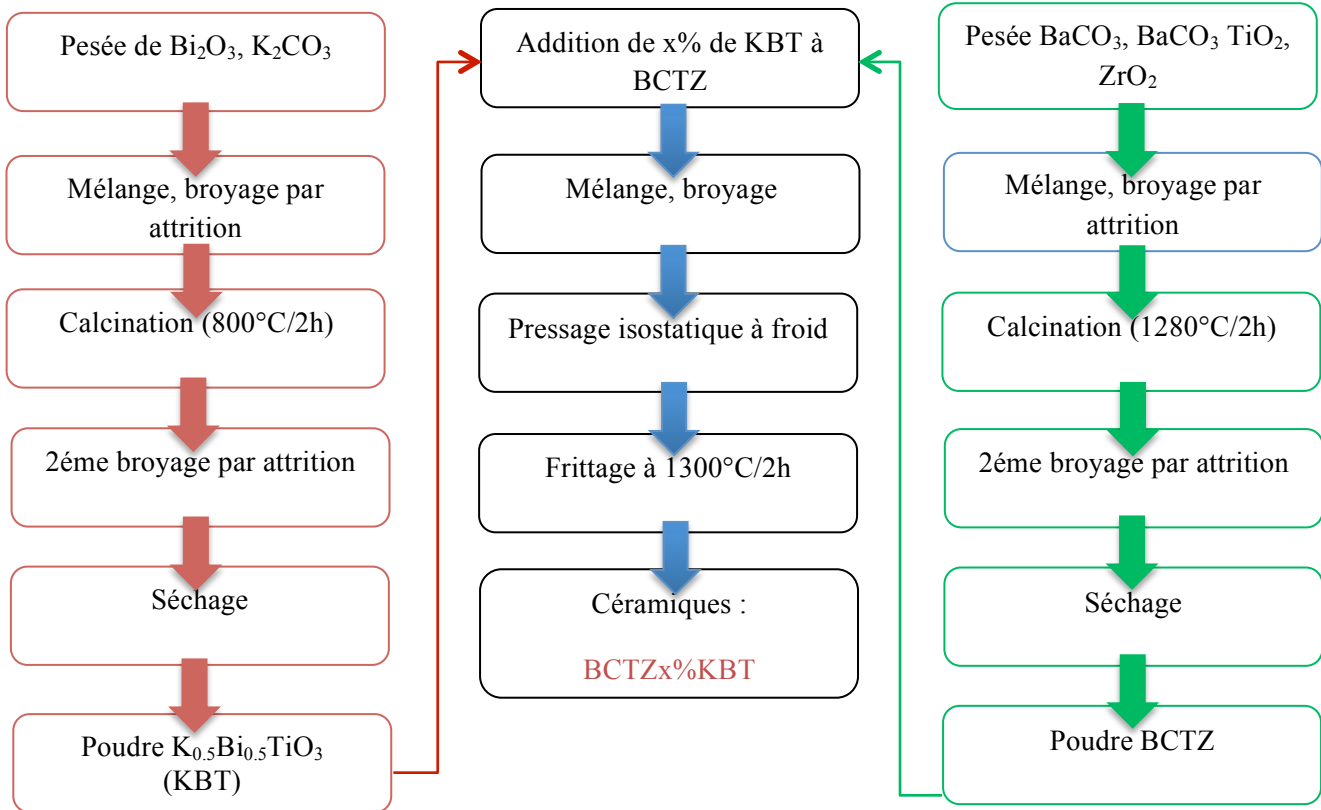
L'analyse des diagrammes d'impédance (dans le plan de Nyquist) montre que le comportement électrique de NBTS + 0,5% CuO est régi principalement par les grains, ce résultat est confirmé à nouveau dans le formalisme module électrique.

Cette étude a montré que le composé présente un coefficient de température négatif de la résistance (NTCR). L'énergie d'activation (E_a) calculée en utilisant la loi d'Arrhenius, donne une valeur de proche de 1 eV, cette valeur est due aux mouvements de lacunes d'oxygène dans le matériau.

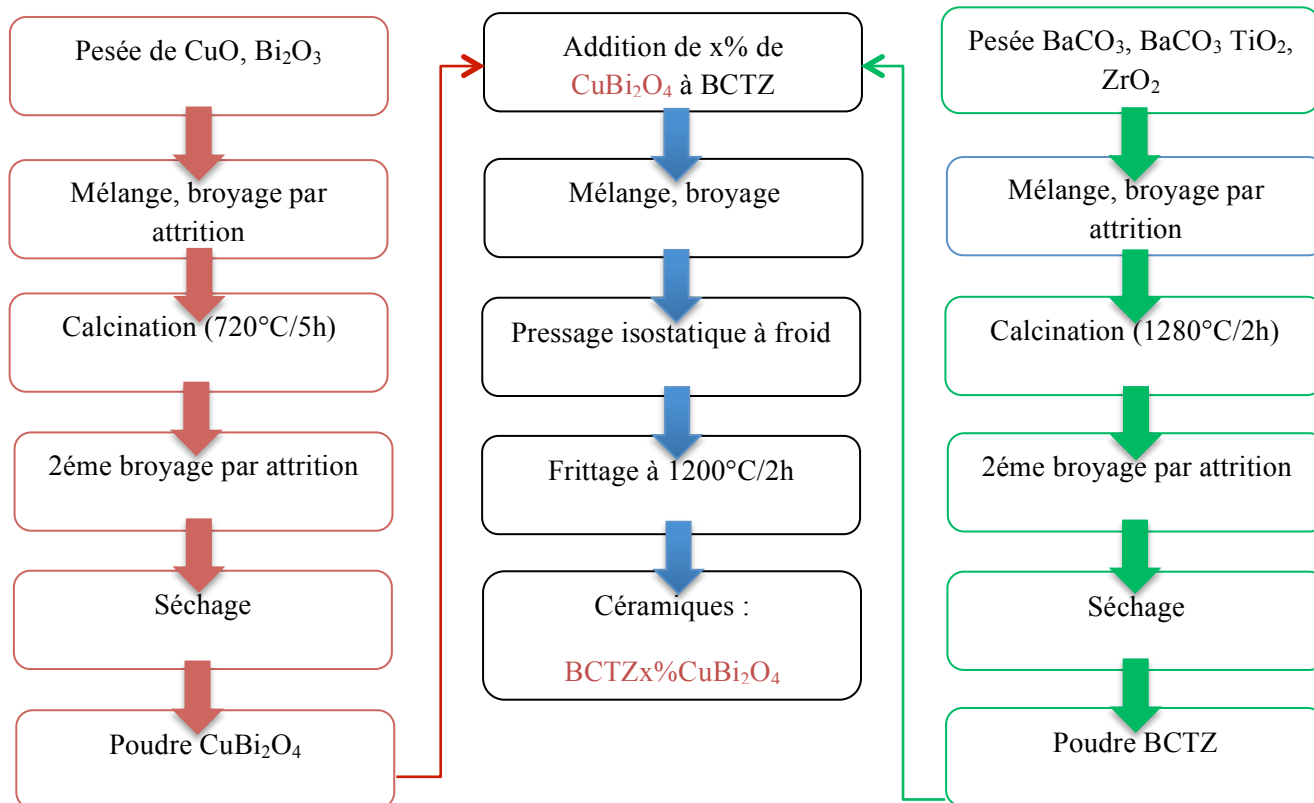
Annexes

**Annexe.I : Synthèses des compositions BCTZ_x%KBT
et BCTZ-_x% CuBi₂O₄**

Étapes de fabrication des céramiques BCTZ-_x%KBT (x=0, 0.08, 0.1, 0.25, 0.5%)

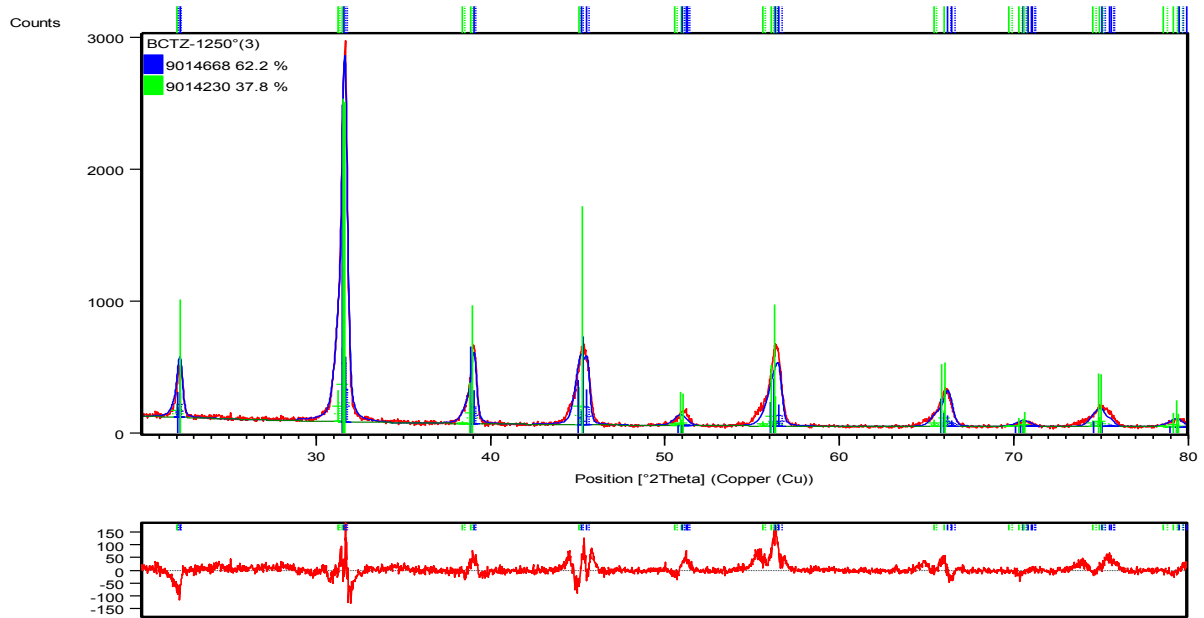


Étapes de fabrication des céramiques BCTZ-x%CuBi₂O₄ (x=0,0.06, 0.08, 0.1, 01%)

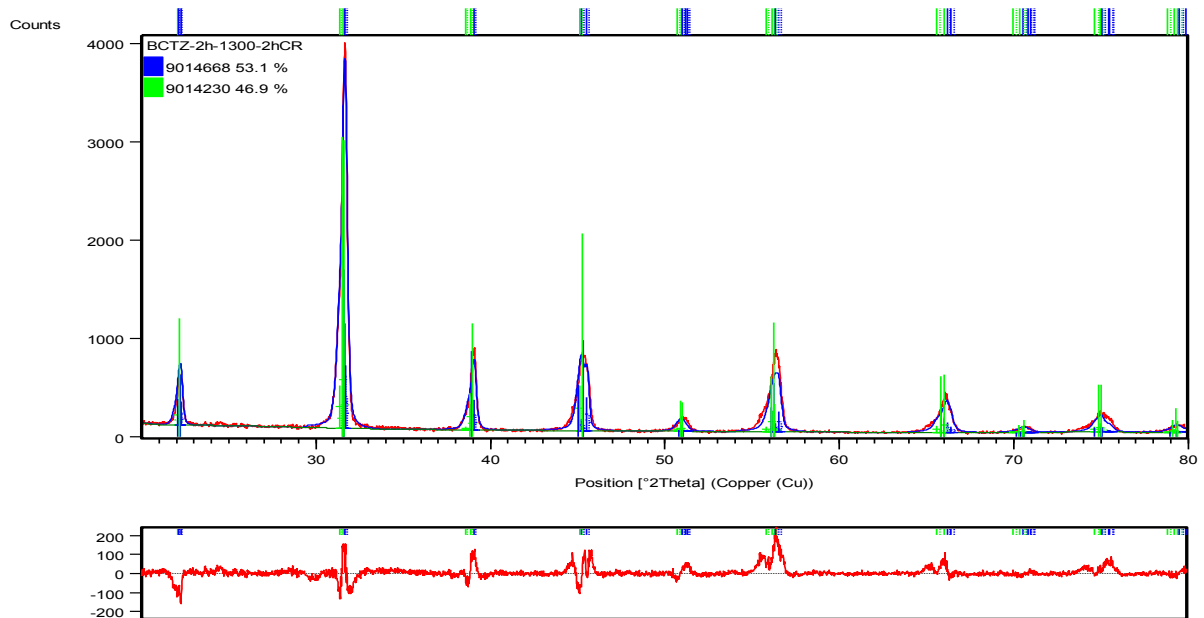


Annexe. II : affinement des diffractogrammes de RX par la méthode Rietveld

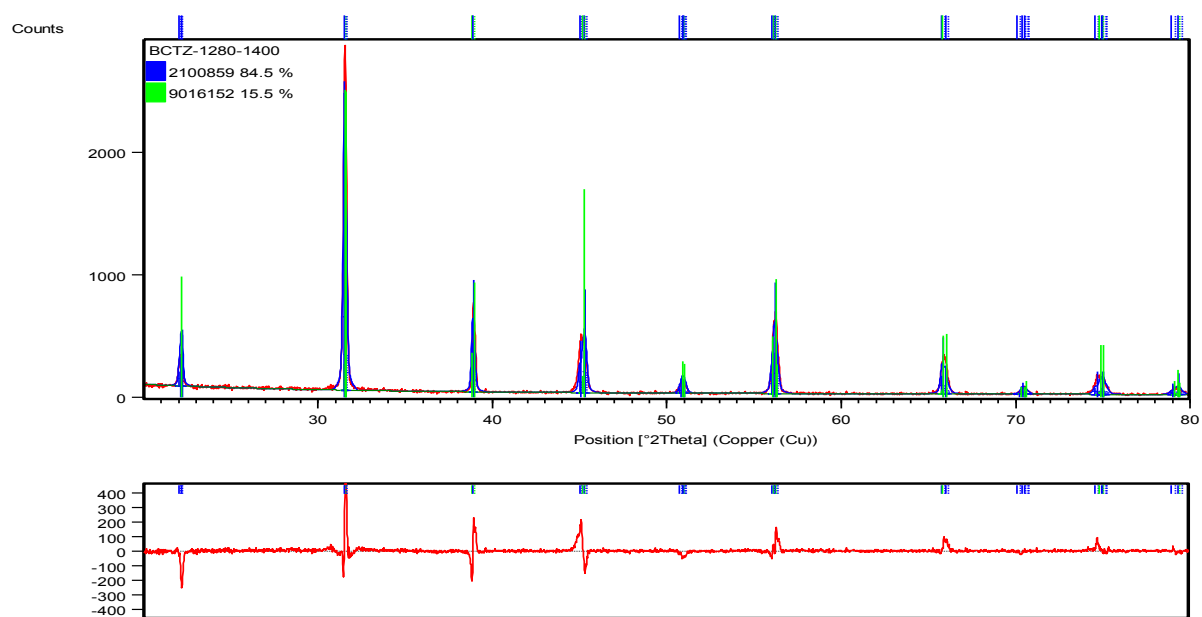
Poudre BCTZ calcinée à 1250°C/2h



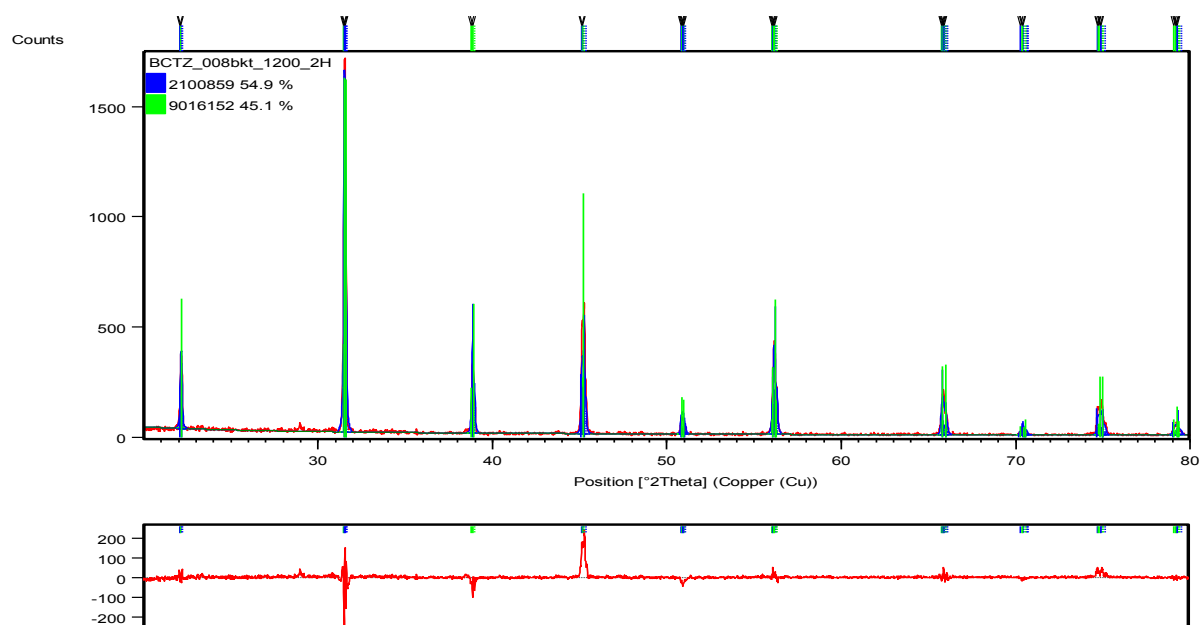
Poudre BCTZ calcinée à 1300°C/2h :



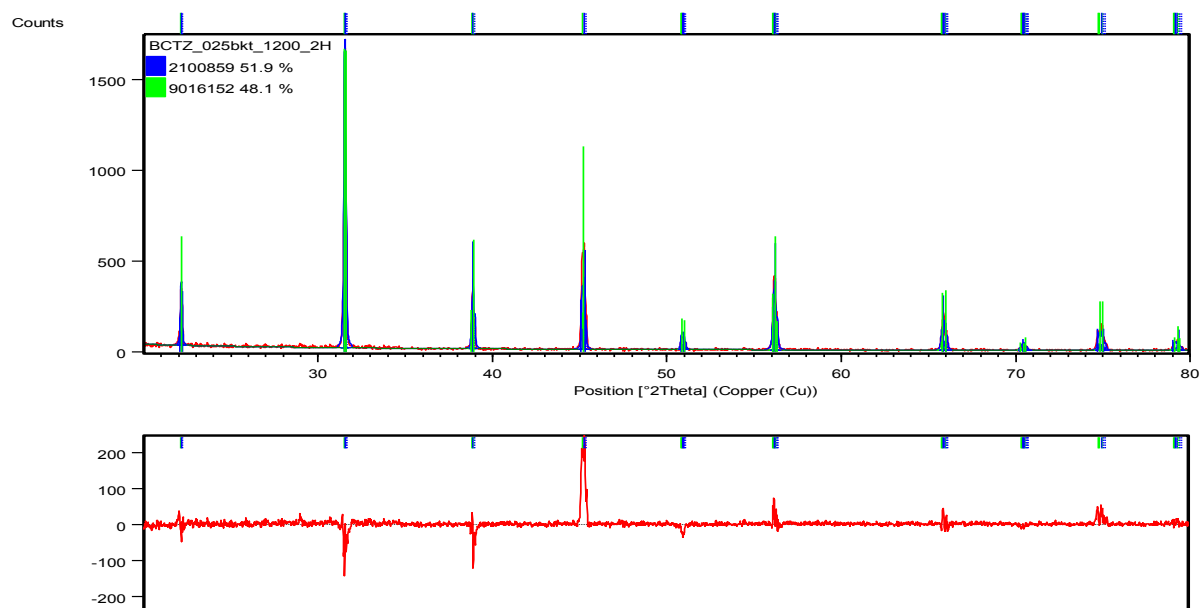
Céramique BCTZ pur



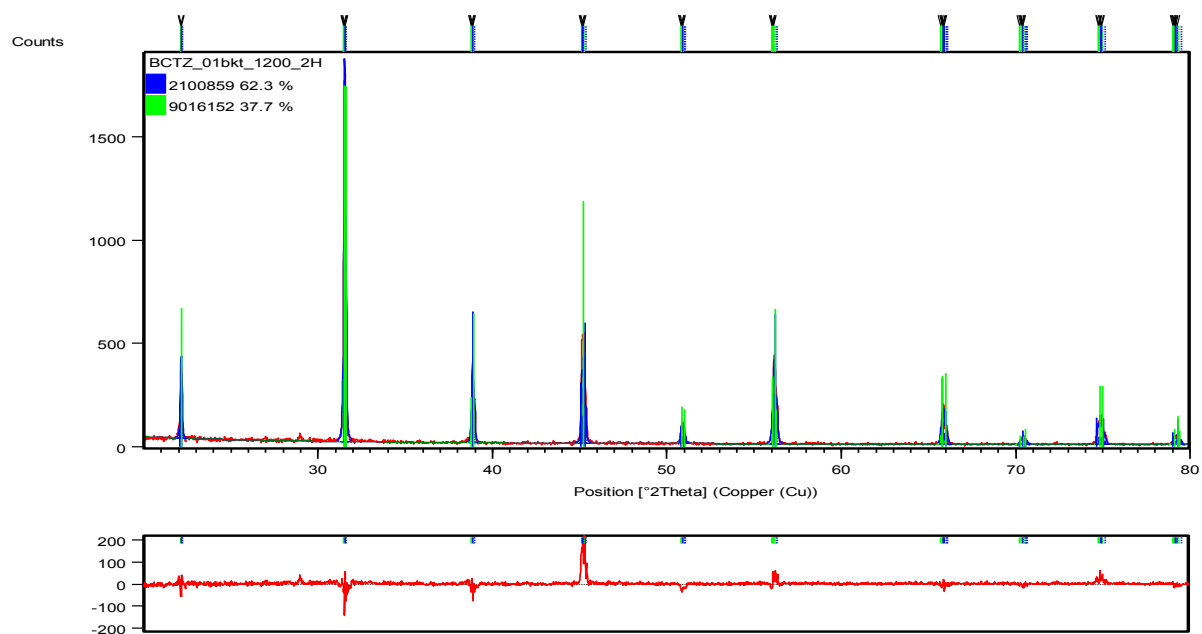
Céramique BCTZ0.08%KBT



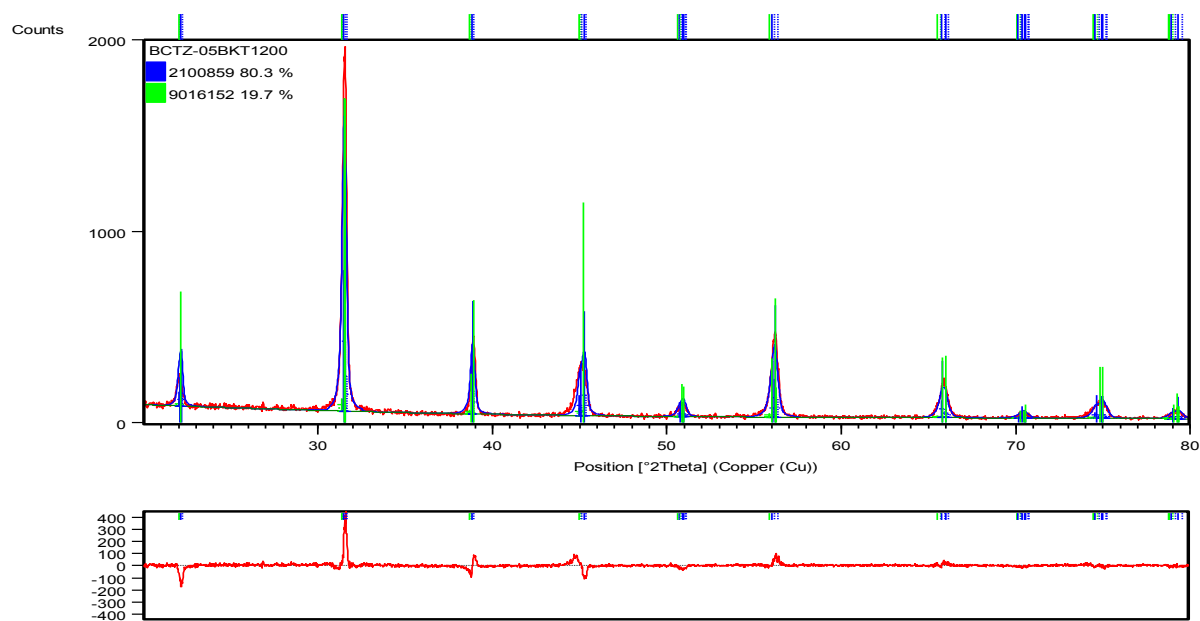
Céramique BCTZ0.1%KBT



Céramique BCTZ0.25%KBT

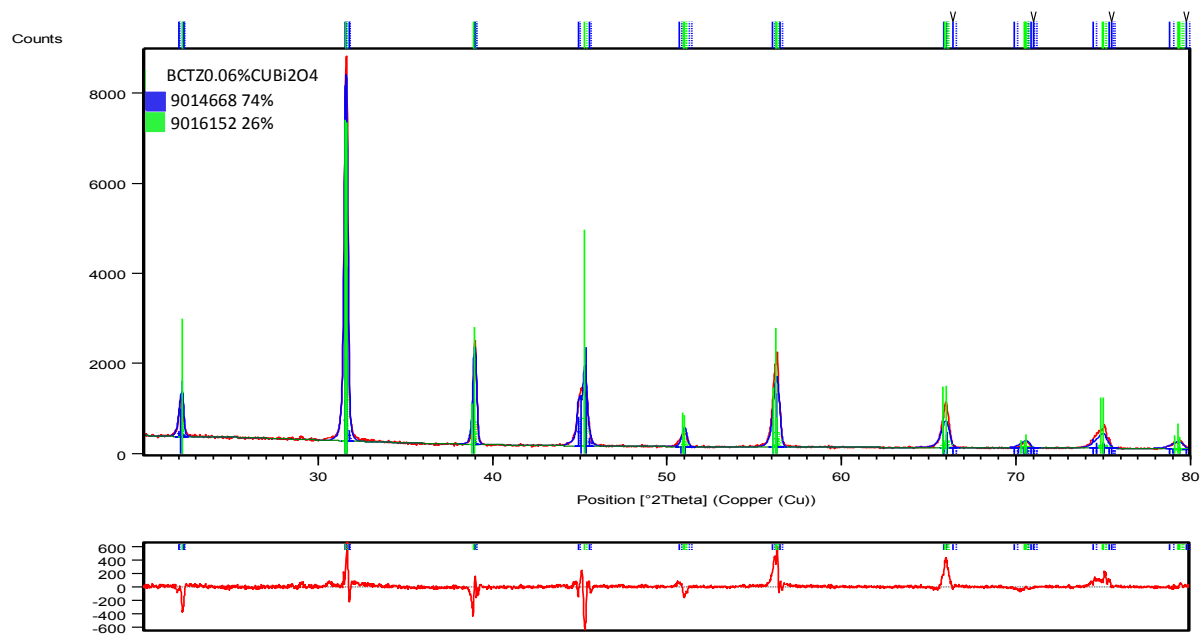


Céramique BCTZ0.5%KBT

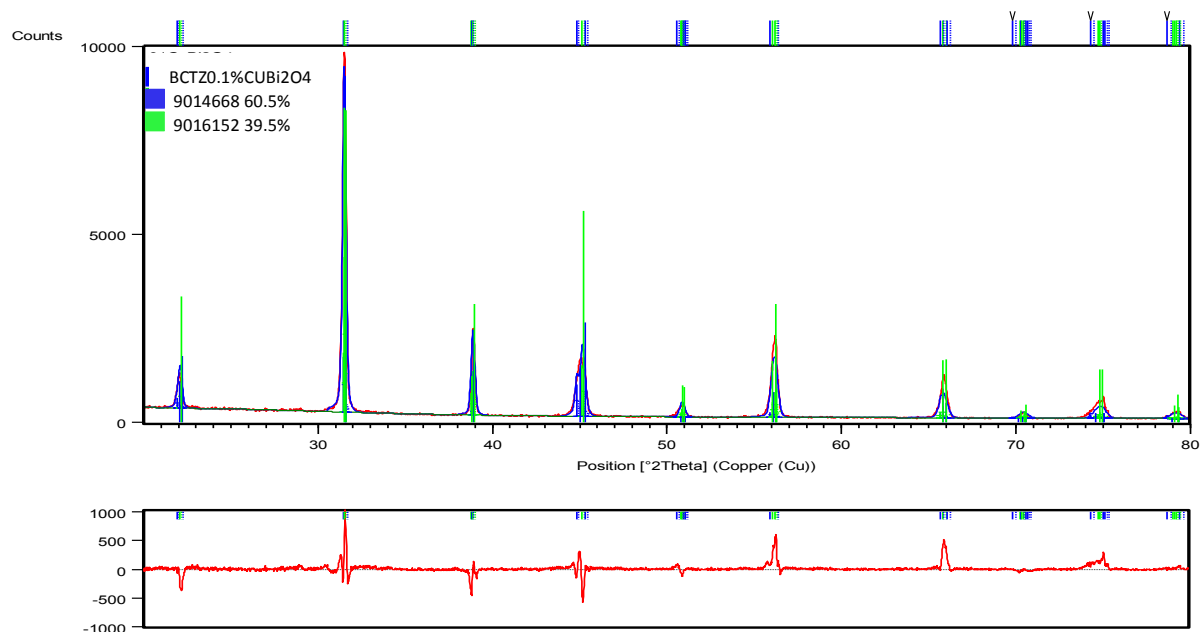


Céramiques BCTZ-x% CuBi₂O₄

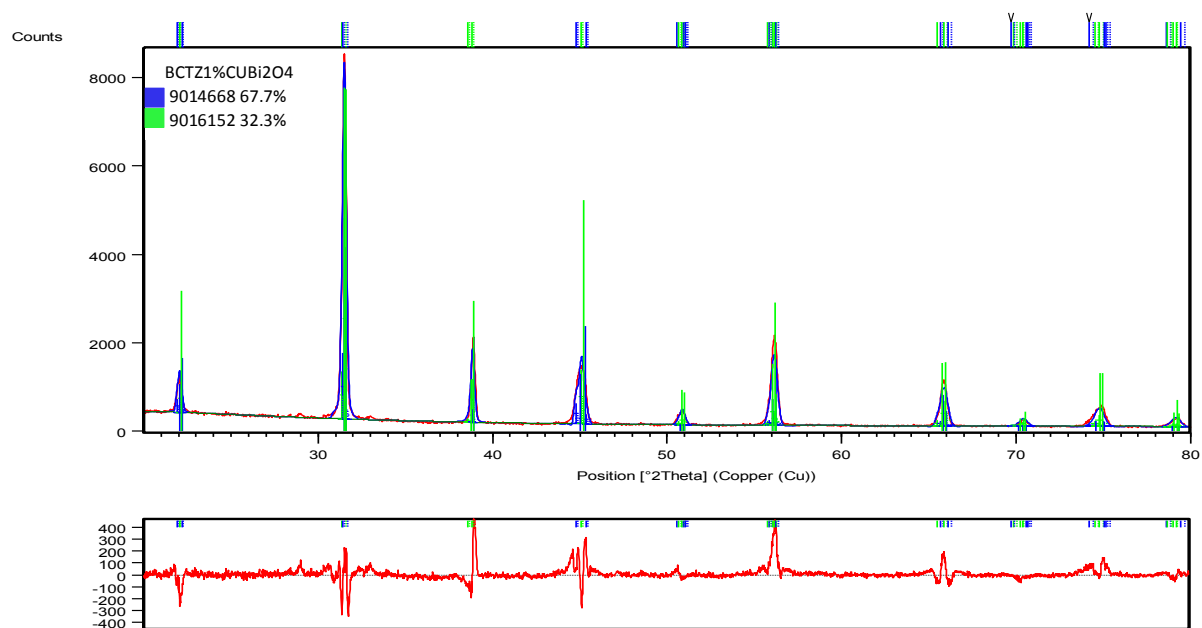
BCTZ-0.06 %CuBi₂O₄



BCTZ-0.1 %CuBi₂O₄



BCTZ-1 %CuBi₂O₄



Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet des procédés d'élaboration par voie solide et sol-gel des céramiques BCTZ et NBTS sur les propriétés structurales, piézoélectriques et électriques de ces compositions.

Des ajouts ont été utilisés en vue de synthétiser de nouvelles compositions présentant des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP). Les propriétés structurales et électriques de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ préparées à différentes températures de calcination 1250, 1280 et 1300°C et à plusieurs températures de frittage de 1400 à 1550°C ont été étudiées. La composition $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ calcinée à 1280°C et frittée à 1550°C présente d'excellentes propriétés piézoélectriques: un $d_{33}=420pC/N$, $k_p=41.57\%$. La présente étude a montré aussi que les températures de calcination et de frittage jouent un rôle important dans les propriétés structurales, diélectriques, et piézoélectriques des céramiques $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$. La composition BCTZ-0.25%KBT présente les meilleures propriétés piézoélectriques et diélectriques un $d_{33}=226pC/N$, et $\epsilon_r=10566.41$.

L'effet de CuO sur les propriétés structurales et diélectriques de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3 + 0,3.\% Sm_2O_3$ (NBTS) a été aussi étudiée en détail.

Abstract:

The objective of this work is to investigate the effect of synthesis processes of BCTZ and NBTS ceramics via solid and sol-gel method on structural, electrical and piezoelectric properties of these compositions. Additives were used to synthesize new compositions exhibiting high dielectric and piezoelectric properties in the vicinity of the morphotropic phase boundary (FMP). The structural and electrical properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ prepared at various calcination temperatures of 1250, 1280 and 1300 ° C and for several sintering temperatures of 1400- 1550 ° C were studied. The composition $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ calcined at 1280 ° C and sintered at 1550 ° C presents excellent piezoelectric properties($d_{33} = 420PC / N$, $k_p = 41.57\%$). This study also showed that the calcination and sintering temperatures have a significant effect on structural, dielectric and piezoelectric properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$. The composition BCTZ0.25% KBT exhibit optimal piezoelectric and dielectric properties ($d_{33} = 226pC / N$, and $\epsilon_r = 10566.41$).

CuO effect on the structural and dielectric properties of the composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3 + 0.3.\% Sm_2O_3$ (NBTS) was also studied in detail.