

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat Es Sciences

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie de l'environnement

Présenté par :

M^{lle} KENNOUR Sadia

THEME

Effet de la technique et des conditions de synthèses de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ sur les propriétés diélectriques et piézo-électriques.

Soutenue publiquement le : 13 / 02 / 2022

Devant le jury composé de :

Mr. MEZIANE Smail	Professeur	UMMTO	Président
Mr. CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M ^{me} AMAOUZ Nouara	Maître de conférences A	UMMTO	Co-Rapporteur
Mr. BOUZID Abderrazak	Professeur	U. BBA	Examineur
Mr. BOUMCHEDDA Khaled	Professeur	U. MBB	Examineur
Mr. HADJARSI Toufik	Directeur de recherche	CRTSE, Alger	Examineur
M ^{me} BOUGHRARA Dalila	Professeur	UMMTO	Invitée

Remerciements

*Ce travail de recherche a été effectué au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimiques « LCAGC » à l'Université de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **CHAOUCHI Ahcène**, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **CHAOUCHI Ahcène**, Professeur à la faculté des sciences de l'UMMTO et Madame **LAMRANI AMAOUZ Nouara**, Maître de conférences A, à la faculté des sciences de l'UMMTO pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de leur exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'ils n'ont pas cessé de manifester à mon égard, leur écoute et leur gentillesse. Leurs conseils et leurs critiques objectives m'ont permis de me remettre continuellement en question pour aller de l'avant.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **MEZIANE Smail**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur, **BOUZID Abderrezak**, Professeur à l'Université de Bourdj Bou Arriridj, pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant qu'examineur, à juger minutieusement cette thèse et participer au jury.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur **BOUMCHEDDA Khaled**, Professeur, à l'Université de Boumerdes, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire parti du jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur **HADJARSI Toufik**, directeur de Recherche à CRISE, Alger qui a aimablement accepté de juger ce travail en tant qu'examineur.*

*Mes remerciements vont également à Mme **BOUGHRARA Dalila épouse MOHELLEBI**, Professeure à l'Université UMMTO pour m'avoir honorée de sa présence et d'avoir accepter mon invitation.*

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Pour finir j'adresse mes remerciements à ma famille et tous mes amis. Merci pour votre soutien.

Dédicaces

Je dédie cette thèse de doctorat :

A mes très chers parents

A mon frère

A ma sœur et son mari

A mes adorables neveu et nièce : Ismail et Asma

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>PARTIE I</u> : Partie théorique	6
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	
I.1. Les matériaux diélectriques	7
I.1.1. Définition	7
I.1.2. La polarisation	7
I.2. Matériaux piézoélectriques	9
I.2.1. Définition de la piézoélectricité	9
I.2.2. Symétrie et piézoélectricité	9
I.2.3. Equations piézoélectriques	10
I.2.4. Coefficients piézoélectriques	11
I.2.5. Coefficient de couplage électromécanique	13
I.2.6. Coefficient de surtension mécanique	14
I.3. Matériaux ferroélectriques	14
I.3.1. Définition de la ferroélectricité	14
I.3.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques	15
I.3.3. Cycle d'hystérésis	16
I.3.4. Antiferroélectricité	17
I.4. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique	17
I.4.1. Définition	17
I.4.2. Point de Curie ferroélectrique T_c	18
I.4.3. Type et ordre de la transition ferroélectrique – paraélectrique	18
I.5. Matériaux ferroélectriques relaxeurs	19
I.6. Domaines d'utilisation des matériaux piézoélectriques	21
I.7. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite	22
I.7.1. Description de la structure pérovskite	22
I.7.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite	23

I.8. Matériaux piézoélectriques à structure pérovskite	24
I.8.1. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	24
I.8.2. BaTiO_3	28
I.8.3. $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT)	31
I.9. L'objectif du travail	34
Références bibliographiques	35
CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation	40
II.1. Différentes techniques de synthèse des poudres	41
II.1.1. Synthèse par voie solide	41
a) Mélange et broyage	41
b) Chamottage ou calcinations	42
c) Broyage de la chamotte	42
II.1.2. Synthèse par voie liquide ou chimique	42
a) Synthèse par voie coprécipitation	42
b) Synthèse par voie hydrothermale	42
c) Synthèse par voie sol-gel	43
d) Synthèse par voie sol-gel modifié dite semi-solide	43
II.2. Elaboration des céramiques	44
II.2.1. Mise en forme	44
II.2.2. Frittage	45
a) Définition	45
b) Les différents stades du frittage	45
II.2.3. Métallisation	46
II.3. Techniques de caractérisation	47
II.3.1. Diffraction des rayons X	47
II.3.2. Mesures de densité	47
II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.3.4. Spectroscopie IR	50

II.4. Caractérisations diélectriques et ferroélectriques	51
II.4.1 Mesures des propriétés diélectriques	51
II.4.2 Cycle d'hystérésis	53
II.5. Mesures des constantes piézoélectriques	54
II.5.1. Polarisation des céramiques	54
II.5.2. Mesure de coefficient de charge d_{33}	54
II.5.3. Mesure des constantes k_p et Q_m	55
II.6. Analyse par spectroscopie d'impédance complexe	55
II.6.1. Principe de la méthode	56
II.6.2. Interprétation des diagrammes d'impédance	56
II.6.3. Dispositif expérimental	57
Références bibliographiques	59
<u>PARTIE II</u> : Etude des céramiques élaborées par voie solide	
CHAPITRE III : Influence des conditions de frittage sur les propriétés des céramiques NBT-06BT	62
III.1. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ (NBT-06BT) par voie solide	63
III.2. Caractérisation de la poudre synthétisée	64
III.2.1. Caractérisation structurale par DRX	65
III.1.2. Caractérisation morphologique par MEB	65
III.3. Elaboration des céramiques	66
III.4. Effet de la température de frittage	67
III.4.1. Caractérisations structurales et morphologiques des céramiques	67
III.4.2. Propriétés diélectriques	69
III.4.3. Propriétés ferroélectriques	74
III.4.4. Propriétés piézoélectriques	75
III.5. Effet de la durée du palier de frittage	76
III.5.1. Caractérisations structurales et texturales des céramiques	76
III.5.2. Propriétés diélectriques	79

III.5. 3. Propriétés ferroélectriques	82
III.5. 4. Propriétés piézoélectriques	83
III. 6. Etude des propriétés électriques de la céramique NBT-06BT frittée à 1150°C/2h	84
III.7. Conclusion	87
Références bibliographiques	88
CHAPITRE IV : Influence des conditions de frittage sur les propriétés des céramiques NBT-06BT-0, 3% Sm	90
IV.1. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \% \text{Sm}_2\text{O}_3$ (NBT-06BT-0,3% Sm) par voie solide	91
IV.2. Caractérisation de la poudre synthétisée	92
IV.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge	92
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage	92
IV.3. Elaboration des céramiques	93
IV.4. Etude de l'influence du milieu de frittage sur la microstructure et les propriétés électriques des céramiques NBT-06BT-0,3% Sm	93
IV.4.1. Caractérisation texturale et structurale des céramiques	93
IV.4.2. Propriétés diélectriques	95
IV.4.3. Propriétés ferroélectriques et piézoélectriques	97
IV.4.4. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe	99
a) Module électrique	103
b) La conductivité	105
IV.5. Conclusion	110
Références bibliographiques	111
<u>PARTIE III</u> : Etude des céramiques élaborées par voie semi-solide	
CHAPITRE V : Effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques	113
V.1. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ (NBT-06BT) par voie semi-solide	114
V.2. Caractérisation de la poudre synthétisée	115

V.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge	115
V.2.2 Diffraction des rayons X	116
V.2.3. Microscopie électronique à balayage	117
V.3. Elaboration des céramiques	118
V.4. Caractérisation des céramiques	118
V.4.1. Diffraction des rayons X	118
V.4.2. Mesures de densité	119
V.4.3. Microscopie électronique à balayage	120
V.5. Propriétés diélectriques	121
V.6. Propriétés ferroélectriques	125
V.7. Propriétés piézoélectriques	127
V.8. Conclusion	128
Références bibliographiques	129
Chapitre VI : Capteur d'humidité : état de l'art et mesures	131
VI.1. Etat de l'art sur les capteurs chimiques	132
VI.1.1. Définition	132
VI.1.2. Constitution d'un capteur	132
VI.1.3. Les performances des capteurs	133
VI.2. Capteur d'humidité	134
VI.2.1. Types de capteurs d'humidité	135
VI.2.2. Principe de l'adsorption moléculaire	136
a) Définition de l'adsorption moléculaire	136
b) Phénomènes d'adsorption	137
c) La désorption	137
VI.2.3. Mécanisme de conduction à la surface du capteur d'humidité	138
VI.2.4. Le choix de la couche sensible	139
VI.3. Caractérisation structurale et morphologique	140
VI.4. Conception du capteur d'humidité	141

VI. 5. Etude des propriétés de détection de l'humidité	143
VI.5.1. Variation de la capacité en fonction de l'humidité et de la fréquence	143
VI.5.2. Variation de l'impédance en fonction de l'humidité et de la fréquence	145
VI.5.3. Etude de la sensibilité en fonction de l'humidité et de la fréquence	146
VI.5.4. Le temps de réponse et le temps de recouvrement	147
VI.5.5. Etude de l'hystérésis du capteur NBT-06BT	148
VI.6. Mécanisme de détection de l'humidité	149
VI.7. Conclusion	153
Références bibliographiques	155
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	159

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les céramiques piézo-électriques sont commercialisées depuis plusieurs décennies et leurs utilisations ne cessent d'augmenter. Aujourd'hui, ces matériaux sont intégrés dans une large gamme de dispositifs ; depuis l'allume-gaz jusqu'aux montres à quartz, en passant, depuis 2006, par l'injecteur piézoélectrique de Siemens, les capteurs dans l'industrie automobile et aéronautique, les accéléromètres, les haut-parleurs, l'échographie médicale, les trottoirs ou les sols électriques depuis 2009...etc.

Les matériaux à base de plomb sont les composés piézoélectriques les plus performants : on peut notamment citer la solution solide de Titano-Zirconate de Plomb ($(\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x})\text{TiO}_3$) appelé couramment PZT. Depuis sa découverte dans les années 50 avec ses propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques excellentes, le PZT est le matériau de référence pour les applications MEMS (Mechano Electro Mechanical Systems). D'autre part, de nombreuses études menées ces dernières années sur les céramiques PbTiO_3 , $\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{Li-Ca}_{0,3}\text{Pb}_{0,65}\text{TiO}_3$ ont montré leurs performances dans le domaine des capteurs d'humidité [1, 2].

Or pour des raisons écologiques et santé publique, l'utilisation du Plomb est limitée, voire interdite par la législation actuelle dans l'industrie de la microélectronique. Les déchets de fabrication et d'usinage des composants électroniques des différents appareils sont à l'origine d'une pollution importante ; les matériaux à base de plomb sont difficilement recyclables [3, 4]. Pour limiter les pollutions provenant de ces industries, la recherche s'est orientée vers la synthèse et le développement de matériaux écologiques sans Plomb. De nombreuses compositions dérivées ont été développées pour optimiser l'efficacité de ces matériaux grâce à l'utilisation de dopants/additifs et des procédés d'élaboration efficaces.

Les matériaux sans plomb sont classés en deux catégories en fonction de leur structure, on distingue : les matériaux à structure en feuillet ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) et les matériaux à structure pérovskite (les matériaux à base de potassium comme le $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ noté (KNN) et les matériaux à base de bismuth comme le $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ noté (NBT)).

Le matériau de composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ (NBT) a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de ses propriétés diélectriques intéressantes. Les valeurs intéressantes de la permittivité et des constantes piézoélectriques à température ambiante, ont fait de ce matériau

un candidat potentiel pour remplacer les pérovskites au plomb toxique. Des études antérieures ont montré que le NBT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A [5]. La substitution de BaTiO₃ (BT) dans (Na_{0,5} Bi_{0,5}) TiO₃ (NBT) donne de bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Le présent travail se focalise sur un matériau dérivé de (Na_{0,5} Bi_{0,5}) TiO₃ et exempt de plomb. Il s'agit du système (Na_{0,5} Bi_{0,5})_{0,94} Ba_{0,06} TiO₃ noté (NBT-06BT). Dans cette investigation, nous avons étudié l'effet de la méthode de synthèse et l'effet des conditions de frittage sur la microstructure et les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques du matériau céramique NBT-06BT. A cet effet, deux méthodes de synthèse ont été choisies ; la méthode solide et la méthode sol-gel modifiée. Les conditions de frittage ont été optimisées par le contrôle de la température, le temps et le milieu de frittage durant le traitement thermique. Une application comme capteur d'humidité a été réalisée pour la céramique NBT-06BT élaborée par voie semi-solide en étudiant les propriétés de détection de l'humidité du matériau NBT-06BT.

Cette thèse s'articule autour de six chapitres principaux répartis en trois parties. Dans la première partie nous rassemblons les notions théoriques et les techniques expérimentales. Les résultats expérimentaux et leurs discussions sont donnés dans les parties deux et trois.

La première partie est une partie théorique, elle regroupe les chapitres un et deux. Dans le premier chapitre, nous abordons les principes fondamentaux de la diélectricité, la piézoélectricité, la ferroélectricité et des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite. Puis une description de divers matériaux ferroélectriques sans plomb, notamment NBT-BT, matériaux qui constituent l'objet de ce travail de recherche.

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 modifiée et résume les principales techniques de caractérisation utilisées pour l'étude structurale, texturale et électrique des matériaux synthétisés.

Dans la deuxième partie nous avons étudié les céramiques NBT-06BT élaborées par voie solide. Cette partie regroupe les chapitre trois et quatre. Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'influence des conditions de frittage : température et durée du palier de frittage

sur la morphologie et les propriétés structurales et électriques du matériau élaboré. Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'effet du dopage au samarium. Nous avons caractérisé les céramiques $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3\% \text{Sm}_2\text{O}_3$ (NBT-06BT-0,3%Sm) et étudié l'influence du milieu de frittage sur la morphologie et les propriétés structurales et électriques du matériau élaboré.

La troisième partie est consacrée à l'étude des céramiques NBT-06BT élaborées par voie sol-gel modifiée, appelée aussi méthode semi-solide et leur application comme capteur d'humidité. Elle regroupe les chapitres cinq et six. Dans le cinquième chapitre, nous présentons le protocole expérimental de la synthèse par voie semi-solide des matériaux céramiques NBT-06BT, ainsi que les résultats de l'étude de l'influence de la température de frittage sur la microstructure et les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques du matériau élaboré. Quant au chapitre six, il est dédié à l'application du matériau élaboré dans le domaine des capteurs d'humidité. Nous rappelons dans un premier temps la définition et les propriétés des capteurs en particulier les capteurs d'humidité et les différents types. Nous exposons ensuite les résultats de l'étude des propriétés de détection de l'humidité du matériau NBT-06BT élaboré.

Cette thèse se voit clôturée par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus dans cette investigation suivie de perspectives.

Références bibliographiques

- [1] L. Jingbo, L. Wenchao, Z. Yanxi, W. Zhimin. "Preparation and characterization of Li⁺-modified Ca_xPb_{1-x}TiO₃ film for humidity sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 75.1-2 (2001): 11-17.
- [2] Y. H. Jeong, S. H. Lee, J. H. Yoo, C. Y. Park. "Voltage gain characteristics of piezoelectric transformer using PbTiO₃ system ceramics." *Sensors and Actuators A: Physical* 77.2 (1999): 126-130.
- [3] Y. Guo, K. I. Kakimoto, H. Ohsato. "Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-SrTiO₃ ceramics." *Solid State Communications* 129.5 (2004): 279-284.
- [4] L. Chen, H. Fan, M. Zhang, C. Yang, X. Chen. "Phase structure, microstructure and piezoelectric properties of perovskite (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}NbO₃-Bi_{0.5}(K_{0.15}Na_{0.85})_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics." *Journal of alloys and compounds* 492.1-2 (2010): 313-319.
- [5] M. Rawat, K. L. Yadav. "Structural, dielectric and ferroelectric properties of Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ ceramics." *Ceramics International* 39.4 (2013): 3627-3633.

Partie I

Partie théorique

CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique décrivant les notions de base qui seront nécessaires pour notre étude. Dans un premier temps nous donnons un rappel sur les matériaux diélectriques, les matériaux piézoélectriques et les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite. Ensuite une description des matériaux oxyde à structure pérovskite en particulier le titanate de bismuth et de sodium $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, noté « NBT » et le titanate de baryum BaTiO_3 noté « BT ».

I.1. LES MATERIAUX DIELECTRIQUES

I.1.1. Définition

Les matériaux diélectriques sont classiquement assimilés aux matériaux isolants. Ces derniers sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (4 eV); l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est par conséquent insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés.

A la différence d'un métal ou d'un milieu conducteur contenant des charges libres, les isolants et les semi-conducteurs ont des charges liées qui ne sont susceptibles d'effectuer que de faible déplacement par rapport à leur position d'équilibre. Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation.

I.1.2. La polarisation

La polarisation diélectrique est, par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume. Tout matériau diélectrique, possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures d'un condensateur.

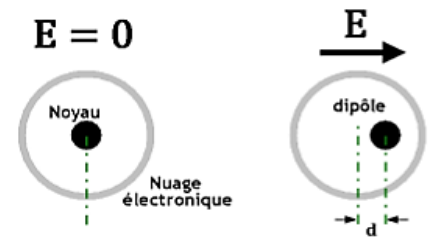
Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale et est égale à P_t . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes :

$$P = P_e + P_i + P_d + P_c$$

où P_e , P_i , P_d et P_c représentent respectivement la polarisation électronique, ionique, dipolaire et charges d'espace. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes.

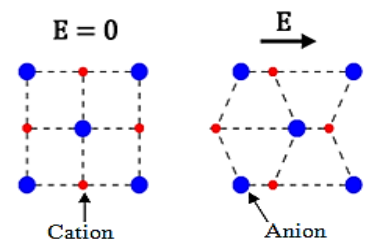
Polarisation électronique (P_e)

Elle provient du déplacement des centres de gravité du nuage électronique par rapport au noyau, d'où l'apparition de moments dipolaires dirigés suivant le champ électrique appliqué. Ce mécanisme s'établit très rapidement et persiste jusqu'à des fréquences de 10^{16} Hz.



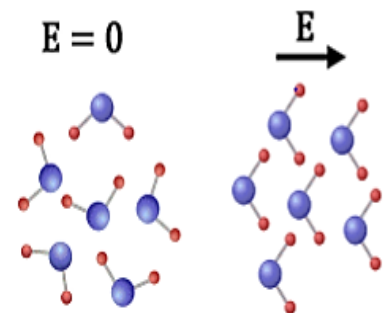
Polarisation ionique (P_i)

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourds et donc moins mobiles que les électrons. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de 10^{11} Hz.



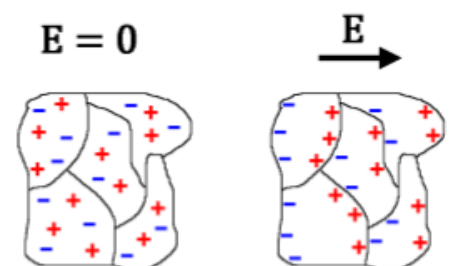
Polarisation dipolaire (P_d)

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 et il se manifeste jusqu'à des fréquences de 10^8 Hz.



Polarisation par charge d'espace (P_c)

Ce sont les porteurs de charges libres du matériau qui participent à la création de ce type de polarisation, sous l'action



d'un champ appliqué, les électrons ou ions peuvent se déplacer et se concentrer au niveau des défauts ou des joints de grains créant ainsi des dipôles. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences (10^3 - 10^5 Hz).

I.2. MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

I.2.1. Définition de la piézoélectricité

Le phénomène de piézoélectricité a été observé pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Just Haüy et a été étudié par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 [1] ; Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec. Cet effet appelé « *effet piézoélectrique direct* », ce phénomène est réversible. L'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique c'est « *l'effet piézoélectrique inverse* ». Cet effet inverse a été suggéré théoriquement par Lippmann en 1881 et mis en évidence expérimentalement par les frères Curie [2]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la figure I.1.

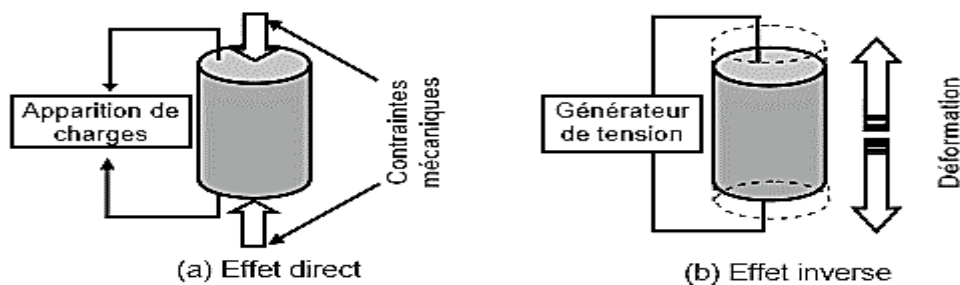


Figure I.1 : Représentation de l'effet direct (a) et inverse (b) de la piézoélectricité.

I.2.2. Symétrie et piézoélectricité

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille [3]. Cette polarisation est créée par la séparation des barycentres des charges positives et des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe.

Pour qu'un matériau soit piézoélectrique, sa structure cristalline doit être nécessairement non centro-symétrique. Sur les 32 classes cristallines existantes, 21 ne présentent pas de centre de symétrie et seulement 20 classes cristallines sont piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 possèdent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur ; elles sont dites pyroélectriques et polaire en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Enfin les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur [3] (figure I.2).

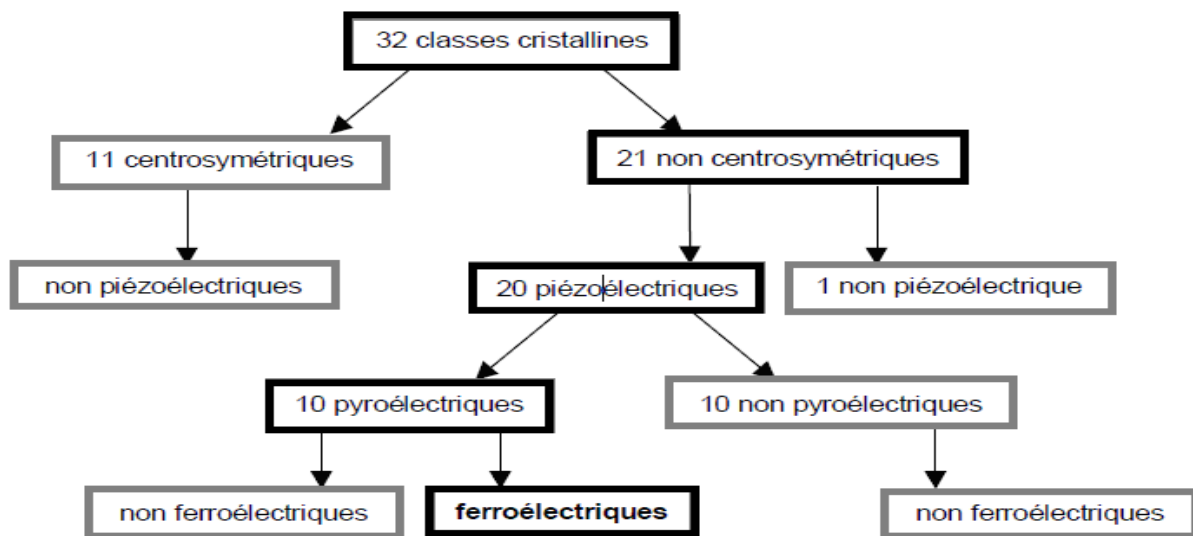


Figure I.2 : Classes cristallines et propriétés électriques.

I.2.3. Equations piézoélectriques

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique. Pour décrire le couplage entre ces deux formes d'énergie dans un matériau piézoélectrique, on néglige l'effet thermique. Des équations piézoélectriques sont démontrées en reliant toutes les variables (tableau I.2). Trois types de variables interviennent [4] :

- Coefficients purement électriques.
- Coefficients purement mécaniques.
- Coefficients mixtes traduisant le couplage entre les deux premières catégories.

Soient :

- S : la déformation mécanique.
- T : la contrainte mécanique.
- D : l'induction électrique.
- E : le champ électrique.

Tableau I.2 : Les équations piézoélectriques

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

Avec :

$[]^t$ est la transposée de la matrice $[]$.

$()^X$ indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul.

T (N/m²) : Contrainte mécanique.

S (m/m) : Déformation relative.

E (V/m) : Champ électrique.

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

s (m²/N) : Compliance ou susceptibilité élastique.

c (N/m²) : Raideur ou constante élastique.

ε (F/m) : Permittivité électrique.

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

I.2.4. Coefficients piézoélectriques

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. A partir des équations précédentes, on peut déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques [5].

$$d_{mi} = \varepsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E \quad e_{mi} = \varepsilon_{nm}^S h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E$$

$$g_{mi} = \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mj} s_{ji}^D \quad h_{mi} = \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D$$

avec $m, n = 1 \text{ à } 3$ et $i, j = 1 \text{ à } 6$

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 liaison entre la contrainte mécanique et le champ électrique à induction nulle ou constante (en V.m/N ou m²/C).

Constante piézoélectrique « e » : indique la liaison entre la déformation et l'induction électrique à champ nul ou constant (en C/m² ou N/V.m).

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

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

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

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

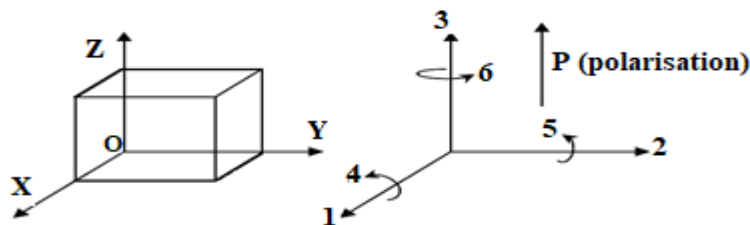


Figure I.3 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique.

1.2.5. Coefficient de couplage électromécanique

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique (ou inversement). Il est caractérisé par un coefficient de couplage « k » [6].

La définition du coefficient de couplage k en accord avec les normes I.R.E [5, 7, 8] est donnée par l'équation suivante :

$$k = \frac{U_m}{\sqrt{U_E \times U_D}}$$

avec : U_E : l'énergie élastique ; U_D : énergie diélectrique et U_m : énergie d'interaction, ou mutuelle, élasto-diélectrique.



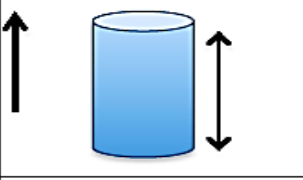

Ce coefficient de couplage est obtenu à partir d'une étude thermodynamique du système, considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques.

Ainsi, on peut quantitativement écrire :

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}}$$

L'expression du coefficient de couplage dépend de la forme de la céramique et de son mode de vibration. Le tableau I.3 regroupe les principaux coefficients de couplage, selon la forme et le mode de vibration.

Tableau I.3 : Différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique [9].

Forme de l'échantillon	Mode de vibration	Conditions	Coefficient de couplage
	Épaisseur	$\frac{d}{t} > 10$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{\varepsilon_{33}^S \cdot C_{33}^D}}$
	Radial	$\frac{d}{t} > 10$	$k_p = K_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{S_{12}^E}{S_{11}^E}}}$
	Longitudinal	$d < \frac{h}{2.5}$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\varepsilon_{33}^T \cdot S_{33}^E}}$
	Transversal	$e, l < \frac{L}{5}$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{S_{11}^E \cdot \varepsilon_{33}^T}}$
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>			

1.2.6. Coefficient de surtension mécanique

Le coefficient de surtension mécanique « Q » appelé aussi facteur de qualité mécanique mesure les pertes mécaniques dans la céramique. Il est défini par :

$$Q = 2\pi \cdot \frac{\text{énergie maximum emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

I.3. MATERIAUX FERROELECTRIQUES

I.3.1. Définition de la ferroélectricité

La ferroélectricité est l'aptitude de certains cristaux polaires à posséder une polarisation spontanée, inversable sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment fort [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.

I.3.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques

Les céramiques ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaines ». Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [3, 11].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71° , 90° et 109° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. Le matériau ainsi polarisé devient anisotrope. La figure I.4 représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

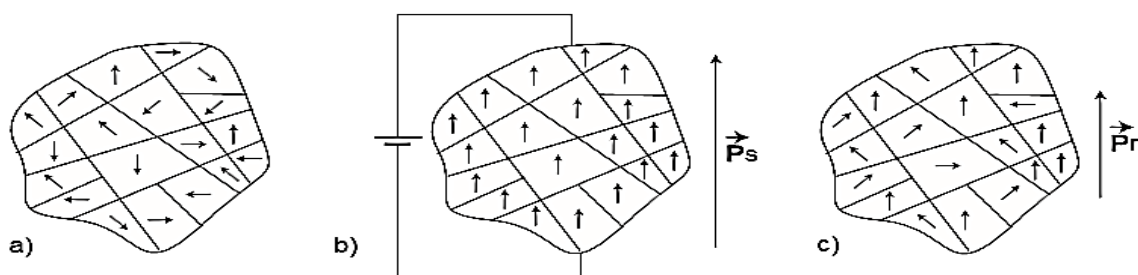


Figure I.4: Schéma de la polarisation des domaines : avant polarisation (a), pendant polarisation (b) et après polarisation (c) [12].

I.3.3. Cycle d'hystérésis

Le matériau ferroélectrique polarisé sous champ électrique possède un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanente à champ nul. 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.5). Le champ coercitif noté E_c est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. La polarisation rémanente P_r correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à $\pm P_s$.

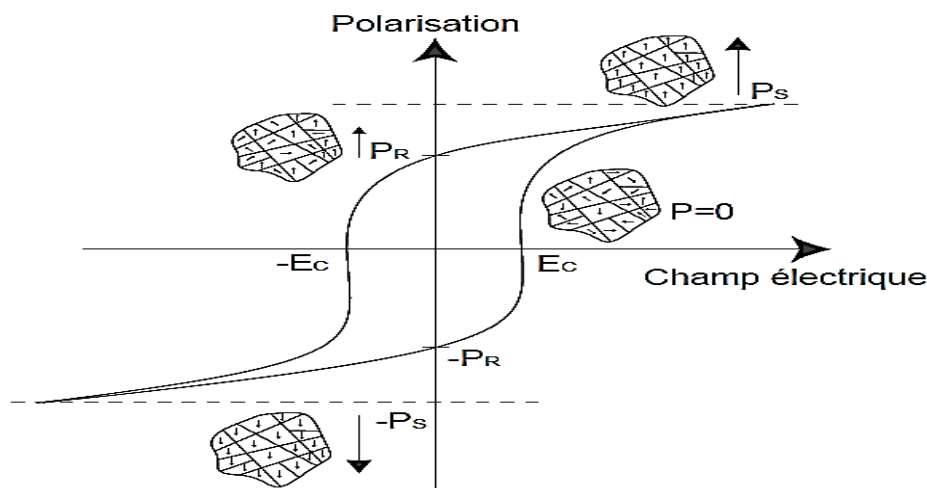


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique.

Dans la phase paraélectrique, le cycle disparaît et la variation de la polarisation sous champ devient linéaire (figure I.6).

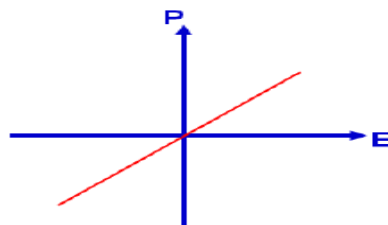


Figure I.6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau paraélectrique.

I.3.4. Antiferroélectricité

Les matériaux antiferroélectriques sont des matériaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont anti-parallèles entre eux. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase anti-ferroélectrique – ferroélectrique qui correspond à une orientation parallèle des dipôles. Le champ électrique critique E_{crit} correspond à la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit.

Ces matériaux ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique qui leur est appliqué. Contrairement aux ferroélectriques, leur polarisation s'annule après la suppression du champ électrique comme le montre la figure I.7. Cette courbe a la forme d'une double boucle, caractéristique des matériaux antiferroélectriques [10].

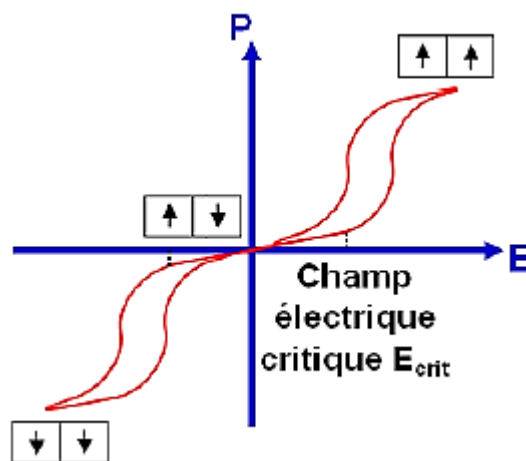


Figure I.7 : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique.

I.4. TRANSITION DE PHASE D'UN MATERIAU FERROELECTRIQUE

I.4.1. Définition

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

I.4.2. Point de Curie ferroélectrique T_c

Le point de Curie T_c est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît, c'est-à-dire passage de l'état ferroélectrique (polaire) à l'état paraélectrique (non polaire). La phase paraélectrique a toujours une symétrie cristallographique plus grande que celle de la phase ferroélectrique.

La permittivité diélectrique relative ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$) atteint une valeur maximale à la température de Curie. Au-delà de cette température, le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et la permittivité relative suit la loi de Curie-Weiss [3] :

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

Avec : C : Constante de Curie
 T_0 : Température de Curie Weiss (K)
 T : Température absolue (K)

I.4.3. Type et ordre de la transition ferroélectrique – paraélectrique

Quand un matériau est refroidi à une température inférieure à la température de Curie, la transition de phase qui se produit peut-être de type ordre – désordre et/ou de type displacif.

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

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A $T \leq T_c$, les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase haute température pour créer une polarisation spontanée ; c'est le cas des matériaux de structure pérovskite (figure I.8).

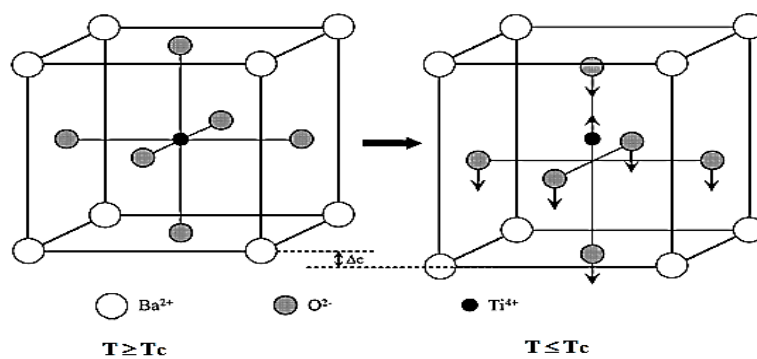


Figure I.8 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO₃ de structure pérovskite. Le déplacement relatif des ions Ti⁴⁺ et O²⁻ dans des directions opposées est à l'origine de la polarisation spontanée.

La transition de phase ferroélectrique – paraélectrique est dite du 1^{er} ordre quand le volume, l'entropie et la polarisation spontanée varient de façon discontinue au point de Curie et du 2nd ordre quand ces grandeurs varient de façon continue au point de Curie et leurs dérivées premières présentent une discontinuité. Par exemple, la transition de phase du titanate de baryum est du 1^{er} ordre alors que celle du niobate de lithium est du 2nd ordre.

I.5. MATERIAUX FERROELECTRIQUES RELAXEURS

Les ferroélectriques relaxeurs présentent des caractéristiques similaires aux ferroélectriques classiques, telles que l'existence d'un maximum de permittivité en fonction de la température. Toutefois, aucune transition de phase n'est observée à ce maximum, contrairement aux ferroélectriques classiques. La figure I.9 résume les principales caractéristiques des ferroélectriques relaxeurs par rapport à celles des ferroélectriques classiques.

- Un ferroélectrique classique possède une forte polarisation rémanente (Pr) caractéristique d'un ordre ferroélectrique à longue distance (figure I.9 a). A l'inverse, la polarisation rémanente d'un ferroélectrique relaxeur est beaucoup plus faible, même si de fortes valeurs de polarisation peuvent être atteintes sous champ électrique (figure I.9 a).
- La polarisation s'annule à T_c dans un ferroélectrique classique, contrairement à un ferroélectrique relaxeur pour lequel la polarisation rémanente persiste au-delà de la température du maximum de permittivité T_m (figure I.9 b).

- La permittivité d'un ferroélectrique classique présente un pic fin et aigu à la température de Curie (T_c), dont la position en température est indépendante de la fréquence de mesure. Au contraire, le pic de permittivité d'un ferroélectrique relaxeur est très large et la position de son maximum dépend de la fréquence (figure I.9 c).
- Au-dessus de T_c , la permittivité suit une loi de Curie-Weiss pour un ferroélectrique classique. Par contre, pour un ferroélectrique relaxeur, un écart à la loi de Curie-Weiss est observé sur plusieurs dizaines de degrés au-dessus de T_m (figure I.9 c). Ce n'est qu'à plus haute température que la loi de Curie-Weiss est vérifiée.

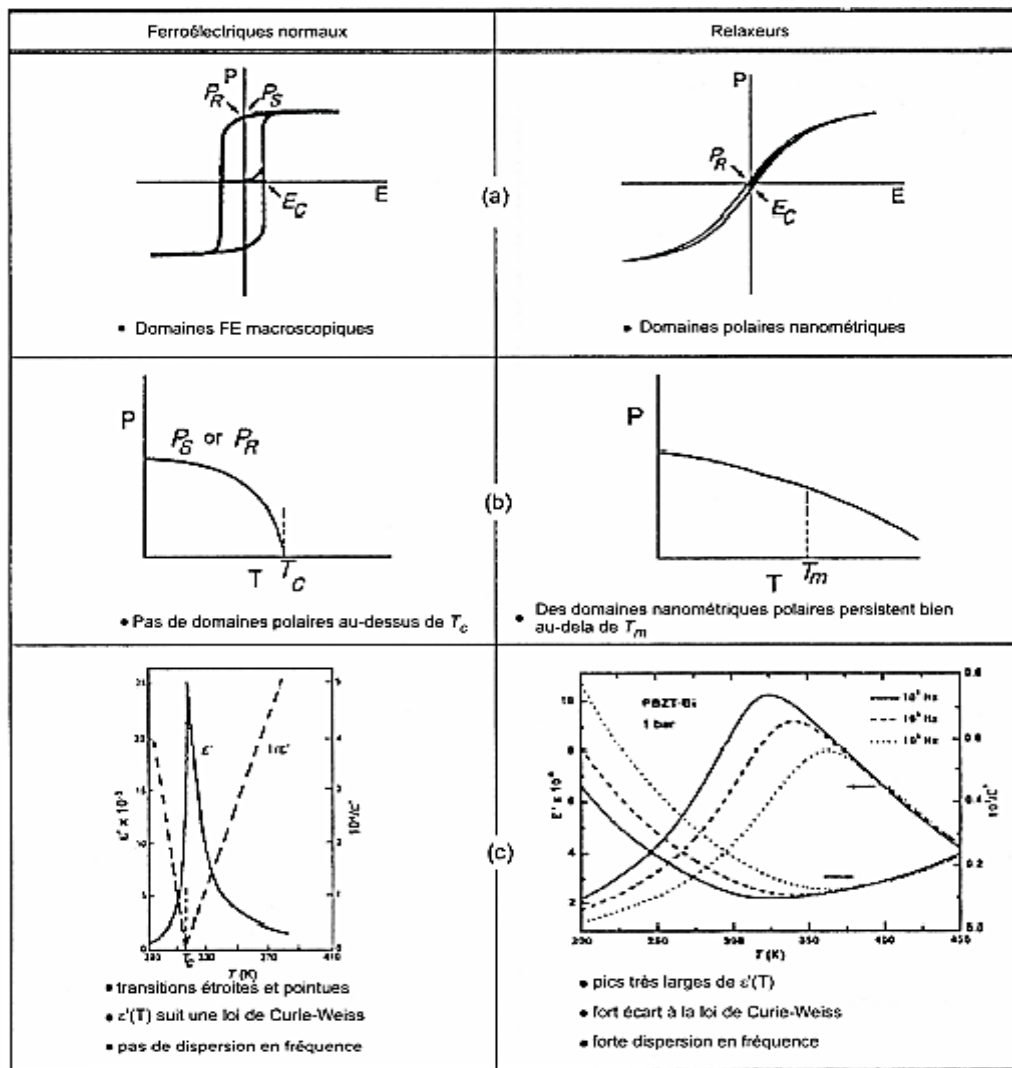


Figure I.9 : Comparaison entre un ferroélectrique classique et un ferroélectrique relaxeur [13].

I.6. DOMAINES D'UTILISATION DES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

Les applications utilisant les matériaux piézoélectriques sont nombreuses. L'exploitation de l'effet direct, de l'effet indirect ou des deux permet une large diversité d'application. Le tableau I.4 résume les applications des matériaux piézoélectriques en fonction de la propriété utilisée. La plupart des applications listées font appel aux matériaux piézoélectriques sous formes de céramiques (synthèse facile par voie solide, bonnes propriétés piézoélectriques), de monocristaux (synthèse difficile, coût élevé mais très bonnes propriétés piézoélectriques), de polymères (synthèse facile mais couplage électromécanique faible) et de composites (céramiques découpées et noyées dans des résines). Il est également possible d'utiliser les matériaux piézoélectriques sous forme de couche minces.

Tableau I.4 : Application des matériaux piézoélectriques en fonction de l'effet utilisé.

<i>Applications basées sur l'effet direct</i>	<i>Applications basées sur l'effet inverse</i>	<i>Applications basées sur les deux effets</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Microphone, - Hydrophone, - Capteur de choc, - Accéléromètres, - Bouton poussoir, - Allumage, - Capteur de pression ou de contraintes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Haut-parleur, - Buzzer, - Transducteur sonar, - Nébuliseur, - Nettoyage par ultrasons, - Moteurs ultrasonores, - Relais, - Micropositionnement, - Ajustement laser, - Imprimante à jet d'encre, - Dispositifs acousto-optiques, - Pompe piézoélectrique, - Bistouri piézoélectrique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie), - CND par ultrasons, - Détecteur de proximité ou de présence, - Mesure de distance ou de débits, - Gyroscope, - Filtre fréquentiels (ondes volumiques SAW), - Lignes à retard, - Transformateur piézoélectrique.

L'une des applications importantes des matériaux piézoélectriques est les capteurs. Ces composants électroniques occupent une place importante dans divers domaines technologiques, tel que la santé, l'environnement, l'industrie automobile ...etc.

I.7. MATERIAUX FERROELECTRIQUES DE TYPE PEROVSKITE

I.7.1. Description de la structure pérovskite

La pérovskite est un minéral naturel de composition CaTiO_3 dont la formule générale est ABO_3 . On appelle structure pérovskite l'ensemble des cristaux présentant la même structure cristalline que la pérovskite. La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les sommets du cube sont occupés par le cation A de grand rayon, bivalent et de coordinence 12 (ex : Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , ...), le centre de la maille est occupé par le cation B de rayon ionique inférieur à celui de A, de charge plus importante avec une coordinence 6 (ex : Ti^{4+} , Sn^{4+} , W^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ...) et les centres des faces sont occupés par l'ion d'oxygène. La structure pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A. La figure I.10 est une représentation de la maille pérovskite cubique de BaTiO_3 .

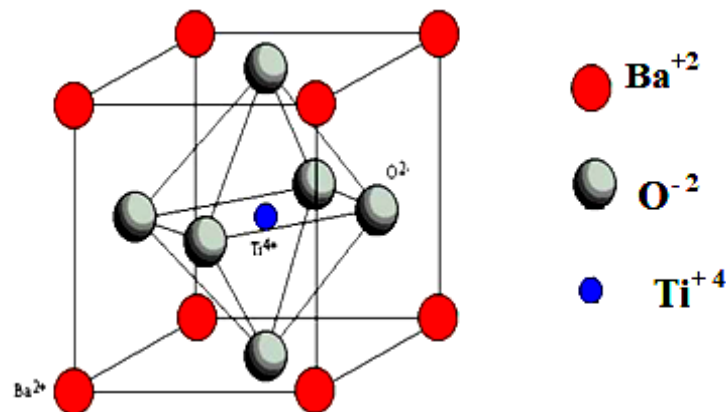


Figure I.10 : Structure pérovskite cubique de BaTiO_3 .

On distingue deux types de pérovskite selon l'occupation des sites A et B :

- **Structures pérovskites simples** : ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atomes : PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 , ...
- **Structures pérovskites complexes** : ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A

ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3, \dots$

Dans la symétrie Pm3m correspondant à la structure pérovskite idéale, les pérovskites sont non polaires. Les structures non idéales existent et sont alors polaire, elles correspondent à des symétries plus basse. Leurs mailles présentent de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Dans certains cas, la maille peut être distordue et non polaire (ex : CaSnO_3).

I.7.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs.

- Le premier est *le facteur de tolérance t*, défini par Goldschmidt [14]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)}$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O.

Le facteur de tolérance t quantifie globalement la compacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. La structure pérovskite est stable que si le facteur t est compris entre 0.8 et 1.08 et elle est d'autant plus stable que t est proche de 1.

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
 - Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
 - Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans Réseau.
- Le deuxième critère de stabilité de la pérovskite est *l'ionicté de la liaison anion-cation*, le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [15] à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

où X_{A-O} , X_{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.

I.8. MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES A STRUCTURE PEROVSKITE

Parmi les matériaux piézoélectriques à structure pérovskite, le zircono-titanate de plomb noté PZT, est le matériau le plus utilisé depuis son apparition en 1954. Ses propriétés piézoélectriques supplantent de loin celles des cristaux non ferroélectriques, font de ce matériau un candidat potentiel dans les diverses applications technologiques. A cause de la toxicité du plomb et afin de résoudre les problèmes liés à la récupération et au recyclage du matériau en fin de vie, des investigations intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT. Ceci a amené les chercheurs à se pencher sur des solutions solides à base de titanate de baryum BaTiO_3 (BT), de niobate de potassium et de sodium (KNN), de titanate de sodium et de bismuth (NBT), etc.

I.8.1. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Le composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenskii [16]. Il est alors décrit comme une structure pérovskite dans laquelle, le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B. La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique $R3m$ [17], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur monocristal [18] a permis de préciser que le groupe d'espace était $R3c$. Une étude plus récente menée par Jones, G. O et al. réalisée également par diffraction des neutrons, confirme ce résultat [19]. Les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante, ont été établis comme suit : $a_H = 5.4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13.5048 \text{ \AA}$.

Les travaux portant sur l'étude de NBT en fonction de la température [17-19, 20-24], s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase se produisent dans ce composé. Il existe donc trois variétés polymorphiques de NBT : une rhomboédrique (R), une tétragonale (T) et une cubique (C) (figure I.11). La transition « C \rightarrow T » s'étale sur une quarantaine de degrés ; c'est du même ordre de grandeur que pour les transitions de phase rencontrées dans les PZT et s'explique alors, de la même façon, par une distribution des énergies de liaison liée

au désordre cationique présent dans ces composés. Cette transition est marquée par l'apparition de domaines ferroélastiques [25]. En revanche, la transition « T → R » est beaucoup plus étalée en température et elle est jusqu'alors encore mal comprise. La figure I.11 schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées.

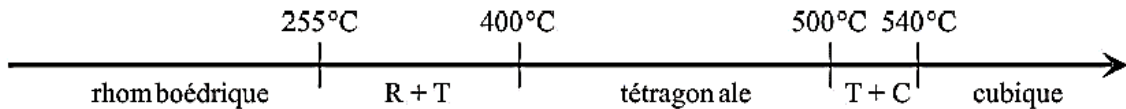


Figure I.11 : Schéma des différentes transitions de phase dans NBT [19].

A température ambiante, le groupe d'espace de NBT est R3c. Par conséquent, son groupe ponctuel est 3m et il fait partie des composés pyroélectriques (polaires). Sa polarisation spontanée est de l'ordre de $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [26-28]. De plus, la direction de sa polarisation peut être inversée sous l'action d'un champ électrique. NBT est donc un matériau ferroélectrique, dont le champ coercitif mesuré sur céramique est compris entre 6 et 7.5 kV/mm [27, 28], alors qu'il est plus faible sur monocristal (2.8 kV/mm [26]). En qualité de matériau ferroélectrique, NBT possède également des propriétés piézoélectriques. Ses coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de $d_{33} = 65 \text{ pC/N}$ [27-29].

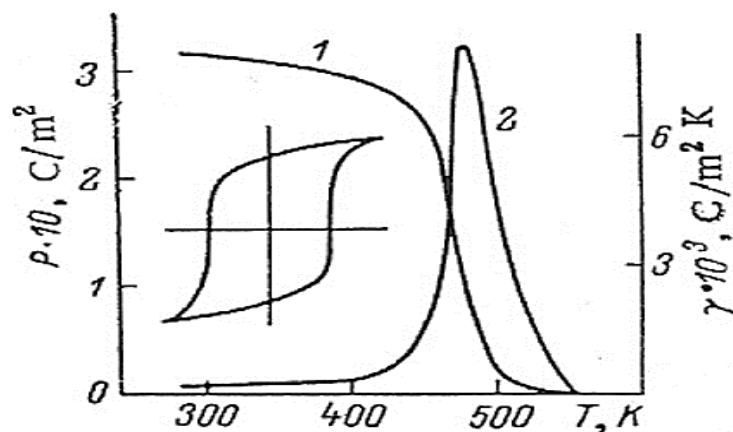


Figure I.12 : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température [26].

En fonction de la température, NBT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. Plusieurs auteurs [26, 30] ont montré grâce à des mesures de courant pyroélectrique, que NBT est ferroélectrique jusqu'à 200-230°C (figure I.12). Au-delà, il se comporte comme un matériau anti-ferroélectrique c'est-à-dire qu'une double boucle est observée sur le cycle d'hystérésis P-E [31-33] (figure I.13). Toutefois, les études par diffraction des rayons X [21] et des neutrons [19] n'ont jamais mis en évidence un doublement des paramètres de maille, caractéristique des matériaux anti-ferroélectriques. De surcroît, une activité piézoélectrique a été détectée au-dessus de 230 °C [34], attestant la présence d'une phase non centro-symétrique. C'est pourquoi Suchanicz [31], a émis l'hypothèse que ce phénomène (double boucle) serait la réponse d'un système où plusieurs phases coexisteraient (rhomboédrique et tétragonale) sous l'action d'un champ électrique fort.

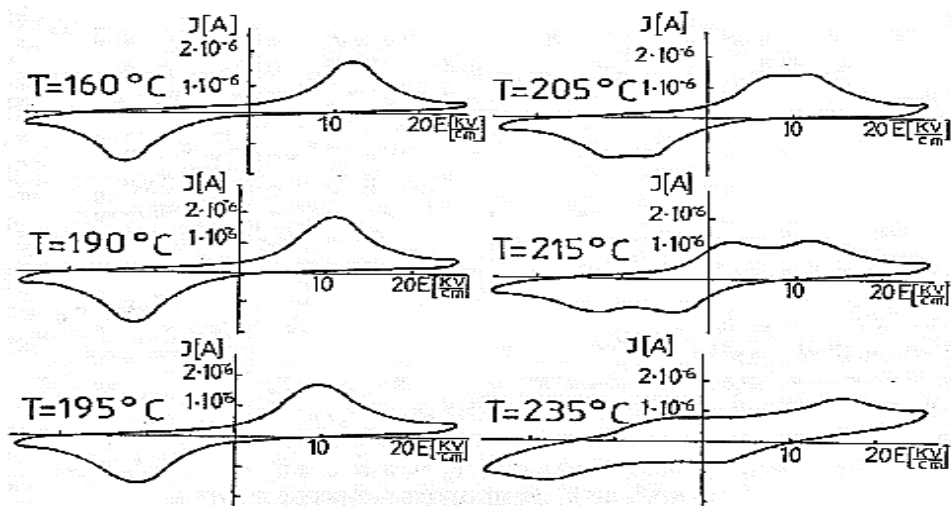


Figure I.13 : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différentes températures [31].

La mesure de la permittivité en fonction de la température apporte également beaucoup d'informations sur l'existence et la température des transitions de phase dans les matériaux ferroélectriques. La figure I.14 représente l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour une céramique de NBT.

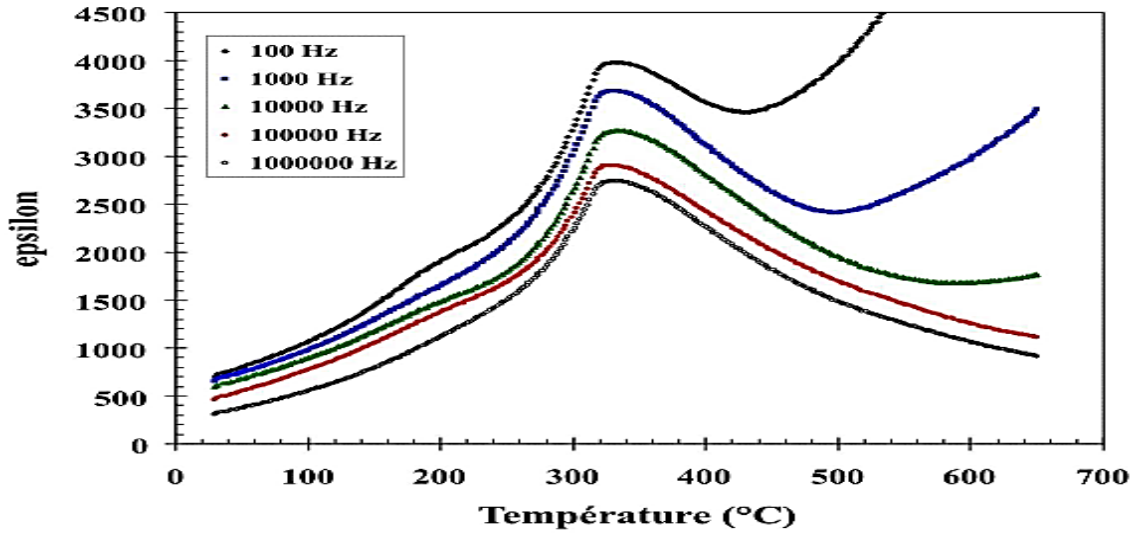


Figure I.14 : Evolution de la permittivité de NBT en fonction de la température à différentes fréquences [35].

Deux anomalies sont observées : un épaulement vers 230 °C, qui correspond à la fin de l'état ferroélectrique et un large maximum vers 320°C. Au-delà de la deuxième anomalie et à partir de 400 °C, la loi de Curie-Weiss est vérifiée (figure I.15) et NBT est par conséquent paraélectrique [35]. En principe, le maximum de la permittivité est lié à une transition de phase, mais des auteurs ont suggéré que ce maximum pour NBT serait plutôt attribuable à un ensemble d'interaction entre une matrice non polaire (tétraogonale) et des clusters polaires (rhomboédriques) [36, 37].

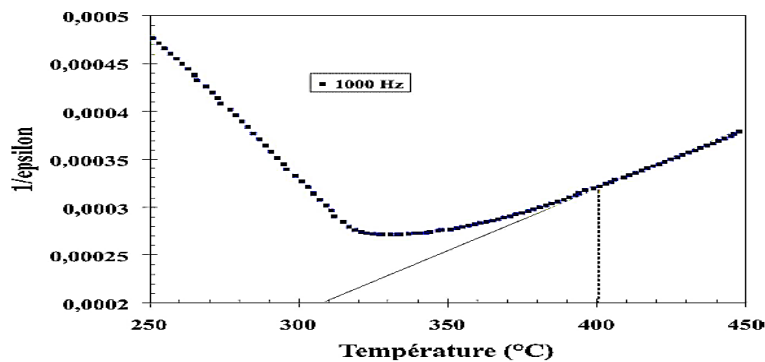


Figure I.15 : Evolution de l'inverse de la permittivité de NBT en fonction de la température [38]. La loi de Curie-Weiss est vérifiée à partir d'environ 400 °C.

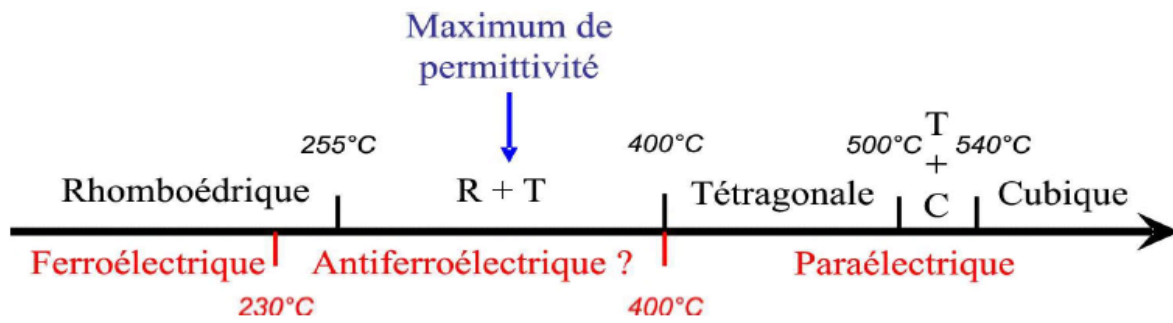


Figure I.16 : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique de NBT [10].

Même si la température de transition entre les états ferroélectriques et antiferroélectriques (230°C) ne coïncide pas strictement avec celle de l'apparition de la phase tétragonale (255°C), le début de la transition « **R** → **T** » semble marquer la fin du comportement ferroélectrique de NBT. La présence d'un mélange des variétés rhomboédriques et tétragonales n'explique cependant pas le comportement antiferroélectrique de NBT au-delà de 230°C. En effet, la phase tétragonale est paraélectrique, alors que la phase rhomboédrique est ferroélectrique. Le mélange des deux devrait logiquement donner une réponse ferroélectrique et non antiferroélectrique. Par ailleurs, le maximum de permittivité est observé dans ce domaine biphasé, alors qu'il n'y a pas de discontinuité structurale. Par conséquent, la nature de NBT entre 230 et 400 °C, en particulier la transition rhomboédrique vers tétragonale n'est pas totalement comprise.

I.8.2. BaTiO₃

Le titanate de baryum est certainement le plus étudié des composés ferroélectriques. C'est un bon candidat pour les applications techniques de la ferroélectricité. BaTiO₃ est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de température incluant la température ambiante [9], et qui peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques.

Le titanate de baryum est de structure pérovskite simple ABO₃. Dans le cas idéal, à haute température, le BaTiO₃ est cubique de groupe d'espace Pm3m. La maille unitaire admet un centre de symétrie, interdisant un vecteur de polarisation spontanée. Le moment dipolaire macroscopique est donc nul, mais Ti⁴⁺ étant très mobile dans sa cavité octaédrique, la

polarisabilité d'orientation est forte. Ainsi à haute température BaTiO_3 n'est pas ferroélectrique mais paraélectrique. En diminuant la température, les paramètres de maille changent et en dessous de la température de Curie¹, la maille cubique se déforme.

La maille s'allonge dans l'une des 3 directions quaternaires du cube [100], [010], [001] et avec 2 sens possibles, soit selon l'une des 6 directions équivalentes. Les cations Ba^{2+} et Ti^{4+} se déplacent par exemple selon [001] de 0,09 Å et 0,15 Å respectivement tandis que les anions O^{2-} bougent en sens inverse de 0,03 Å (figure I. 17). Le degré de symétrie est alors abaissé et une phase quadratique de groupe ponctuel $4mm$ non centro-symétrique apparaît. Le barycentre des charges positives Ba^{2+} et Ti^{4+} ne coïncide plus avec celui des charges négatives O^{2-} ; une polarisation spontanée s'établit selon la direction d'élongation (axe polaire). La phase quadratique de BaTiO_3 est donc ferroélectrique.

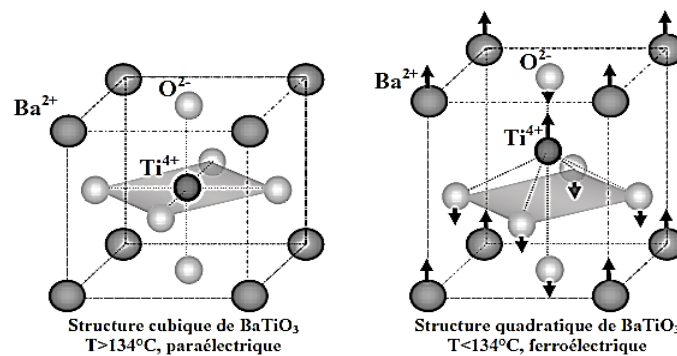
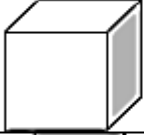
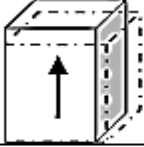
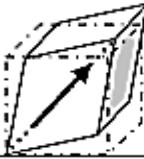
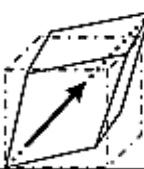


Figure I.17 : Déformation entre les structures cubiques et quadratiques de BaTiO_3 [38].

BaTiO_3 présente d'autres transition de phase lorsque la température diminue (tableau I. 5) mais seule la déformation cubique/quadratique induit une transition ferroélectrique/paraélectrique.

¹ Température de Curie est de 134 °C pour un cristal de BaTiO_3 pur et proche de 120 °C pour une céramique polycristalline)

Tableau I. 5 : Transition de phase de $BaTiO_3$.

Température	Structure	Description	Groupe ponctuel	Groupe D'espace
$T > 120^\circ\text{C}$		Cubique Pas d'axe polaire Paraélectrique	$m\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
$0 < T < 120^\circ\text{C}$		Quadratique Axe polaire : $[001]$ Ferroélectrique	$4mm$	$P4mm$
$-90 < T < 0^\circ\text{C}$		Orthorhombique Axe polaire : $[110]$ Ferroélectrique	$2mm$	$Cmm2$
$T < -90^\circ\text{C}$		Rhomboédrique Axe polaire : $[111]$ Ferroélectrique	$3m$	$R\bar{3}m$

$BaTiO_3$ possède, à 1kHz, une forte constante diélectrique ($\epsilon_r \approx 7700$), une température de Curie $T_c = 120^\circ\text{C}$ et de faibles pertes diélectriques ($\tan\delta \leq 0,004$). Mais dépend fortement de la température et de la 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 de $BaTiO_3$ [39, 40] (figure I.18).

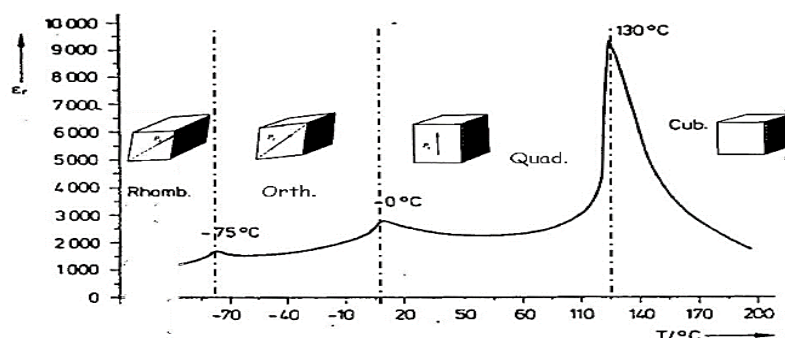


Figure I.18 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de $BaTiO_3$ [38].

I.8.3. $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT)

$(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) est une solution solide entre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) et BaTiO_3 (BT). Le NBT est ferroélectrique de symétrie rhomboédrique à température ambiante [31, 41] par contre le BaTiO_3 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 [42]. Le diagramme de phase proposé (Figure I.19) 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 [42]. Cette composition présente d'excellentes propriétés piézoélectriques au voisinage de la phase morphotropique² qui correspond aux compositions $x = 0,06 - 0,07$ mol. La frontière de la phase morphotropique dans NBT-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 antiferroélectrique intermédiaire au cours de la transformation ferroélectrique-paraélectrique.

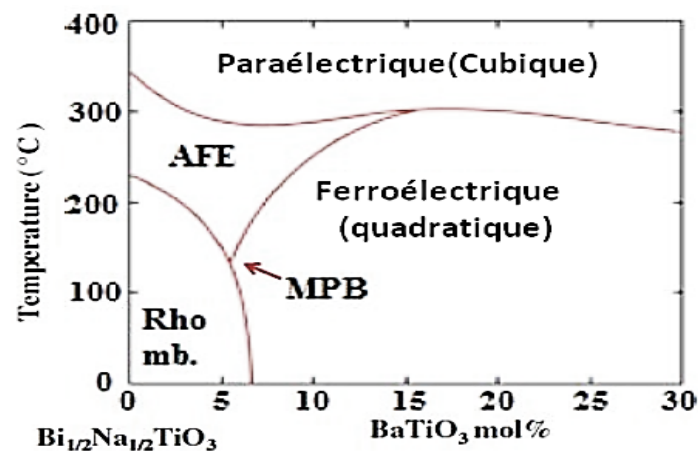


Figure I.19 : Diagramme de phase de NBT-BT reporté par Takenaka et al. Basé sur céramique polarisée [42]. AFE : antiferroélectrique.

² La zone de transition de **phase morphotropique** correspond à la limite de composition pour laquelle on peut avoir coexistence des deux **phases** rhomboédrique et quadratique.

Suchanicz et al, ont décrit la région antiferroélectrique comme la coexistence des régions quadratiques polaires dans une matrice cubique non polaire [43]. La distorsion de la maille dans les céramiques $(1-x)(\text{NBT})-x\text{BT}$ avec $0,1 \leq x \leq 0,90$ joue un rôle important dans l'augmentation des constantes piézoélectriques d_{33} dans la frontière de la phase rhomboédrique-quadratique. Les deux distorsions des réseaux rhomboédriques ($90-\alpha$) et quadratique (c_Q/a_Q) diminuent dans cette zone, provoquant ainsi une polarisation facile par champ et une dépolarisation par la température et augmentent la constante d_{33} (figure I.20) [44].

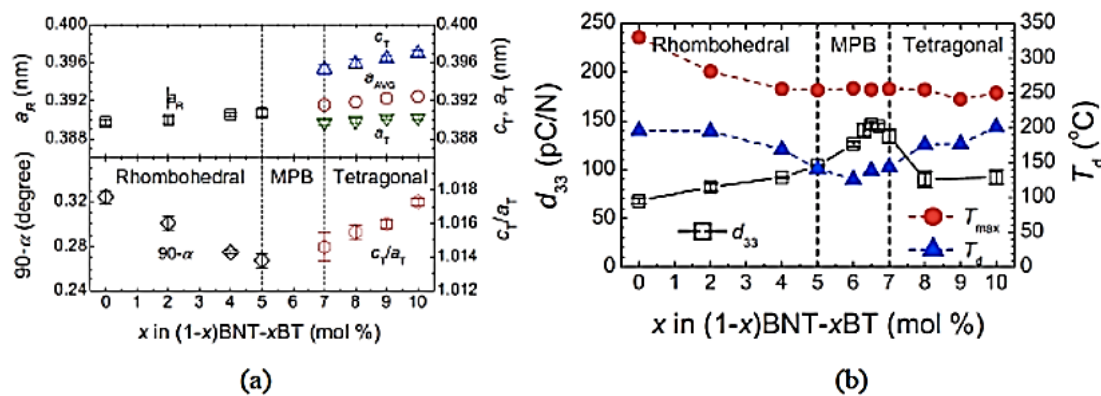


Figure I.20 : (a) Variation des paramètres de maille de NBT-BT en fonction de la composition (b) variation de d_{33} , T_d et T_{max} en fonction de la composition à 100 kHz [44].

Un nouveau diagramme de phases (figure I.21), a été construit en utilisant des céramiques NBT-BT non polarisées, en se basant sur les mesures diélectriques et la microscopie électronique à transmission (MET) [45].

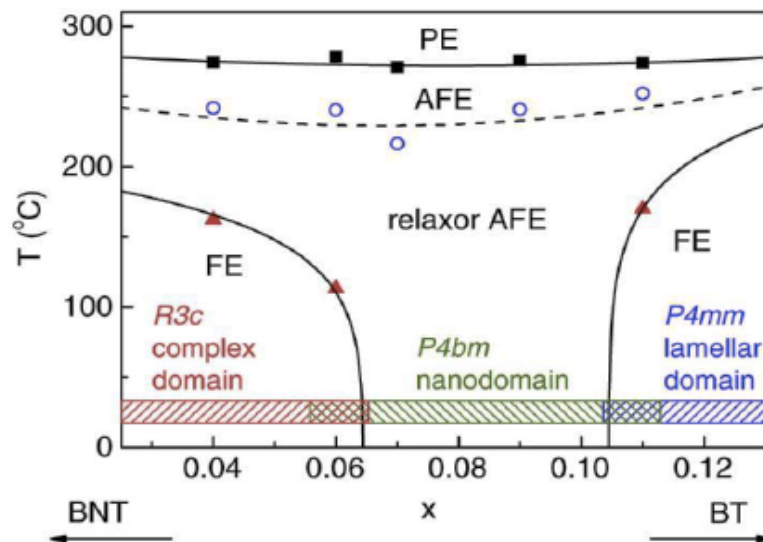


Figure I.21 : Diagramme de phase de NBT-BT reporté par Ma et al. Basé sur céramique non dopé [45].

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 à $x = 0,06$ qui sépare les phases ferroélectriques R3C et P4mm dans les céramiques polarisées, correspond à une limite de phase entre la phase ferroélectrique relaxeur R3c, et la phase antiferroélectriques 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 fréquences disparaît [45].

En utilisant la microscopie électronique à transmission (MET), la morphologie des domaines et les structures cristallines associées 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 certain intervalle de composition avec domaines nanométriques.

Par conséquent, les deux phases morphotropiques sont produites lorsque les deux phases ferroélectriques se chevauchent avec la phase antiferroélectrique relaxeur à $x = 7\%$ mol et $x = 10\%$ mol, respectivement (figure I.21).

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 [9]. Les transitions 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 [31].

La structure de la zone morphotropique (MPB) est sujette à débats [46-48, 45]. 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 températures associées aux approximations effectuées au cours des calculs (0 kelvin) et de l'incertitude dans les données expérimentales [49]. Récemment une autre phase morphotropique à $x = 0,03 - 0,04$ a été reportée [50]. 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 une phase morphotropique par une autre MPB dans le système NBT-BT [51].

I.9. L'OBJECTIF DU TRAVAIL

Le titanate de sodium et de bismuth ($(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ noté (NBT-06BT), est une pérovskite ferroélectrique qui présente des propriétés piézoélectriques intéressantes, il est considéré comme un excellent candidat pour développer une nouvelle génération de composition piézoélectrique sans plomb.

Les objectifs de cette étude sont l'élaboration et la caractérisation des céramiques NBT-06BT. Premièrement, par voie solide et l'étude de l'influence du dopage et des conditions de frittage sur ses propriétés. Deuxièmement, la synthèse par voie sol-gel modifiée (semi-solide) et exploité ses propriétés électriques et diélectriques dans le domaine des capteurs d'humidité.

Références bibliographiques

- [1] J. Curie, P. Curie. "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées." *Bulletin de minéralogie* 3.4 (1880): 90-93.
- [2] G. Lippmann. "Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques." *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 10.1 (1881): 381-394.
- [3] E. Boucher. *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. 2002. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [4] A. Benayad. "Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application." *INSA de Lyon* (2005).
- [5] D. Berlincourt, T. Kinsley, T. M. Lambert, D. Schwartz, E. A. Gerber, I. E. Fair. "IRE Standards on piezoelectric crystals: Measurements of piezoelectric ceramics, 1961." *Proc. IRE* 49 (1961): 1161.
- [6] B. T. Matthias. "Ferroelectricity." *Science* 113.2943 (1951): 591-596.
- [7] A. H. Meitzler. "IEEE Standard on Piezoelectricity "ANSI/IEEE Std 176-1987". " *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc* (1987).
- [8] R. Bechmann, Fair, I. E. "IRE standards on piezoelectric crystals: Determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants-the electromechanical coupling factor." *Proc IRE* 46 (1958): 764-778.
- [9] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe. "Piezoelectric Ceramics Academic Press London." *JCPDS* 71-2171. 1971.
- [10] V. Dorcet. *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-BiFeO_3$* . 2008. Thèse de doctorat. Limoges.
- [11] P. V. Lambeck, G. H. Jonker. "Ferroelectric domain stabilization in $BaTiO_3$ by bulk ordering of defects." *Ferroelectrics* 22.1 (1978): 729-731.

- [12] A. Parent. *Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des microgyromètres vibrants*. 2008. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.
- [13] G. A. Samara. "Ferroelectricity revisited—Advances in materials and physics." *Solid State Physics* 56 (2001): 239-458.
- [14] V. M. Goldshmidh. *Shrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo1: Matemat. Naturid. Klasse* 2 (1927).
- [15] L. Pauling. *The nature of chemical bonds*. New-York: Cornell University Press, (1967): 267.
- [16] G. A. Smolensky. "New ferroelectrics of complex composition. IV." *Sov. Phys.-Solid State* 2 (1961): 2651-2654.
- [17] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, T. V. Kruzina. "X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Ferroelectrics* 40.1 (1982): 75-77.
- [18] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, E. L. Plachenova, P. P. Syrnikov. "Phase transitions in sodium-bismuth titanate." *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 35 (1982): 134.
- [19] G. O. Jones, P. A. Thomas. "Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 58.2 (2002): 168-178.
- [20] S. B. Vakhrushev, V. A. Isupov, B. E. Kvyatkovsky, N. M. Okuneva, I. P. Pronin, G. A. Smolensky, P. P. Syrnikov. "Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate." *Ferroelectrics* 63.1 (1985): 153-160.
- [21] J. Suchanicz, J. Kwapulinski. "X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Ferroelectrics* 165.1 (1995): 249-253.
- [22] J. Suchanicz. "Investigations of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Ferroelectrics* 172.1 (1995): 455-458.

- [23] J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm, J. Warczewski. "High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$." *Phase Transitions: A Multinational Journal* 70.3 (1999): 223-229.
- [24] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, G. E. Kugel. "Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$." *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.15 (2004): 2719.
- [25] M. Geday, J. Kreisel, A. M. Glazer, K. Roleder. "Birefringence imaging of phase transitions: application to $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Journal of applied crystallography* 33.3 (2000): 909-914.
- [26] S. M. Emel'yanov, I. P. Raevskii, V. G. Smotrakov, F. I. Savenko. "Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals." *Fizika Tverdogo Tela* 26.6 (1984): 1897-1899.
- [27] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu. "Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectric ceramics." *Materials Letters* 59.11 (2005): 1361-1364.
- [28] Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, Y. Li. "Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics." *Materials Chemistry and Physics* 90.1 (2005): 111-115.
- [29] J. K. Lee, J. Y. Yi, K. S. Hong. "Structural and electrical properties of $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution." *Journal of Solid State Chemistry* 177.8 (2004): 2850-2854.
- [30] J. Suchanicz, W. S. Ptak. "On the phase transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Ferroelectrics Letters Section* 12.3 (1990): 71-78.
- [31] J. Suchanicz. "Behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics in the ac electric field." *Ferroelectrics* 209.1 (1998): 561-568.
- [32] K. Sakata, Y. Masuda. "Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics." *Ferroelectrics* 7.1 (1974): 347-349.

- [33] J. Suchanicz, I. P. Mercurio, P. Marchet, T. V. Kruzina. "Axial pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic." *physica status solidi (b)* 225.2 (2001): 459-466.
- [34] K. Roleder, I. Franke, A. M. Glazer, P. A. Thomas, S. Miga, J. Suchanicz. "The piezoelectric effect in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.21 (2002): 5399.
- [35] J. R. Gomah-Pettry. *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb: $\text{Na}_{(0,5)}\text{Bi}_{(0,5)}\text{TiO}_{(3)}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)*. 2002. Thèse de doctorat. Limoges.
- [36] J. Suchanicz. "Elastic constants of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal." *Journal of materials science* 37.3 (2002): 489-491.
- [37] J. Suchanicz, K. Roleder, J. Kwapuliński, I. Jankowska-Sumara. "Dielectric and structural relaxation phenomena in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal." *Phase Transitions: A Multinational Journal* 57.4 (1996): 173-182.
- [38] C. Huber. *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences*. 2003. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [39] M. Anliker. "Das Verhalten Von Kolloidalen Seignetteelektrika III, Bariumtitanat BaTiO_3 ." *Helv. Phys. Acta.* 27 (1954): 99-124.
- [40] H. T. Martirena, J. C. Burfoot. "Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7.17 (1974): 3182
- [41] J. Suchanicz, A. Moiak, Cz. Kus. "Dependence of the electric permittivity of the sample thickness of NBT: the manifestation of non linearity in the region of diffuse phase transition". *Ferroelectrics* 177 (1996): 201-206.
- [42] T. Takenaka, K.I. Maruyama, K. Sakata. " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics." *Japanese journal of applied physics* 30.9S (1991): 2236.

- [43] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, H. Duda, J. P. Mercurio, K. Konieczny. "Structural and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{TiO}_3$ ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 23.10 (2003): 1559-1564.
- [44] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, T. G. Park. "Roles of lattice distortion in $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics." *Applied Physics Letters* 96.20 (2010): 202901.
- [45] 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* 150.33-34 (2010): 1497-1500.
- [46] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic, J. Rödel. "Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics." *Journal of applied physics* 109.1 (2011): 014110.
- [47] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H. J. Kleebe, A. J. Bell, J. Rödel. "On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-6 mol% BaTiO}_3$." *Journal of Applied Physics* 110.7 (2011): 074106.
- [48] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, J. Trodahl. "Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ as revealed by Raman spectroscopy." *Physical review B* 82.10 (2010): 104112.
- [49] M. Gröting, K. Albe. "Theoretical prediction of morphotropic compositions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based solid solutions from transition pressures." *Physical Review B* 89.5 (2014): 054105.
- [50] C. Ma, H. Guo, X. Tan. "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." *Advanced Functional Materials* 23.42 (2013): 5261-5266.
- [51] C. Ma, H. Guo, S. P. Beckman, X. Tan. "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." *Physical review letters* 109.10 (2012): 107602.

CHAPITRE II :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

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

II.1. DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DES POUDRES

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories : la synthèse par la méthode solide et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

II.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 stœchiométriques. Ce dernier est porté à des températures de calcination très élevées (allant de 800 à 1500 °C). La synthèse des poudres par voie solide se fait en trois étapes :

a) Mélange et broyage

Le broyage des poudres a été effectué par attrition à l'aide d'un attritor (figure II.1), 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. Après tamisage pour séparer les billes, la suspension ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 100°C pendant plusieurs heures.

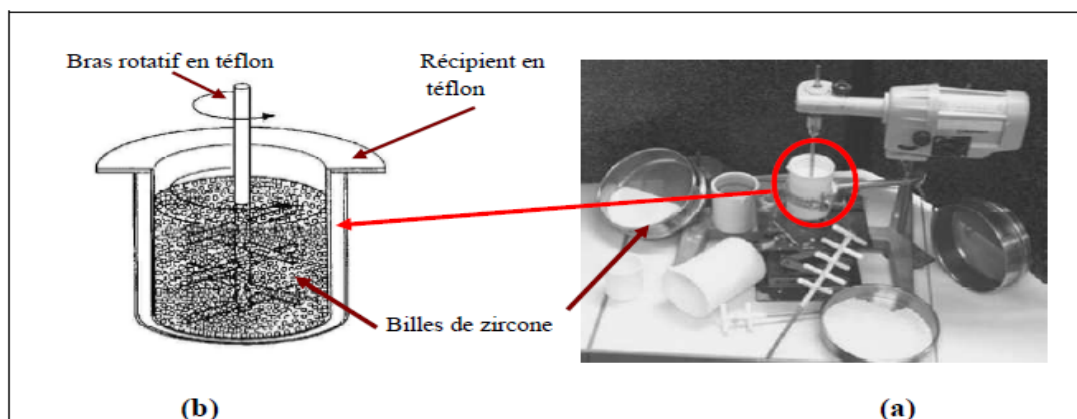


Figure II.1 : (a) Photographie de l'attritor; (b) Schéma de bol d'attritor.

b) Chamottage ou calcinations

La poudre obtenue après séchage est introduite dans un creuset en alumine et subit un traitement thermique appelée 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.

c) Broyage de la chamotte

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyée manuellement à sec dans un mortier en agate pour réduire les gros agglomérats. Un deuxième broyage par attrition a été réalisé dans les mêmes conditions que le premier broyage dans le but d'homogénéiser la poudre et réduire la taille des particules pour augmenter leur réactivité [1].

II.1.2. Synthèse par voie liquide ou chimique

La synthèse par voie liquide permet l'obtention des poudres à répartition chimique homogène. Elle est définie par la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la coprécipitation, la synthèse hydrothermale et la synthèse sol-gel.

a) Synthèse par voie coprécipitation

Cette technique est la plus ancienne méthode utilisée pour la préparation des oxydes mixtes [2]. Elle a été développée par L. Eyraud et al [3, 4]. Son principe repose sur la coprécipitation des espèces solubles dans l'eau en milieu basique. Elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes [5-7].

b) Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxyde [8-10]. Typiquement la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut

atteindre 15MPa. Ce procédé est très utilisé pour la synthèse des poudres de PZT.

c) Synthèse par voie sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre,...etc). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [11, 12] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désaggloméré dans un mortier avant d'être calciné. La calcination sert aussi à décomposer les groupes alkoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation.

d) Synthèse par voie sol-gel modifié dite semi-solide

Cette technique consiste à mélanger des solutions aqueuses de nitrates métalliques avec l'oxyde de titane en présence d'un acide polyfonctionnel organique, comme agent complexant. L'agent complexant doit posséder au moins un groupe hydroxyde et un groupe acide carboxylique tel que l'acide citrique, la glycine, l'acide tartrique et le glycérol. La présence de l'acide polyfonctionnel conduit à la complexation du métal [13].

Choix d'agent complexant

L'acide citrique, présenté sur la figure II.2, 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.

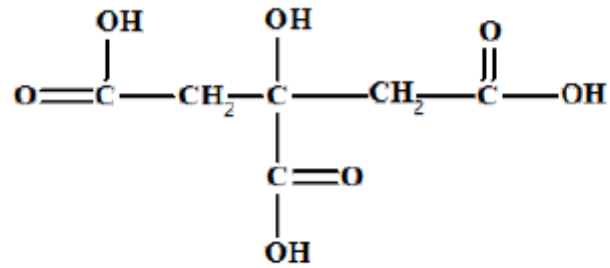


Figure II.2 : Formule semi-développée de l'acide citrique.

II.2. ELABORATION DES CERAMIQUES

L'élaboration des céramiques à partir des poudres synthétisées est réalisée en deux étapes : la mise en forme et le frittage.

II.2.1. Mise en forme

Pour la mise en forme des poudres, nous avons utilisé le pressage uniaxial à l'aide d'une presse hydraulique. La poudre introduite dans un moule cylindrique en acier, est soumise à une pression constante exercée par l'intermédiaire d'un piston mobile (figure II.3).

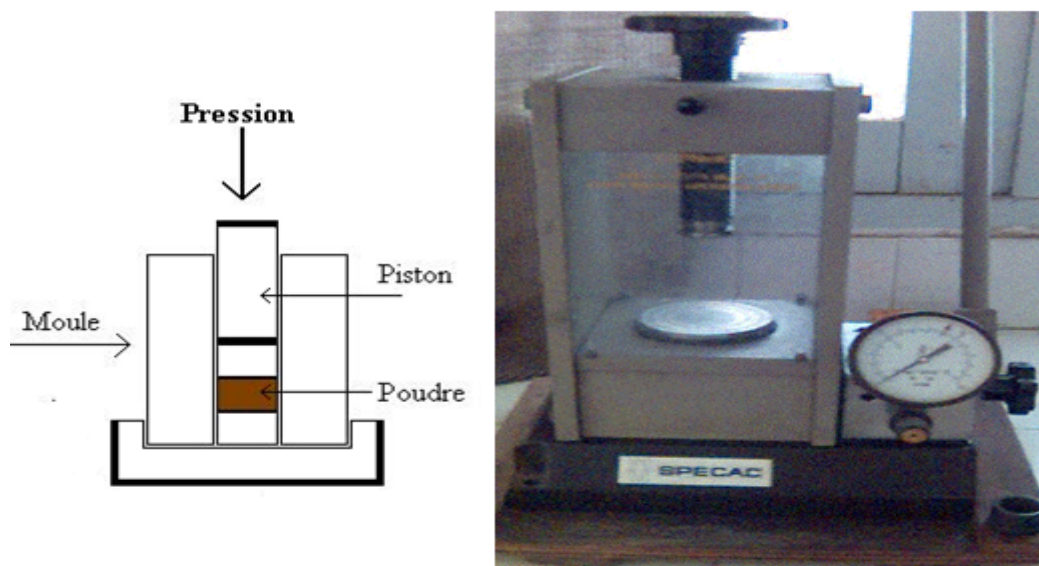


Figure II.3 : Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

II.2.2. Frittage

a) Définition

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [14-16]. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains (figure II.4). Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes se produisent simultanément ; le soudage des grains et le grossissement, responsables de la réduction de surface. Les deux types de frittage les plus utilisés sont :

- Frittage en phase solide (conventionnel) : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.
- Frittage en phase liquide : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.

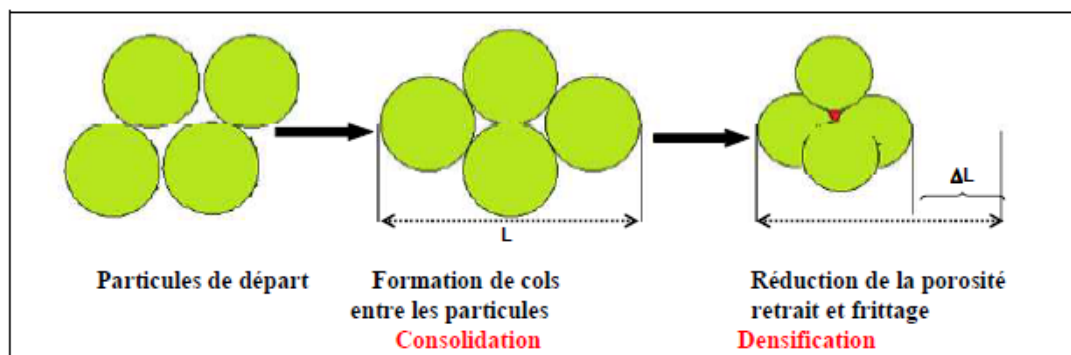


Figure II.4 : Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

b) Les différents stades du frittage

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le

matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (figure II.5) :

- **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65% ($D_r < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joint de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),
- **Stade intermédiaire** : pour $65\% < D_r < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),
- **Stade final** : pour $92\% < D_r < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice. Cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée.

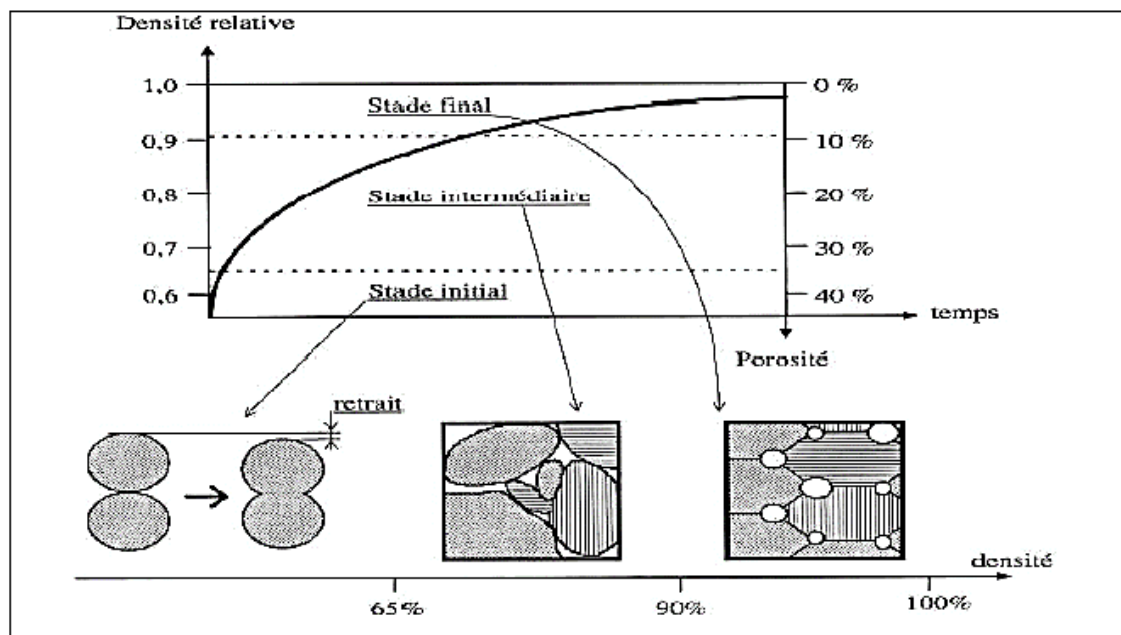


Figure II.5 : Les différents stades du frittage [17].

II.2.3. 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 dernières ont été recouvertes d'une pâte d'argent pour constituer les deux armatures d'un condensateur plan. Les échantillons ainsi obtenus ont été séchés à 80°C pendant 30 mn puis traité dans un

four à 600 °C pendant 30 minutes afin d'obtenir un bon contact électrique entre le métal et la céramique.

II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.3.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont émis en bombardant une anode de cuivre par des électrons sous une tension d'accélération de 40 kV. Le dépouillement des diffractogrammes obtenus permet d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires et de déterminer les paramètres de maille.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce dernier est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

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

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du matériau et sa structure cristalline. Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.

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 réalisés dans la gamme 2θ de 20 à 80° avec une vitesse de balayage de 2°/mm et un incrément d'angle de 0,02°.

II.3.2. 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.6).



Figure II.6 : Dispositif de mesure de densité par pesée hydrostatique.

La céramique est pesée à l'air libre ; on note sa masse m_s , puis déposée sur un support dans un dessiccateur sous vide contenant de l'eau distillée pour éliminer l'air contenu dans les pores pendant 15 minutes. Une fois dégazé, l'échantillon est immergé dans l'eau distillée pendant 30 minutes, sous vide, pour que l'eau pénètre dans la porosité ouverte. On retire l'échantillon du dissecteur et le pesé dans l'eau distillée ; on note sa masse immergée (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 sa pesée à l'air libre et on note sa masse m_h . La formule de calcul de la densité expérimentale (d_{exp}) est la suivante :

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

m_s : masse de l'échantillon sec

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

m_i : masse de l'échantillon humide

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

La densité théorique ($d_{théo}$) des céramiques du système NBT-BT est donnée par la relation suivante [18] :

$$d_{théo} = \frac{W_1 + W_2}{\frac{W_1}{D_1} + \frac{W_2}{D_2}}$$

Avec :

W_1 : le pourcentage massique de la composition NBT dans le mélange

W_2 : le pourcentage massique de la composition BaTiO₃ dans le mélange

D_1 : la densité de la composition NBT ($D_1 = 5.987 \text{ g/cm}^3$)

D_2 : la densité de la composition BaTiO₃ ($D_2 = 6.02 \text{ g/cm}^3$)

Le taux de densification appelé aussi la densité relative donne des informations sur l'état de densification du matériau après le frittage, elle est égale au rapport de la densité expérimentale

sur la densité théorique :

$$\rho = \frac{d_{exp}}{d_{theo}}$$

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. Cette technique apporte des informations sur la forme et la taille des grains et permet aussi d'estimer la distribution granulométrique et d'évaluer qualitativement la présence de porosité.

Son principe consiste à l'interaction électrons-matière, pour produire des images avec une résolution nanométrique de la surface de l'échantillon. En pratique, une source du faisceau d'électrons (canon à électrons de 10- 40 keV) balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (figure II.7). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un *Philips XL30 FEG*.

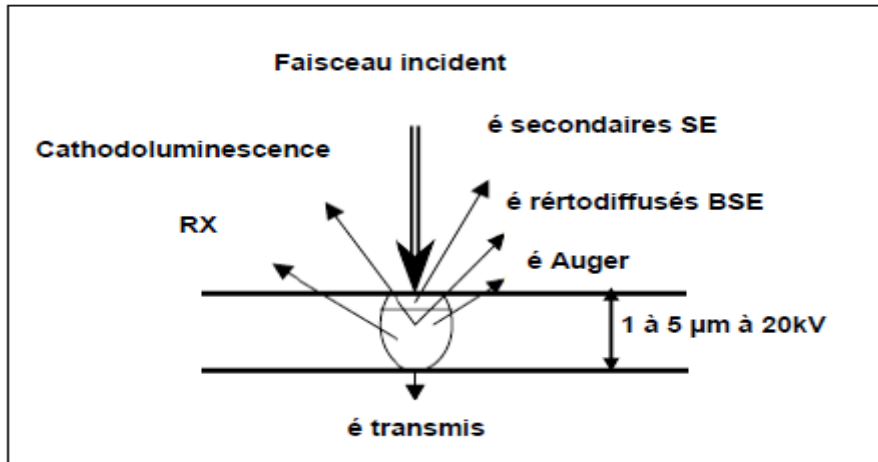


Figure II.7 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.

Pour l'observation de la microstructure des céramiques, les échantillons ont été soumis à un choc thermique pendant 30 minutes, 50°C en dessous de la température de frittage pour révéler leur microstructure. Ces échantillons, étant isolants, sont métallisés sous vide avec une très fine couche d'argent pour éviter les problèmes de charges électriques pendant l'observation au MEB.

II.3.4. Spectroscopie IR

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400 cm^{-1} excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Pour un matériau de composition chimique et de structure donnée, le spectre d'absorption comprend un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. L'appareil utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S.

II.4. CARACTERISATIONS DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES

II.4.1 Mesures des propriétés diélectriques

Les mesures de capacité et des pertes diélectriques ont été réalisées sur des céramiques frittées sous forme de disques métallisés assimilés à des condensateurs plans (figure II.8), à l'aide d'un impédance-mètre HP 4284A (figure II.9), sous faible niveau d'excitation (1 Volt) à plusieurs fréquences dans un intervalle de température.

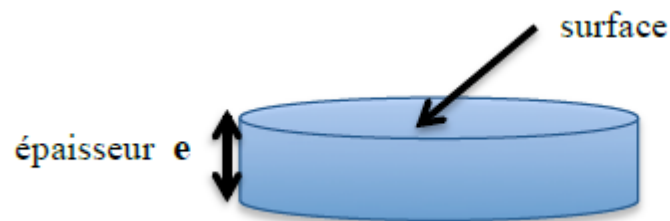


Figure II.8 : Schéma d'une céramique diélectrique.

Les échantillons sont déposés entre les deux électrodes de la cellule de mesure puis introduit dans un four. Les valeurs de permittivité relative sont déduites des mesures de capacité à

partir de l'équation suivante :

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

Où : C : est la capacité mesurée (F)

e : est la distance entre les deux électrodes (m)

S : est la surface de l'électrode (m²)

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



Figure II.9 : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.

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 égal 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.10). Les pertes diélectriques sont exprimées par l'équation : $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon_r}$ [19].

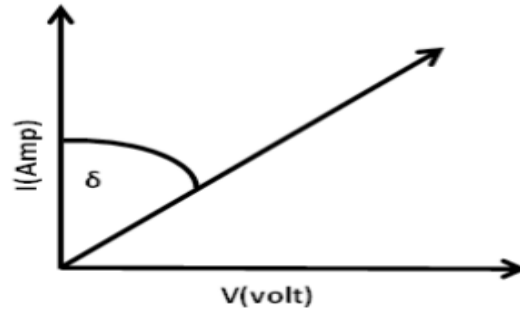


Figure II.10 : Diagramme de phase entre l'intensité et la tension aux bornes d'un condensateur.

II.4.2 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 des cycles d'hystérésis P-E (polarisation en fonction du champ électrique) qui permettent de déterminer les polarisations spontanée « P_s », la polarisation rémanente « P_r » et le champ coercitif « E_c » du matériau. Les cycles sont réalisés à l'aide d'un montage de type Sawyer – Tower (figure II.11), sur des céramiques métallisées, utilisant un Radian RT 6000 HVS.

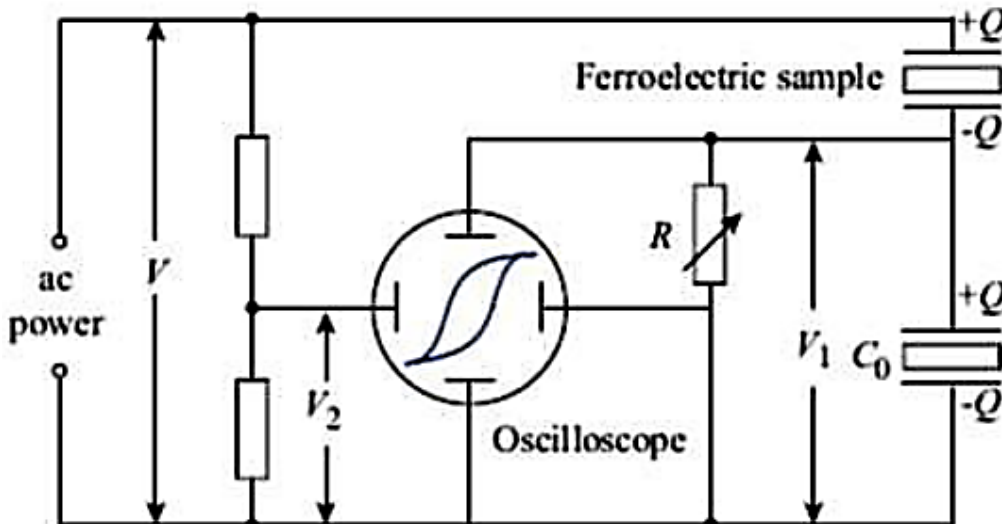


Figure II.11 : Schéma du montage Sawyer – Tower

II.5. MESURES DES CONSTANTES PIEZOELECTRIQUES

II.5.1. Polarisation des céramiques

La polarisation a été effectuée dans un bain d'huile de silicone à température ambiante en appliquant un champ électrique continu de 1 à 4 kV pendant 30 mn. Les céramiques polarisées sont laissées vieillir pendant 24 h avant de faire les mesures piézoélectriques pour stabiliser la polarisation rémanente de la céramique.

II.5.2. Mesure de coefficient de charge d_{33}

Le coefficient de charge d_{33} de mode longitudinal est mesuré pour chaque céramique à l'aide d'un piézomètre *Piezotest PM 200* (figure II.12) suivant le principe de l'effet direct. Le principe de mesure consiste à appliquer une force F de 1N à une fréquence de 100 Hz sur l'échantillon et à mesurer la variation de charge Q résultante. Le coefficient d_{33} (pC/N) est déterminé par la relation suivante:

$$d_{33} = \frac{Q}{F}$$

Où Q est la charge en pC et F est la force en N.



Figure II.12 : Piézomètre (*Piezotest PM200*).

II.5.3. Mesure des constantes k_p et Q_m

Le coefficient de couplage électromécanique « k_p » et le facteur de qualité « Q_m » sont déterminés par la méthode « *résonance antirésonance* » utilisant un analyseur d'impédance (HP 4194) sous tension 1 V (figure II.13).



Figure II.13 : L'impédancemètre HP 4194.

La constante k_p est calculée en utilisant la relation suivante [20] :

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

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 est la fréquence d'antirésonance.

Les caractéristiques piézoélectriques (d_{33}) et électromécaniques (k_p et Q_m) sont mesurées 24 heures après polarisation à température ambiante.

II.6. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE

La spectroscopie d'impédance complexe est une technique de caractérisation puissante, largement utilisée pour analyser les matériaux céramiques à base d'oxydes [22, 23]. 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...) [24].

II.6.1. 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 [25, 26]:

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

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

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

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

Avec :

$$\omega = 2\pi f : \text{est la fréquence angulaire}$$

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot S/l : \text{est la capacité à vide de l'échantillon}$$

$$i^2 = -1$$

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

II.6.2. Interprétation 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.14).

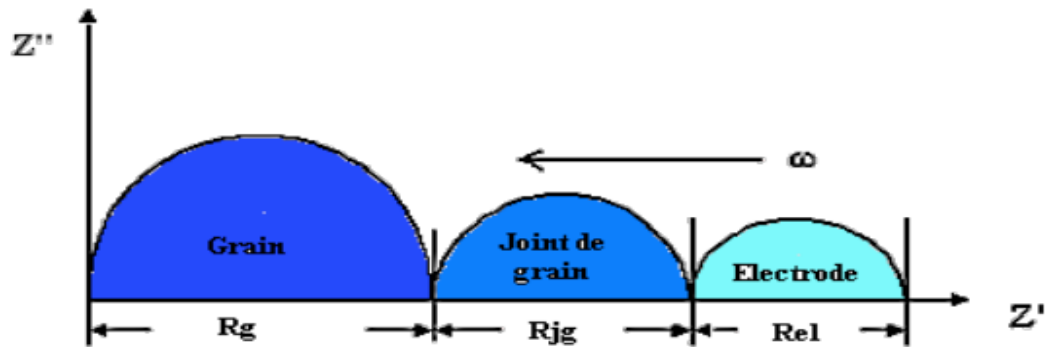


Figure II.14 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin.

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.

II.6.3. Dispositif expérimental

Les mesures sont effectuées sur des céramiques métallisées à l'aide d'un impédance-mètre de type HP 4284A (figure II.15(b)), en appliquant une tension de 1V et en faisant varier la fréquence de 100 Hz à 1 MHz. Les céramiques sont placées entre deux électrodes dans une cellule de mesure (figure II.15(a)) ensuite cette dernière est placée dans le four relié à l'impédance-mètre.

Les mesures ont été effectuées sous air dans un intervalle de température allant de la température ambiante à 650 °C.

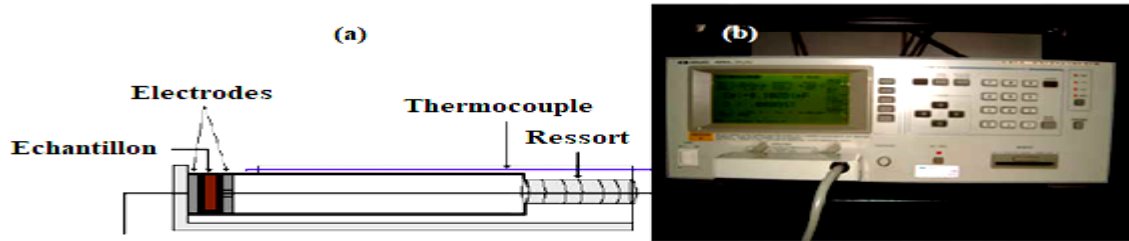


Figure II.15: (a) Schéma de la Cellule de mesure, (b) Photo de l'impédance-mètre HP 4284A.

Références bibliographiques

- [1] T. Chartier. "Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques." *Hermès Science Publications* (2001): 141-243.
- [2] A. Rousset. "Chimie douce et science des matériaux." *Actualité chimique* 4 (2000): 27-37.
- [3] L. Eyraud, P. Eyraud, P. Gonnard, M. Troccaz. "Influence of the initial lead content on the properties of doped PZT ceramics prepared by wet or dry methods." *Ferroelectrics* 34.1 (1981): 133-138.
- [4] L. Eyraud, P. Eyraud, F. Bauer. "Current research in the field of PZT ceramics and ferroelectric polymers." *ADV. CERAM. MATER. Adv. Ceram. Mater.* 1.3 (1986): 223.
- [5] J. H. Choy, Y. S. Han, J. T. Kim. "Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide Pb (Zr, Ti) O₃ (PZT)." *Journal of Materials Chemistry* 5.1 (1995): 65-69.
- [6] J. H. Choy, Y. S. Han, S. J. Kim. "Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric Pb(Zr, Ti) O₃ oxide." *Journal of Materials Chemistry* 7.9 (1997): 1807-1813.
- [7] K. R. M. Rao, A. P. Rao, S. Komarneni. "Reactive PZT precursor powder by coprecipitation." *Materials Letters* 28.4-6 (1996): 463-467.
- [8] A. Rabenau. "The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry." *Angewandte Chemie* 97.12 (1985): 1017-1032.
- [9] R. A. Laudise. "Hydrothermal synthesis of crystals." *Journal Chemical and Engineering News* 9 (1987): 30-43.
- [10] H. Cheng, J. Ma, B. Zhu, Y. Cui. "Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions." *Journal of the American Ceramic Society* 76.3 (1993): 625-629.
- [11] N. Mufti, T. Atma, A. Fuad, E. Sutadji. "Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand." *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1617, No. 1, pp. 165-169). American Institute of Physics, 2014.

- [12] R. Satheesh, K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan. "Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M= Cu, Ni and Co) doped α -Fe₂O₃ nanoparticles." *Journal of environmental chemical engineering* 2.4 (2014): 1956-1968.
- [13] L. Singh, U. S. Rai, K. D. Mandal. "Dielectric, modulus and impedance spectroscopic studies of nanostructured CaCu_{2.70}Mg_{0.30}Ti₄O₁₂ electro-ceramic synthesized by modified sol-gel route." *Journal of alloys and compounds* 555 (2013): 176-183.
- [14] G. Cizeron. "Le frittage sous son aspect physico-chimique." *L'industrie Céramique* 611 (1968): 713-729.
- [15] D. Bernache-Assollant. *Chimie physique du frittage*. Hermes, 1993.
- [16] F. J. M. Haussonne. *Céramiques pour composants électroniques*. Ed. Techniques Ingénieur, 1820.
- [17] E. Papin. *Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l'aptitude au frittage de l'alumine alpha*. 1997. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [18] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi. "Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5}) TiO₃ piezoelectric ceramics." *Journal of Alloys and Compounds* 490.1-2 (2010): 690-694.
- [19] J. C. Mage, M. Labeyrie. "Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences." *Onde électrique* 70.5 (1990): 6-13.
- [20] O. Ohtaka, R. Von Der Mühl, J. Ravez. "Low-Temperature Sintering of Pb (Zr, Ti) O₃ Ceramics with the Aid of Oxyfluoride Additive: X-ray Diffraction and Dielectric Studies." *Journal of the American Ceramic Society* 78.3 (1995): 805-808.
- [21] A. H. Meitzler. "IEEE Standard on Piezoelectricity "ANSI/IEEE Std 176-1987". " *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc* (1987).
- [22] 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.

[23] J. Macdonald. "Emphasizing solid materials and systems." *Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons Inc.: New York, NY, USA (1987).

[24] J. R. Macdonald. "Impedance spectroscopy." *Annals of biomedical engineering* 20.3 (1992): 289-305.

[25] D. C. Sinclair, 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.

[26] E. Barsoukov, J. R. Macdonald. "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and." *Applications, 2nd ed.*(Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005) (2005).

Partie II

Etude des céramiques élaborées par voie solide

CHAPITRE III :

Influence des conditions de frittage sur les propriétés des céramiques NBT-06BT

Dans ce chapitre nous avons synthétisé les poudres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$, par la méthode solide. Ces poudres sont calcinées à 850°C sous air puis frittées. Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'influence de la température et de la durée de palier de frittage sur la microstructure et sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques élaborées.

III.1. SYNTHÈSE DE LA POUDRE $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ (NBT-06BT) PAR VOIE SOLIDE

La poudre de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ est synthétisée par voie solide. Les précurseurs utilisés sont : Carbonate de baryum (BaCO_3), Carbonate de sodium (Na_2CO_3), oxyde de bismuth (Bi_2O_3) et oxyde de titane (TiO_2). Les caractéristiques de ces précurseurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse de la poudre NBT-06BT.

Le nom du précurseur	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Carbonate de baryum	BaCO_3	197,34	98,5
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99	99
Oxyde de bismuth	Bi_2O_3	465,96	99
Oxyde de titane	TiO_2	79,89	99

Les oxydes et les carbonates, sont pesés avec précision selon les proportions stœchiométriques souhaitées, puis mélangés et broyés par attrition en présence d'éthanol comme solvant et des billes de zircone, pendant deux heures.

La barbotine récupérée après séparation des billes de zircone est séchée pendant 12 heures dans une étuve à 100°C . Après séchage, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre obtenue après séchage est calcinée à 850°C pendant deux heures pour former la composition cristallisée. Le cycle thermique de calcination est représenté dans la figure III.1.

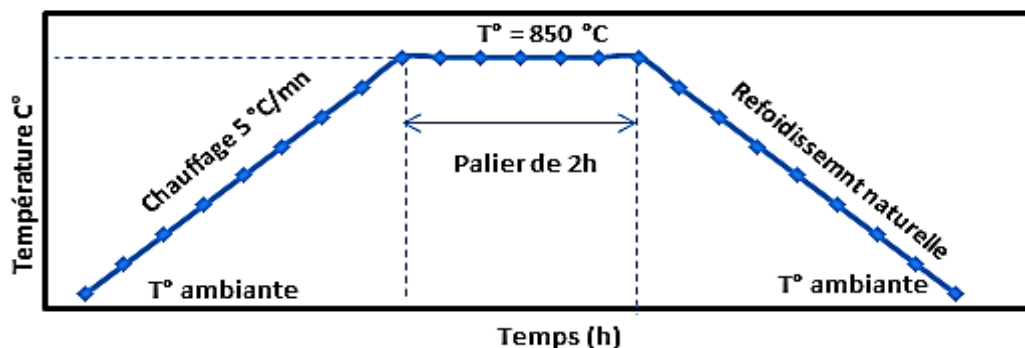


Figure III.1: Cycle thermique de calcination.

Après calcination, la poudre obtenue est broyée dans un mortier en agate, puis rebroyée de nouveau par attrition pendant deux heures dans les mêmes conditions que le premier broyage par attrition afin de détruire les agglomérats éventuellement formés lors de la calcination et réduire la taille des grains de la poudre. Les étapes de synthèse de la poudre sont représentées sur la figure III.2.

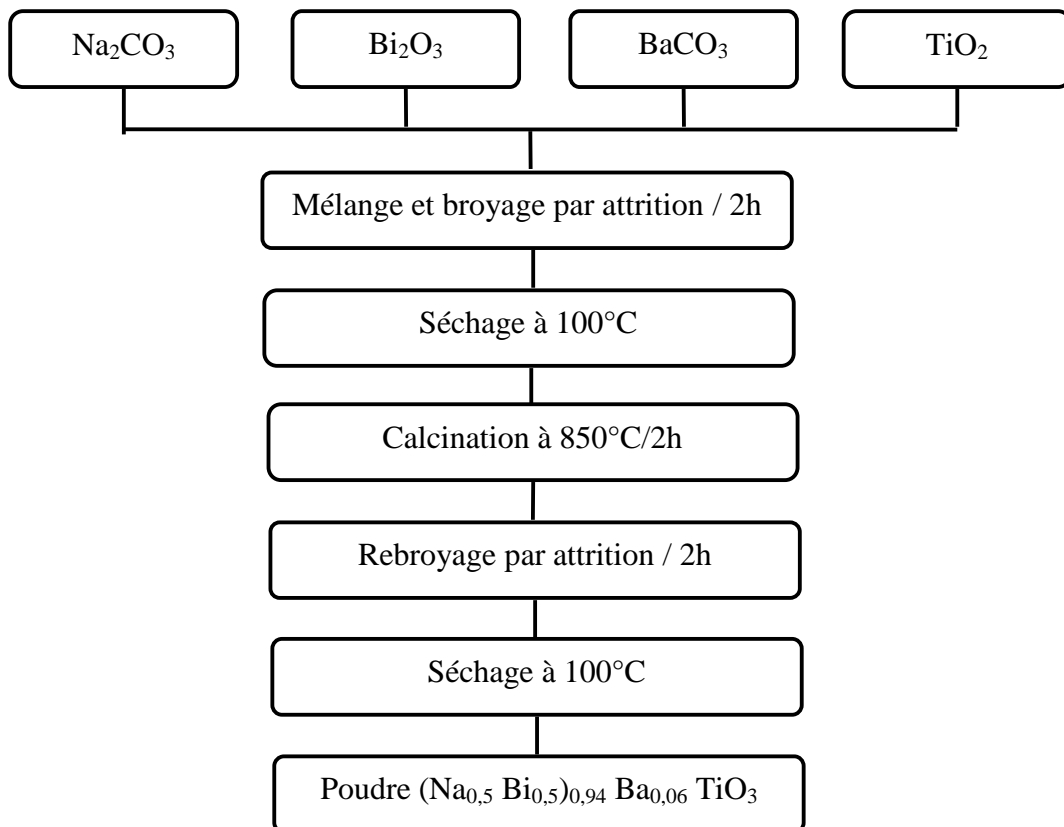


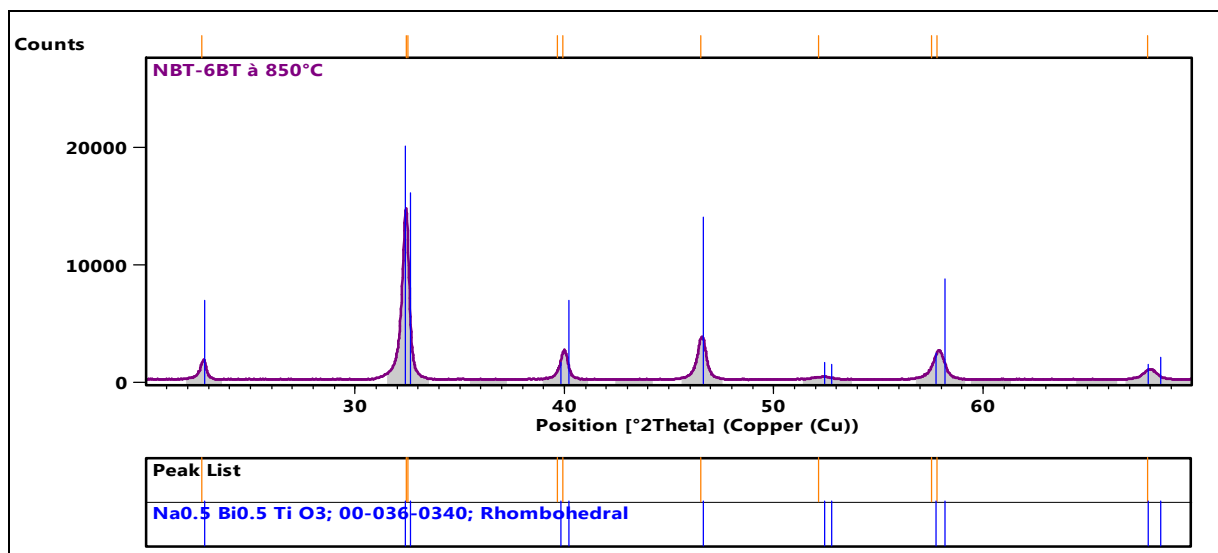
Figure III.2 : Organigramme de synthèse de la poudre NBT-06BT par voie solide.

III.2. CARACTERISATION DE LA POUDRE SYNTHETISEE

La poudre calcinée a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) et analysées par la diffraction aux rayons X (DRX). Le dépouillement des diagrammes de diffraction a été effectué à l'aide d'un logiciel de diffraction le High'Score Plus. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures III.3 et III.4 ci-dessous.

III.2.1. Caractérisation Structurale par DRX

Le diagramme de diffraction de la poudre calcinée à 850°C de la figure III.3, permet d'indexer toutes les raies de cette composition sur la base de paramètres d'une maille rhomboédrique isotype de la pérovskite ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) (JCPDS N°036-0340) de groupe d'espace R3c. Le diagramme de diffraction ne montre aucun pic caractéristique d'une phase secondaire par contre un déplacement des raies vers les faibles angles est enregistré. Ceci confirme la formation d'une solution solide de NBT-BT, dont le pic principal apparaît à $2\theta = 32,419^\circ$, avec un élargissement des paramètres de maille. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par A. Chaouchi et al. [1] sur les compositions $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthétisées par voie sol-gel.



III.1.2. Caractérisation morphologique par MEB

Les micrographies MEB de la figure III.4 mettent en évidence une structure nanométrique de la poudre synthétisée. En effet, avec un grossissement de 5 μm le cliché montre la formation d'agglomérats et d'agrégats, par contre avec un grossissement plus petit (2 μm et 1 μm), on observe des grains individuels séparés de taille nanométrique. La taille moyenne des grains est inférieure à 100 nm.

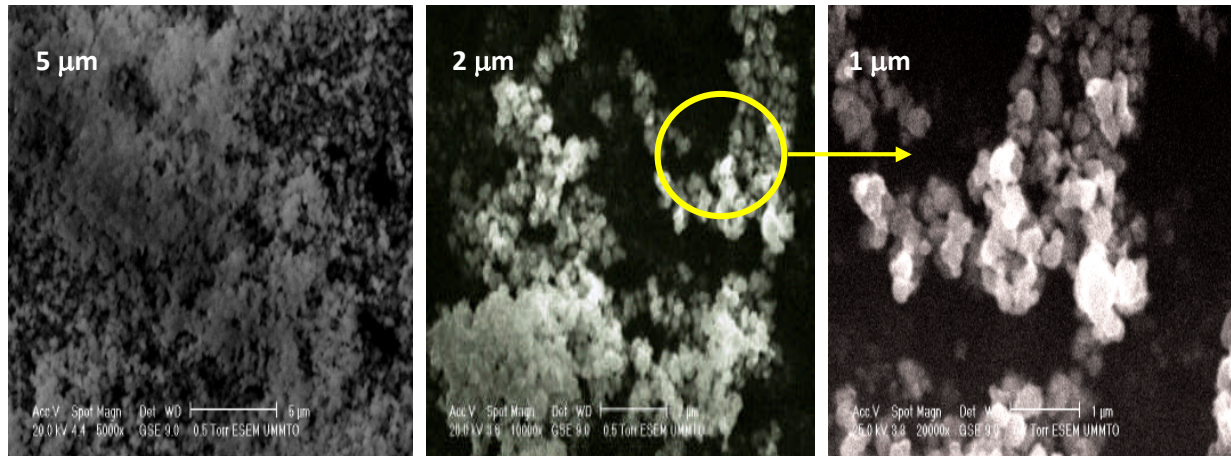


Figure III.4 : Micrographies MEB de la poudre NBT-06BT calcinée à 850°C.

III.3. ELABORATION DES CERAMIQUES

Un liant organique à base d'alcool polyvinylique (PVA) à 5% en volume est ajouté à la poudre calcinée pour favoriser la tenue mécanique à cru des échantillons compactés. La pâte obtenue, est séchée dans une étuve à 100 °C puis désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindre de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uni-axial. La pression exercée correspond à l'application d'une charge de 30 kN.

Les pastilles obtenues sont frittées à différentes températures de frittage (T_f) pendant deux heures avec une vitesse de montée de 5°C/mn. Le cycle thermique de frittage est représenté sur la figure III.5.

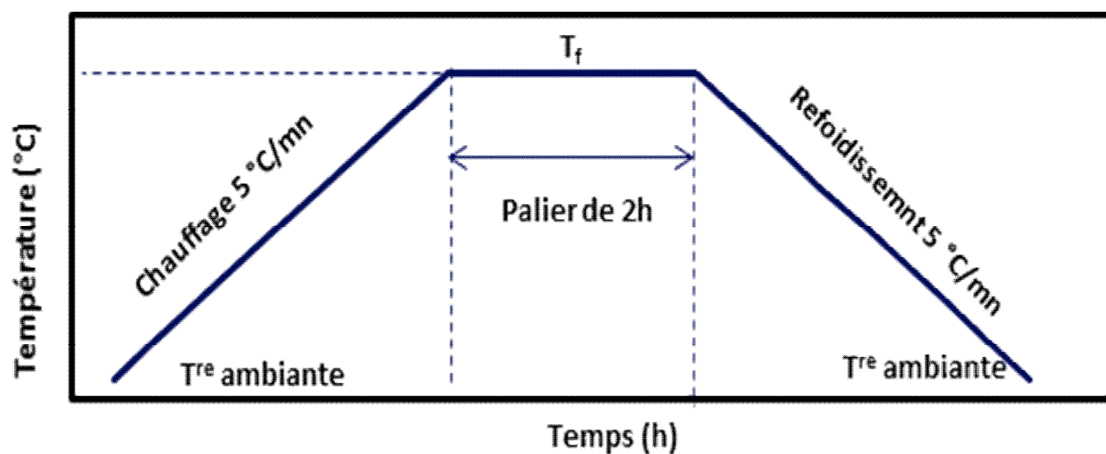


Figure III.5: Cycle thermique de frittage.

III.4. EFFET DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE

III.4.1. Caractérisations structurales et morphologiques des céramiques

➤ Diffraction des rayons X

La figure III.6 présente les diagrammes de diffractions des rayons X des céramiques frittées à différentes températures pendant deux heures.

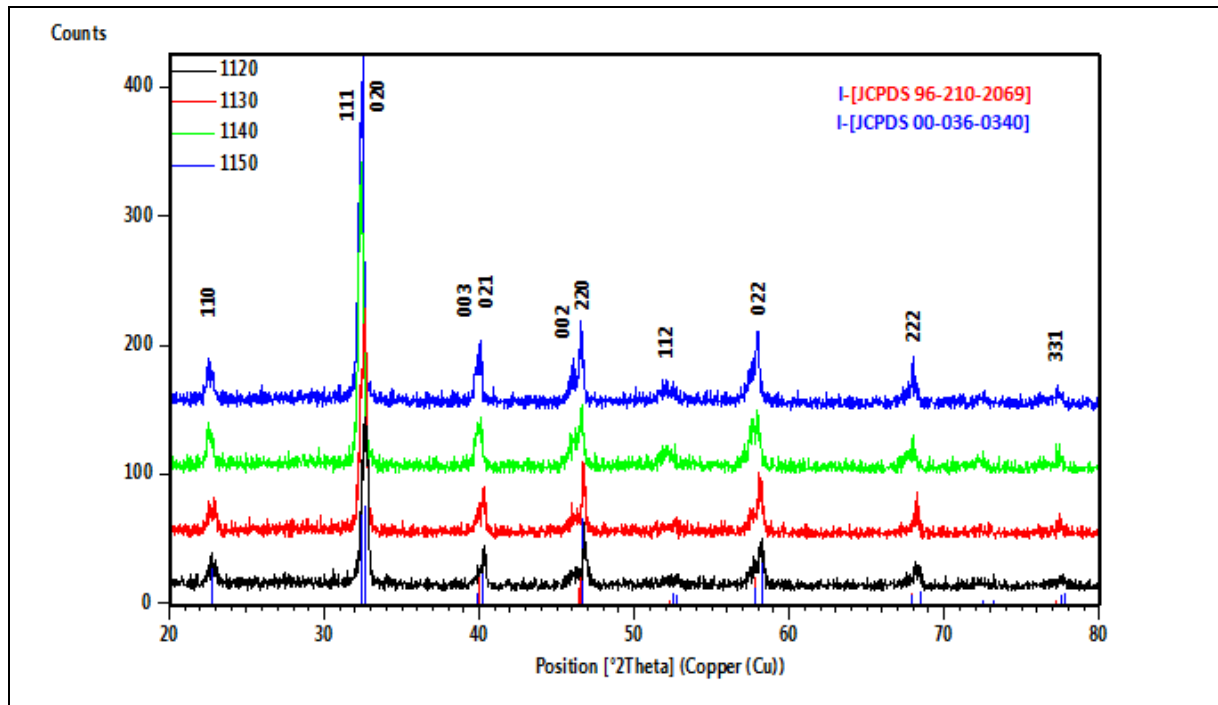


Figure III.6 : Diffractogrammes des rayons X des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures.

Ces diagrammes montrent que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la température de frittage, ceci traduit une meilleure cristallisation de ces compositions. Comparativement au diagramme DRX de la poudre, ceux des céramiques frittées montrent un éclatement de certaines raies de diffraction ce qui correspond à un mélange de phases rhomboédrique de groupe d'espace R (JCPDS, 00-036-0340) et tétragonale de groupe d'espace P4mm (JCPDS, 96-210-2069), comme le montre la séparation de pics à $2\theta=38,9^\circ$ et à $2\theta=46,5^\circ$ [2]. Cet éclatement est très bien visible à 1140°C et 1150°C.

➤ **Mesures de densité**

Le taux de densification des matériaux après frittage a été calculé en utilisant la poussée d'Archimède. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Taux de densification des céramiques frittées.

Température de frittage	Densité expérimentale (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Taux de densification (%)
1150°C/2h	5,87	5,989	98
1140°C/2h	5,83	5,989	97
1130°C/2h	5,66	5,989	94
1120°C/2h	5,53	5,989	92

D'après ces résultats, on remarque que toutes les céramiques présentent des taux de densification qui excèdent 92%, ce qui atteste d'une bonne densification des échantillons élaborés. Le meilleur taux de densification est obtenu pour la céramique frittée à 1150°C pendant deux heures.

➤ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La figure III.7 présente les micrographies MEB des échantillons du système NBT-06BT frittés à différentes températures pendant 2 heures. Les observations ont été réalisées après une révélation thermique (choc thermique).

Les micrographies montrent l'absence totale de la porosité dans les céramiques frittées à 1150°C. La présence d'une faible porosité dans les céramiques frittées à 1120°C peut être due à une densification incomplète des céramiques à cette température. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs des densités relatives calculées (Tableau III. 2).

De manière générale, les images MEB mettent en évidence une structure dense et une distribution homogène des grains de forme polyédrique ; les petits grains nanométriques (taille < 500 nm) s'insèrent entre les grains de taille inférieure à 2µm de manière à éliminer la porosité intergranulaire.

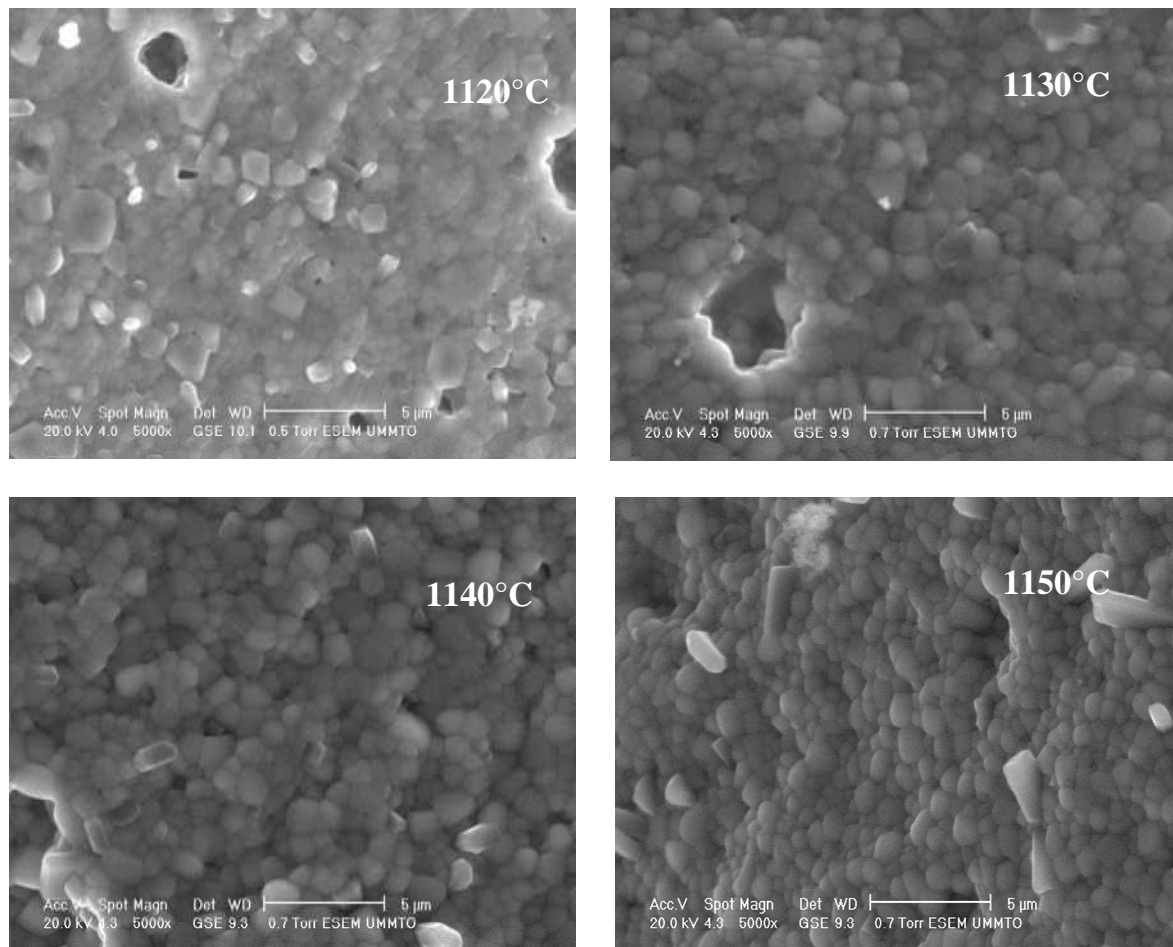


Figure III.8 : Micrographies MEB des céramiques de système NBT-06BT frittées à différentes températures.

L'effet de la température sur la taille et la forme des grains est bien mis en évidence, en effet on remarque la présence de grains plus gros et d'autres de forme bâtonnée dans la céramique frittée à 1150°C.

III.4.2. Propriétés diélectriques

Les mesures des propriétés diélectriques ont été réalisées lors du refroidissement des échantillons de 450°C à la température ambiante à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz). Les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1120°C, 1130°C, 1140°C et 1150 °C.

Les courbes de variation de la permittivité relative (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la température à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz) des céramiques, sont représentées sur la figure III.9.

Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quel que soit la température de frittage, sauf que la constante diélectrique (ϵ_r) augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Deux anomalies diélectriques sont observées dans toutes les courbes, ce qui indique que tous les échantillons sont soumis à deux transitions de phases.

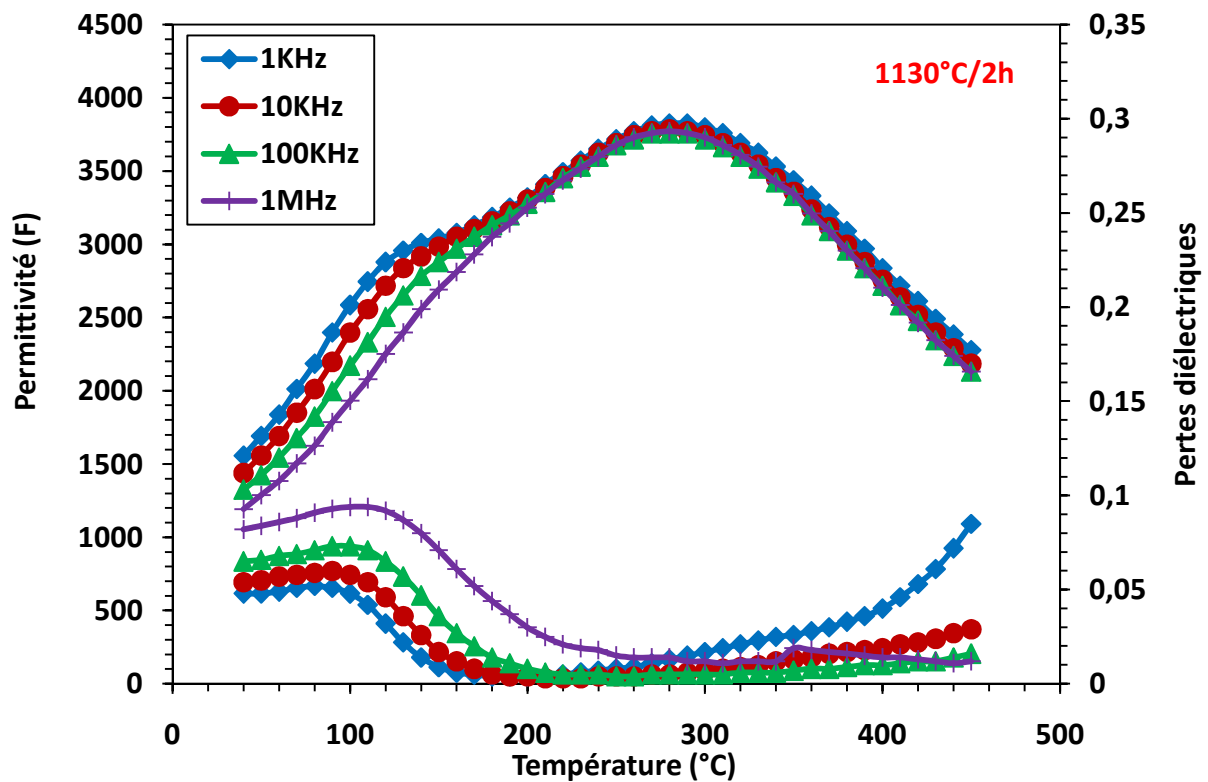
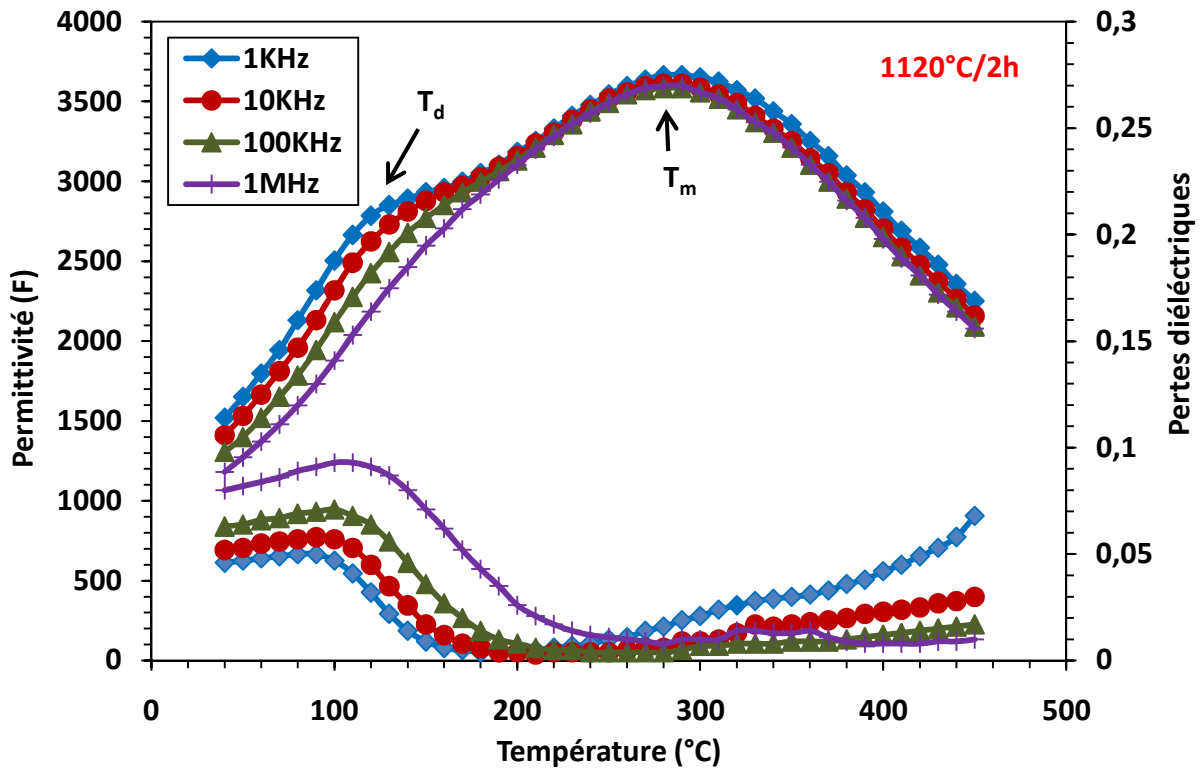
La première anomalie au voisinage de 120°C correspond à la transition de phase ferroélectrique – antiferroélectrique [3, 4]. La température correspondante à cette transition est la température de dépolarisation (T_d), parce qu'à cette température l'échantillon est essentiellement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique [5]. Cette température a été considérée comme étant une indication de la stabilité en température des domaines ferroélectriques [6].

La deuxième anomalie vers 290°C, correspond à la transition de phase antiferroélectrique – paraélectrique, qui correspond à la température de Curie (T_m) ou la permittivité (ϵ_r) atteint le maximum [7, 8].

La transition de phase de ferroélectrique à antiferroélectrique (T_d) présente une forte dépendance de la fréquence ce qui est confirmé par la réduction de l'épaule pour les différents échantillons. L'augmentation de la fréquence, entraîne la diminution des valeurs de la permittivité.

On observe que les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) diminuent quand la température est supérieure à la température de dépolarisation (T_d) et augmente quand la température est supérieure à la température de Curie, ce qui est peut-être due à l'augmentation de la conductivité électrique.

Les pics diélectriques à T_m sont relativement larges, ce qui suggère que la transition de phase à T_m est une transition de phase diffuse qui est en accord avec la nature de la composition NBT-06BT qui est un ferroélectrique relaxeur [9]. Ce maximum d'activité diélectrique est expliqué, selon Sridevi Swain et ses collaborateurs [10], par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale. Ce comportement est raisonnablement lié à la distribution au hasard des cations Na^{2+} , Ba^{2+} et Bi^{3+} dans les sites de coordinations 12 (site A) et donc le désordre dans ce site.



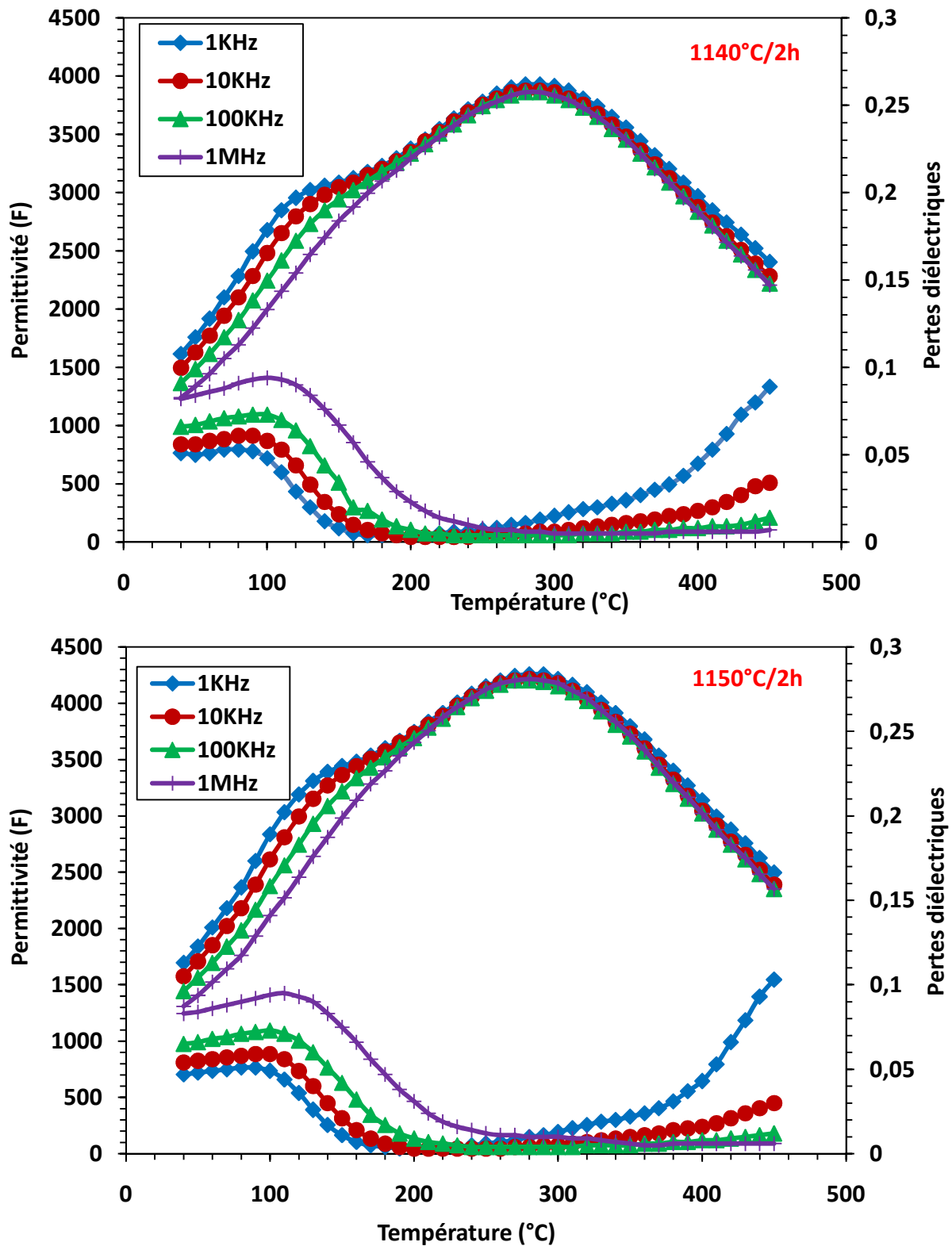


Figure III.9 : Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures.

Dans le but d'estimer quantitativement la transition de phase diffuse, nous avons utilisé la relation de K. Uchino et al. [11], reliant la permittivité relative et la température pour des températures supérieures à T_m .

$$\left(\frac{1}{\epsilon_r}\right) - \left(\frac{1}{\epsilon_m}\right) = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}$$

Avec :

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

C : la constante de Curie-Weiss.

T_m : la température au maximum de la permittivité diélectrique.

$1 < \gamma < 2$	$\gamma = 1$: 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).

L'évolution de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ à 1 kHz dans le domaine de température $T > T_m$ est présentée sur la figure III.10. Une relation linéaire est obtenue pour toutes les compositions. Les valeurs de γ sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe et sont égales à 1.89, 1.70, 1.87 et 1.61 pour les différentes températures de frittage : 1120°C, 1130°C, 1140°C et 1150°C, respectivement.

Les valeurs obtenues sont proches de 2, cela signifie que la transition de phase des compositions étudiées est fortement diffuse (relaxeur).

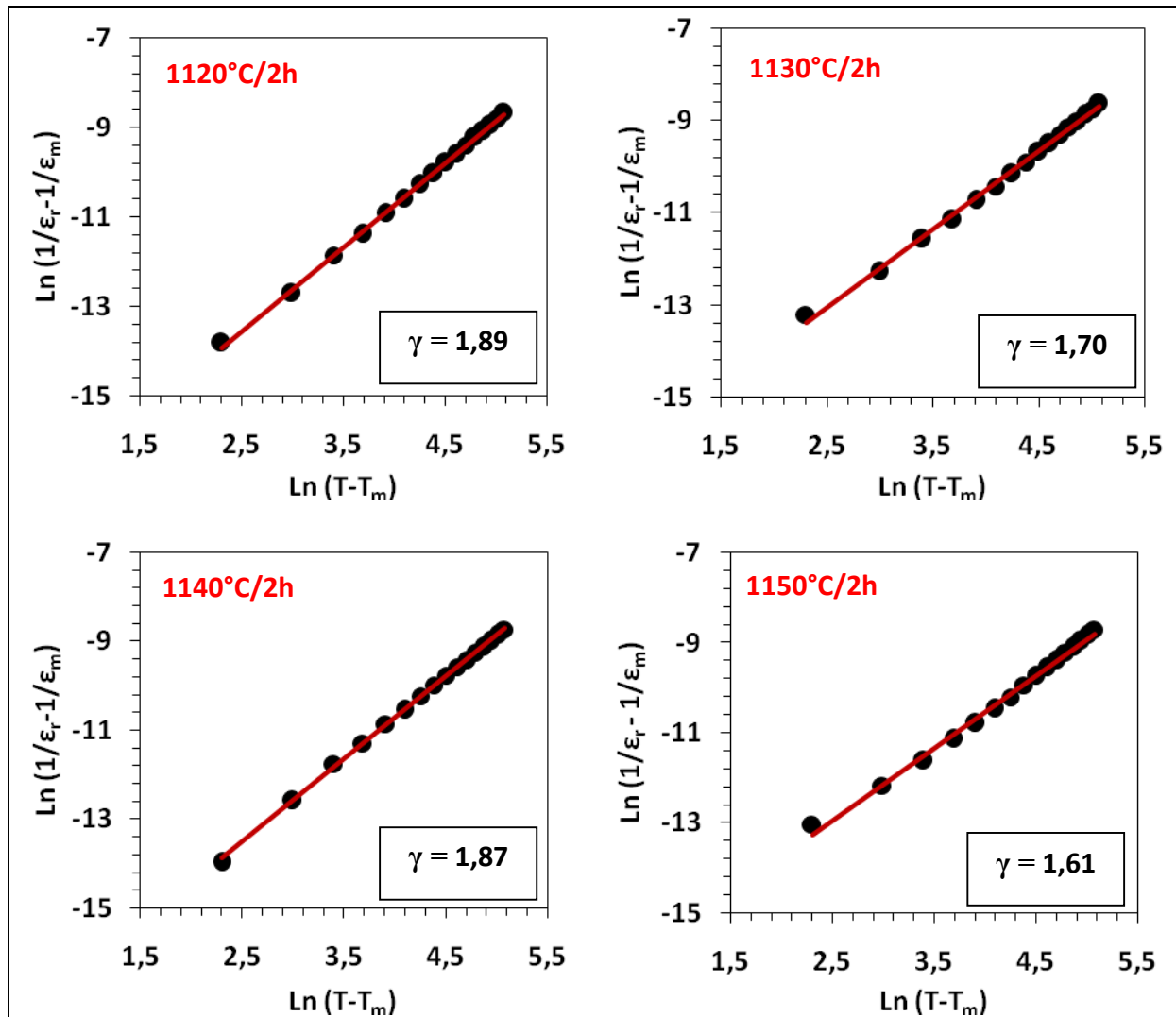


Figure III.10 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T - T_m)$ pour les céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures de frittage à 1 kHz.

III.4.3. Propriétés ferroélectriques

La figure III.11 présente les cycles d'hystérésis des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures.

On observe des cycles saturés pour toutes les températures de frittage, ce qui confirme la nature ferroélectrique des céramiques NBT-06BT.

On constate que le cycle d'hystérésis de la céramique frittée à 1150°C/2h est plus large ce qui est dû à une bonne polarisation de cette céramique ($P_r = 7,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), et cela s'explique par une bonne densification (voir tableau III.2).

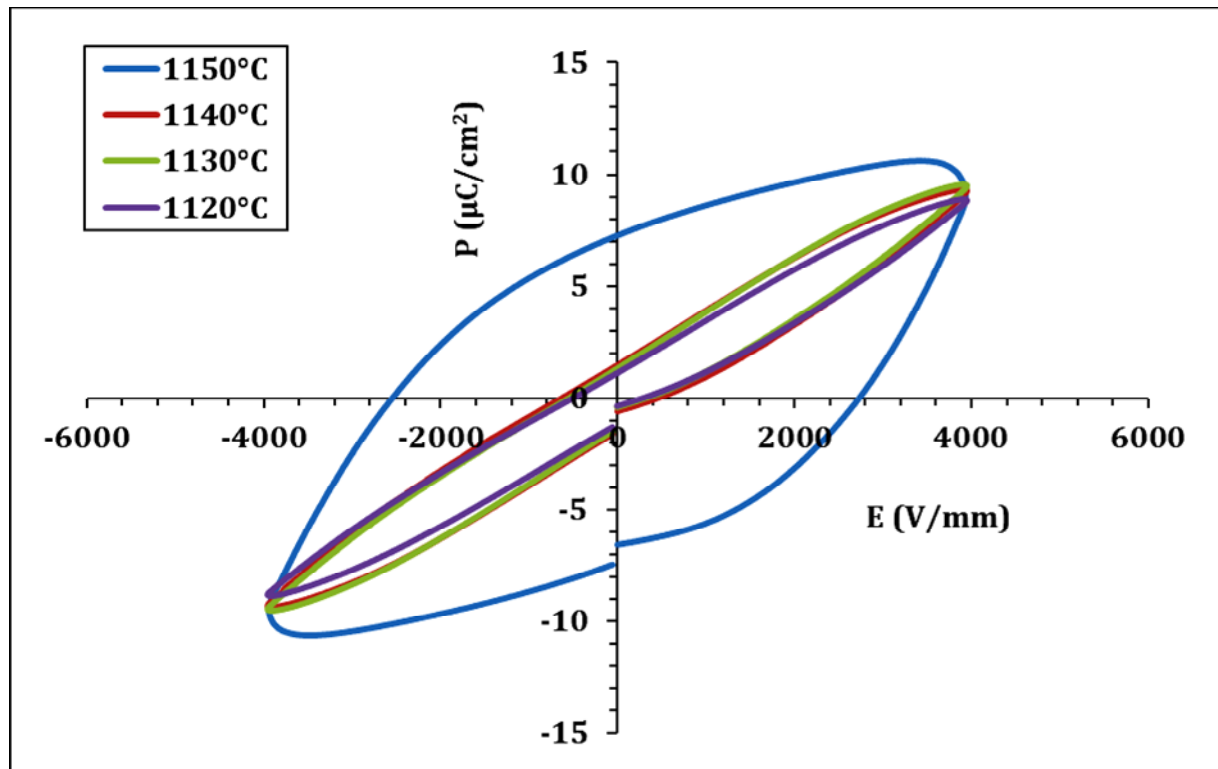


Figure III.11 : Cycles d'hystérésis à 4 kV des céramiques frittées à différentes températures de frittage.

III.4.4. Propriétés piézoélectriques

Les constantes piézoélectriques (d_{33}) des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Constante piézoélectrique (d_{33}) mesurée sur les céramiques frittées à différentes températures.

Température de frittage	d_{33} (pC/N)
1150°C/2h	90
1140°C/2h	87
1130°C/2h	86
1120°C/2h	80

On constate que la constante piézoélectrique (d_{33}) la plus élevée est obtenue pour la céramique frittée à 1150°C pendant deux heures ($d_{33} = 90$ pC/N). Ces résultats sont prévisibles d'après les valeurs de la densité relatives.

III.5. EFFET DE LA DUREE DU PALIER DE FRITTAGE

Les pastilles obtenues sont frittées à des durées de palier différentes (2 heures, 4 heures, 6 heures et 8 heures), à la température de 1150°C avec une vitesse de montée de 5°C/mn.

III.5.1. Caractérisations Structurales et texturales des céramiques

➤ Diffraction des rayons X

La figure III.12 présente les diagrammes de diffractions des rayons X des échantillons frittés à 1150°C pendant différents temps de palier.

Ces diagrammes montrent la formation de phases pures de structure pérovskite sans aucune phase secondaires pour tous les échantillons. Ceci montre que le temps du palier n'entraîne pas le changement de structure ni l'apparition de phases secondaires qui seront, probablement dues à la diffusion de l'un des éléments.

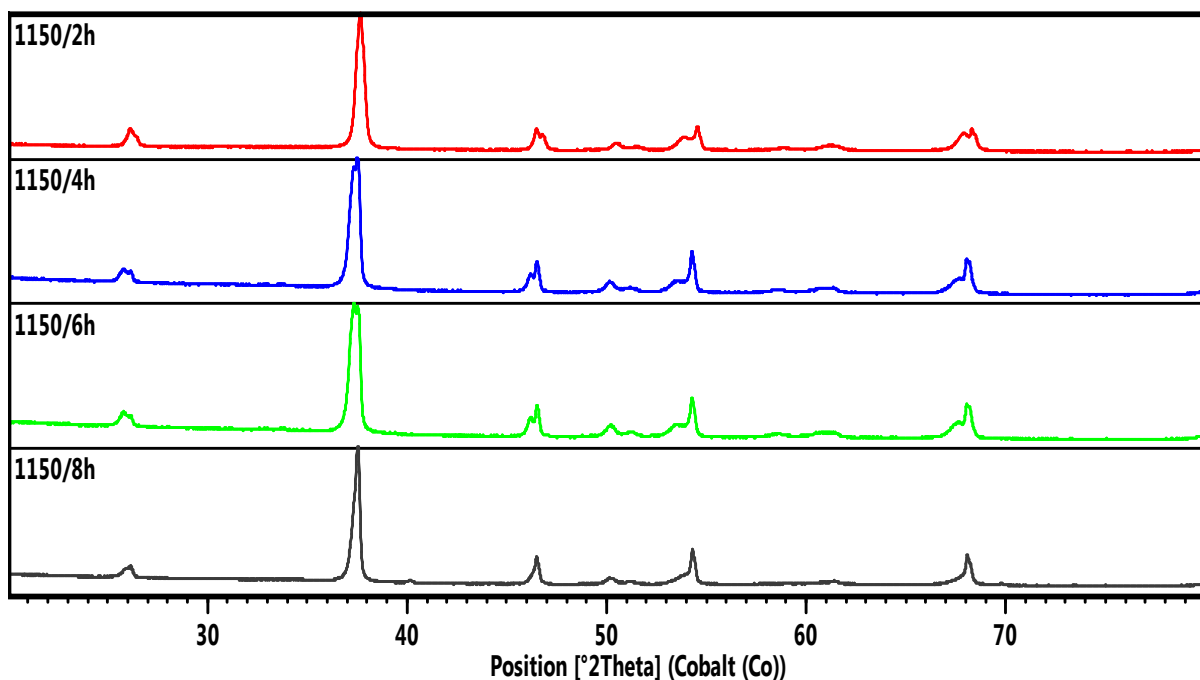


Figure III.12 : Diffractogrammes des rayons X des céramiques NBT-06BT frittées à 1150°C à différentes durées de palier.

➤ **Mesures de densité**

Le taux de densification des céramiques frittées a été calculé en utilisant la poussée d'Archimède ; les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous. On remarque que le taux de densification diminue avec l'augmentation du temps de palier.

Tableau III.4 : Taux de densification des céramiques frittées.

Température de frittage	Densité expérimentale (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Taux de densification (%)
1150°C/2h	5,85	5,989	98
1150°C/4h	5,781	5,989	97
1150°C/6h	5,803	5,989	97
1150°C/8h	5,747	5,989	96

➤ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La figure III.13. (a) présente les micrographies MEB des céramiques NBT-06BT frittées à 1150°C à différentes durées de palier (2 heures, 4 heures, 6 heures et 8 heures). Les observations ont été réalisées après une révélation thermique (choc thermique).

Les micrographies montrent l'absence totale de la porosité dans les céramiques, ce qui est en accord avec les valeurs de densités relatives obtenues par poussée d'Archimède, en revanche, elles montrent une évolution dans la forme et la taille des grains. En effet, à 2 heures de palier de frittage, nous observons l'apparition faible de grains sous forme de bâtonnée. En augmentant le temps du palier, ces bâtonnés sont très réponsus à la surface. L'analyse EDS pointée de la céramique frittée pendant 8 heures, observée on mode BSE, montre que ces bâtonnés sont riches en Ba et Ti mais pauvres en Na et Bi (Fig. III.13. (b)) ; les résultats sont donnés dans le tableau III.5. D'autre part nous remarquons que la taille des grains polyédriques augmente avec le temps du palier.

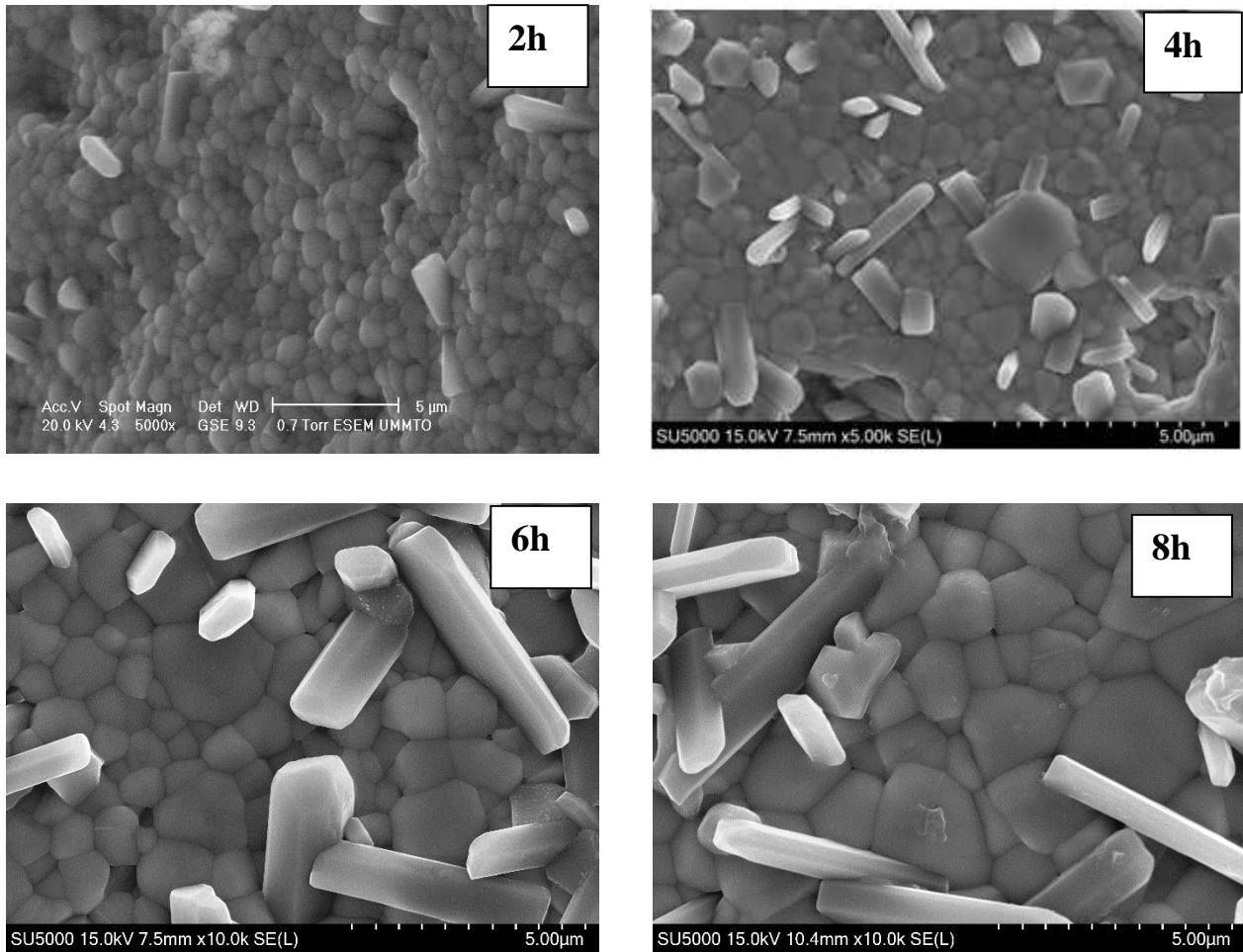


Figure III.13. (a) : Micrographies MEB des céramiques NBT-06BT frittées à 1150°C à différentes durées de palier.

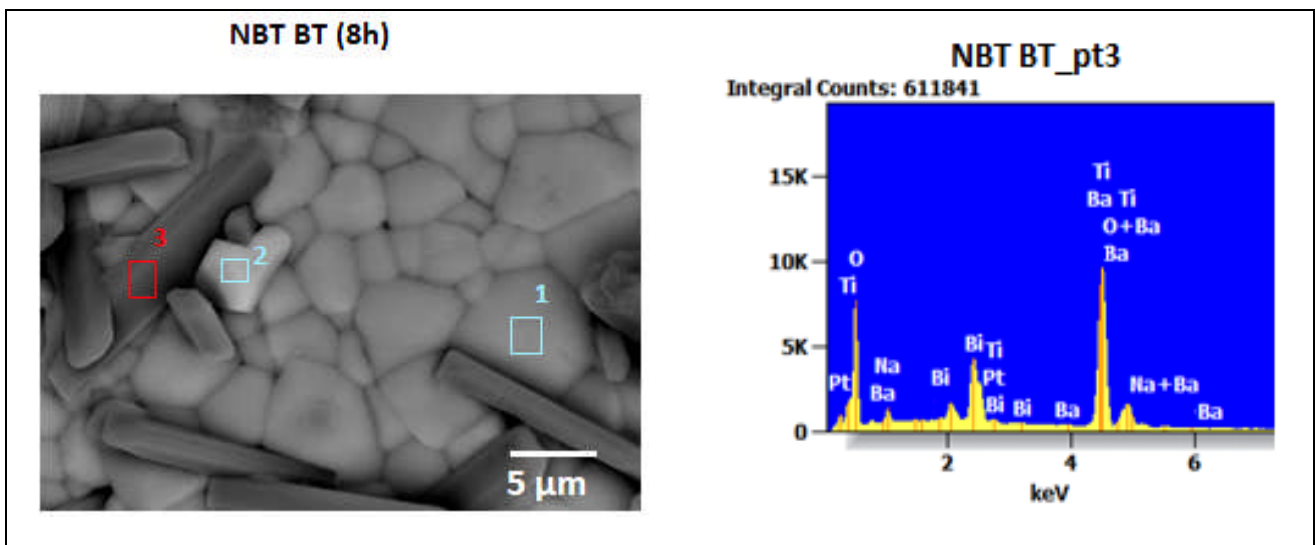


Figure III.13. (b) : Analyse EDS de la céramique NBT-06BT frittées à 1150°C pendant 8 heures.

Tableau III.5 : Résultats d'analyse EDS de la céramique NBT-06BT frittée pendant 8 heures.

	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Ti</i>	<i>Ba</i>	<i>Bi</i>
<i>NBT 1 (2)_pt1</i>	59.31	10.11	21.00		9.58
<i>NBT 1 (2)_pt2</i>	60.15	8.94	20.81		10.10
<i>NBT 1 (2)_pt3</i>	62.41	2.95	27.15	4.39	3.10

III.5.2. Propriétés diélectriques

La figure III.14 présente la variation de la permittivité (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) des céramiques NBT-06BT frittées à 1150°C à différentes durées de palier, mesurée aux fréquences 1, 10 et 100 kHz.

Les courbes montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la durée de palier. Ces courbes révèlent deux anomalies diélectriques : la première est observée aux environs de 120°C, elle correspond à la transition ferroélectrique - antiferroélectrique (correspondant à T_d), la deuxième anomalie aux environs de 300°C est observée au maximum de la permittivité diélectrique, T_m elle correspond à la transition antiferroélectrique – paraélectrique.

D'après les courbes, on constate que, la durée de frittage n'a pas d'effets sur les pertes diélectriques, elles restent inférieures à 2%. Cependant, la permittivité relative (ϵ_r) diminue avec l'augmentation de la durée de frittage.

On observe un large pic à la température de Curie (T_m) et une dépendance de la permittivité relative avec la fréquence (diminution des valeurs de la permittivité avec l'augmentation de la fréquence). Ce comportement est observé dans la plupart des ferroélectriques relaxeurs.

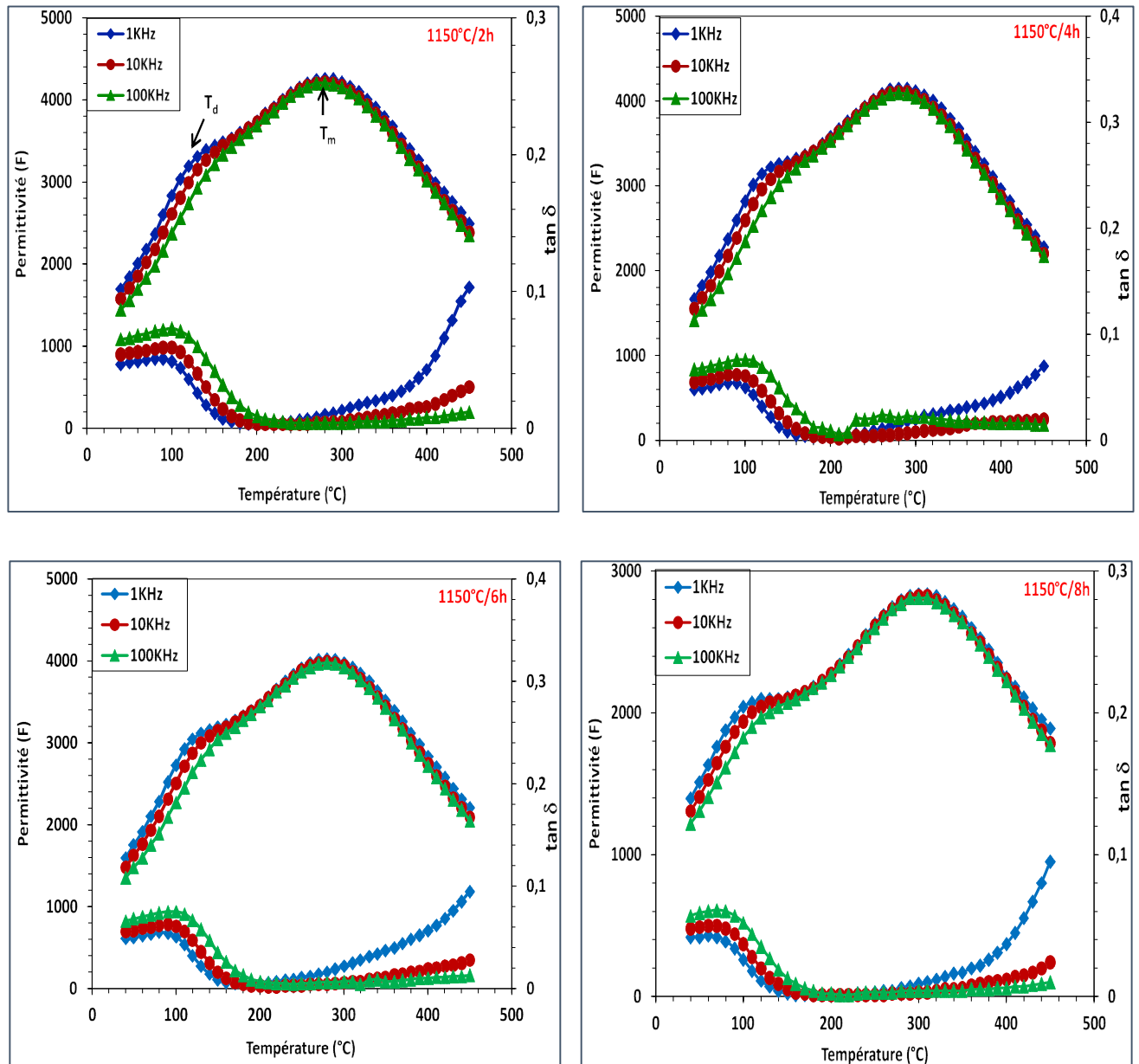


Figure III.14 : Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des céramiques NBT-06BT frittées à 1150°C à différentes durées de palier.

Le degré d'élargissement des pics diélectriques peut être estimé en utilisant l'équation de K. Uchino et Nomura [11] :

$$\left(\frac{1}{\epsilon_r}\right) - \left(\frac{1}{\epsilon_m}\right) = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}$$

Où ϵ_m est la valeur maximale de la constante diélectrique. T_m est la température à laquelle ϵ_r atteint le maximum, γ ($1 < \gamma < 2$) est une constante qui est utilisée pour exprimer le degré de

diffusion de la phase de transition. Lorsque $\gamma = 1$, les matériaux appartiennent aux ferroélectriques normaux ; lorsque $1 < \gamma < 2$, les matériaux appartiennent aux ferroélectriques relaxeurs ; lorsque $\gamma = 2$, les matériaux appartiennent aux ferroélectriques relaxeurs idéaux.

La figure III.15, présente l'évolution de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1 kHz dans le domaine de température $T > T_m$. Une variation linéaire est obtenue pour toutes les compositions. Les pentes des courbes d'ajustements nous ont permis de calculer les valeurs de γ . Les valeurs obtenues sont proches de 2, cela signifie que la transition de phase des compositions étudiées est fortement diffuse.

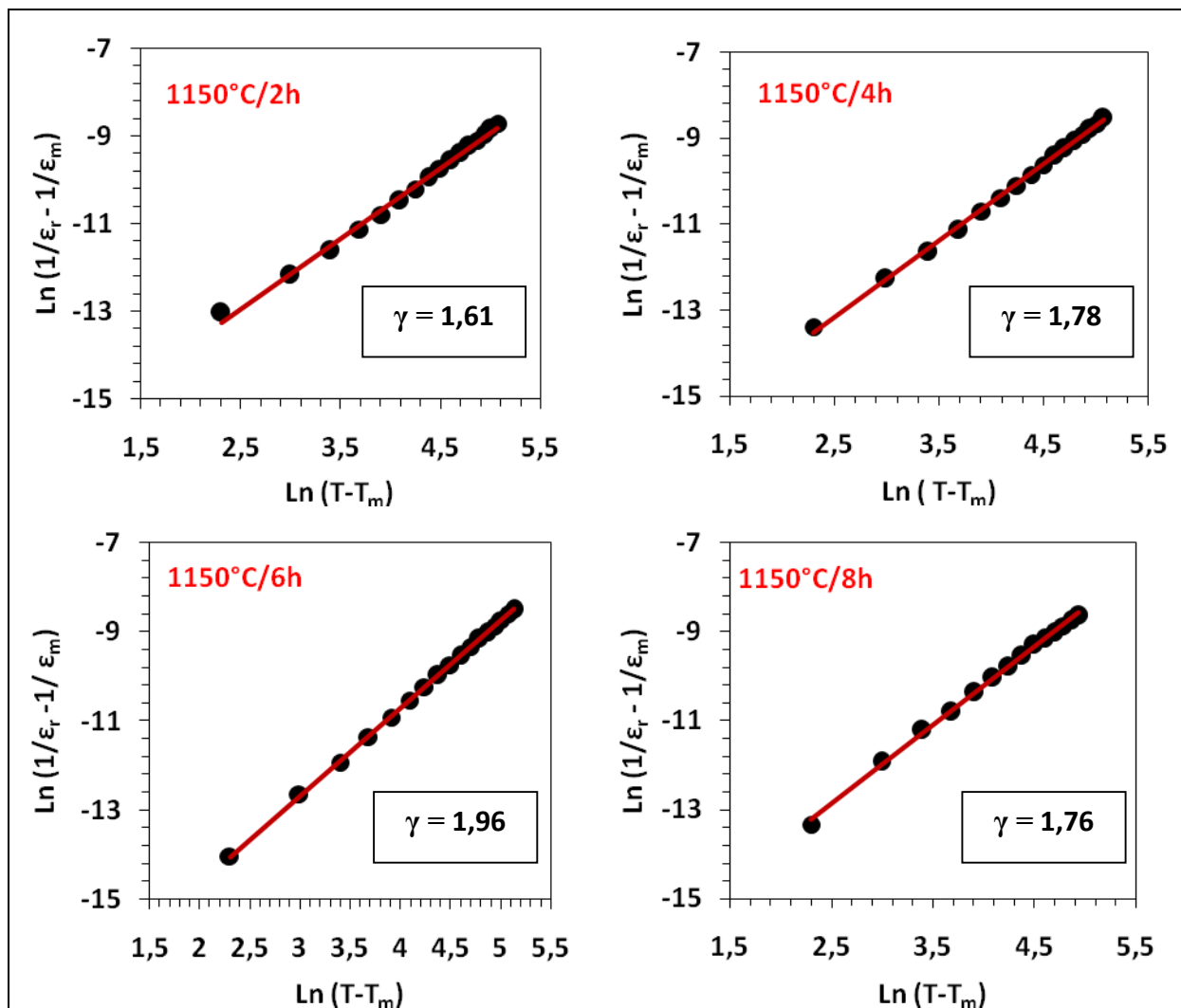


Figure III.15 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T-T_m)$ pour les céramiques NBT-06BT frittées à différentes durées de palier à 1 kHz.

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 différente 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 [12, 13].

III.5. 3. Propriétés ferroélectriques

La figure III.16 présente les cycles d'hystérésis des céramiques NBT-06BT frittées à 1150°C à différentes durées de palier.

Ces cycles d'hystérésis montrent que leurs formes deviennent plus étroites avec l'augmentation de la durée de palier de frittage, mais ils conservent toujours les caractéristiques ferroélectriques parce qu'on observe des cycles d'hystérésis suturés.

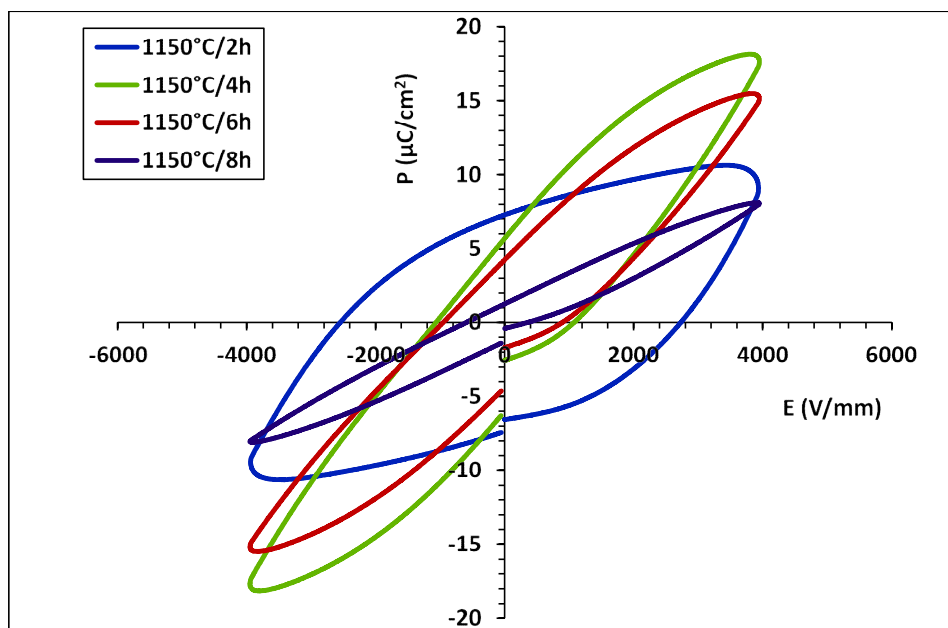


Figure III.16 : Cycles d'hystérésis à 4 kV des céramiques frittées à 1150°C à différentes durées de palier de frittage.

Le tableau III.6 rassemble les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) déterminées à partir de la figure III.16.

Tableau III.6 : Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de la durée de palier de frittage à 4 kV.

Durée de palier de frittage (heure)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (V/mm)
1150°C/2h	7.4	2670
1150°C/4h	5.98	1009
1150°C/6h	4.54	804
1150°C/8h	1.41	341

On observe que la polarisation rémanente (P_r) et le champ coercitif (E_c) diminue avec l'augmentation de la durée de palier de frittage. Ces résultats peuvent s'expliquer par le grossissement des grains d'une part et l'apparition des grains sous forme bâtonnée qui peuvent perturber la direction des domaines par conséquent perturber la polarisation du matériau.

III.5. 4. Propriétés piézoélectriques

La figure III.16 présente l'évolution de la constante piézoélectrique d_{33} des échantillons en fonction de la durée de palier de frittage. On constate que la constante piézoélectrique diminue progressivement avec l'augmentation de la durée de palier de frittage. Ces variations sont en parfait accord avec les variations de la polarisation rémanente (P_r). L'apparition des grains sous forme de bâtonné et le grossissement des grains sont responsables de la diminution de la constante piézoélectrique (d_{33}).

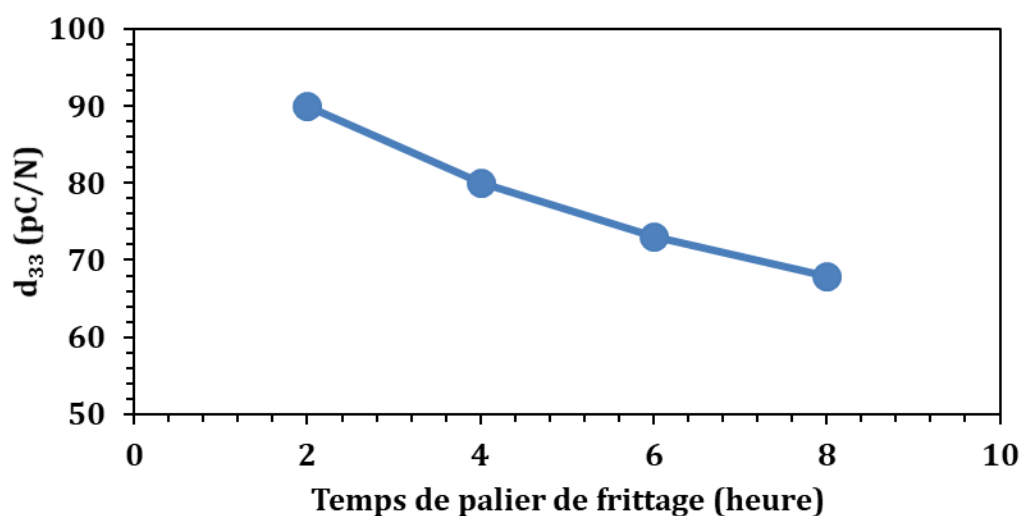


Figure III.16 : Evolution de la constante piézoélectrique (d_{33}) en fonction de la durée de palier de frittage pour les céramiques NBT-06BT.

III. 6. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA CERAMIQUE NBT-06BT FRITTEE A 1150°C/2h

La figure III.17 montre la variation de la partie réelle (Z') de l'impédance en fonction de la fréquence à plusieurs températures.

Les courbes montrent une diminution de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence et de la température. A basses fréquences, les valeurs de (Z') sont élevées ce qui implique une résistance élevée. A hautes fréquences, les valeurs de (Z') diminuent et convergent vers des valeurs constantes, ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la conductivité, qui est due à la libération des charges d'espace suite à l'abaissement des barrières de potentiel dans le matériau [14].

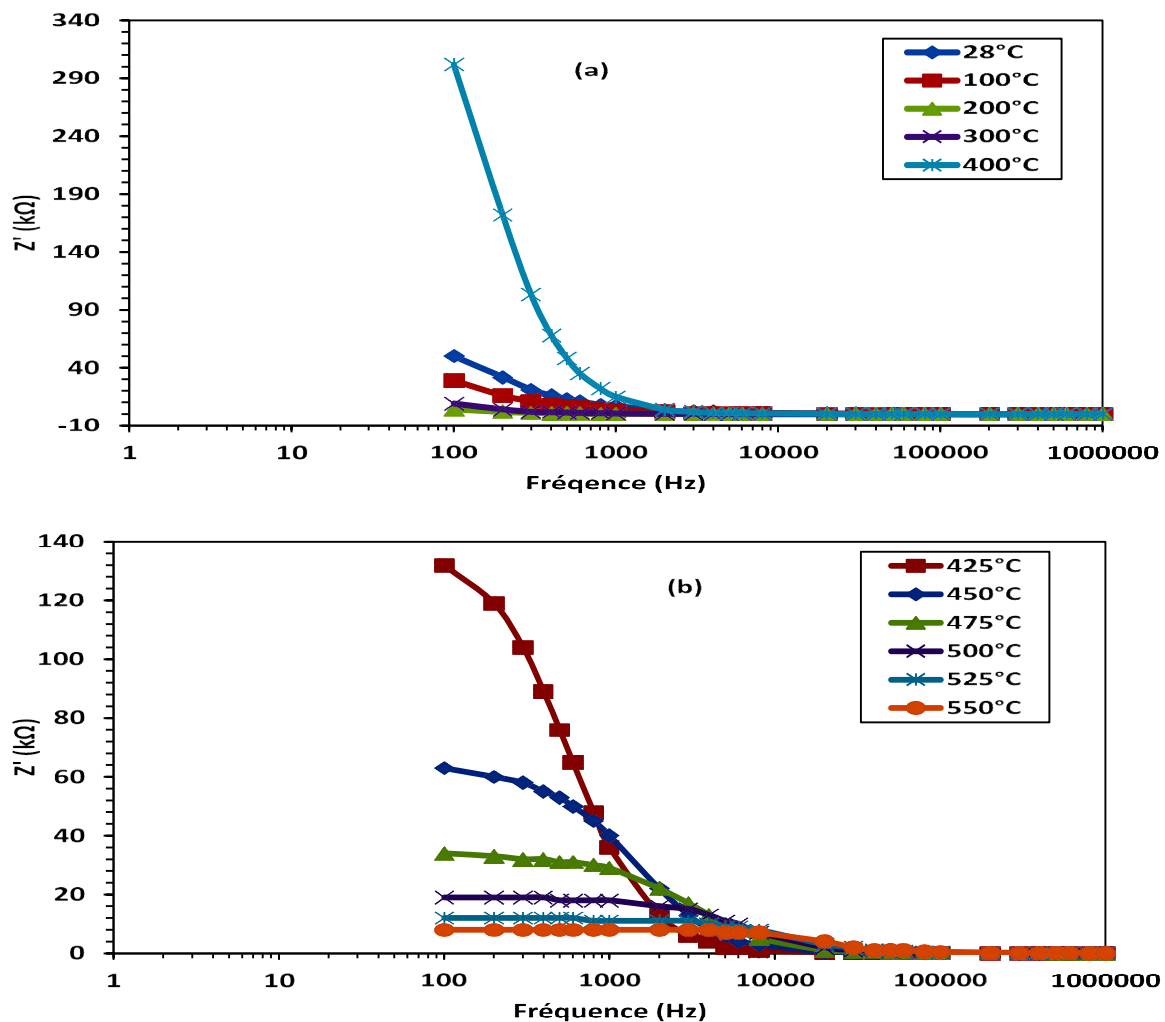


Figure III.17 : Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') de NBT-06BT en fonction de la fréquence à différentes températures.

A basses fréquences, les valeurs de Z' diminuent quand la température augmente, ceci indique que le coefficient de résistance de température de ce matériau est négatif (NTCR), comportement similaire à celui des semi-conducteurs [15].

La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NBT-06BT en fonction de la fréquence à différentes températures est illustrée à la figure III.18 (a et b).

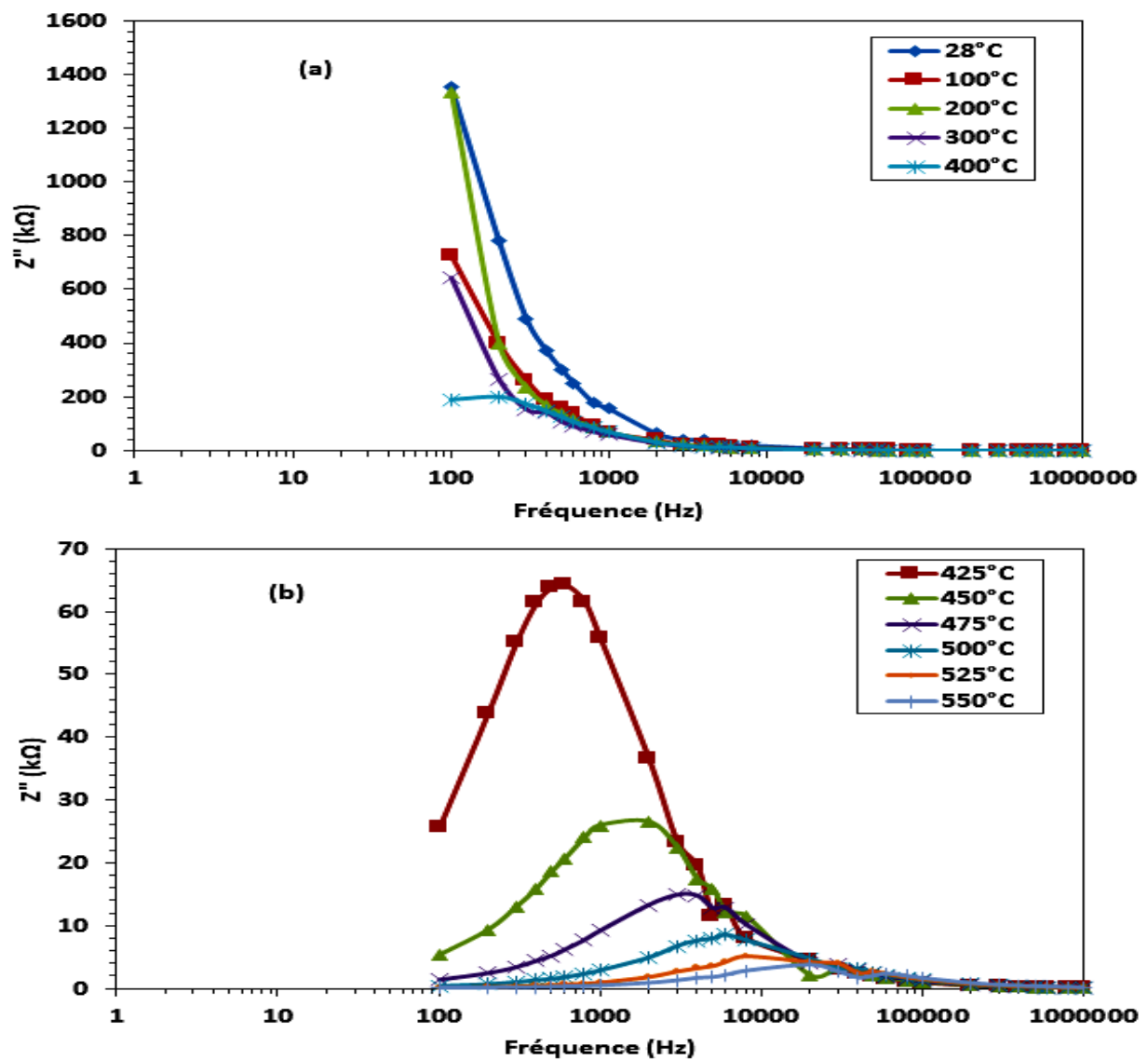


Figure III.18: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de NBT-06BT en fonction de la fréquence à différentes températures.

Les courbes (b) montrent que les valeurs de l'impédance (Z'') présentent des pics maximums dont les sommets diminuent avec l'augmentation de la température. La position de ces pics se déplace vers les fréquences élevées quand la température augmente. On remarque 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.

Sur les courbes (a) les pics n'ont pas été observés à basses températures, ce qui peut être dû à la faible dissipation du courant dans le matériau [16].

La figure III.19 présente la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la partie réelle (Z') à différentes températures (diagramme de Nyquist).

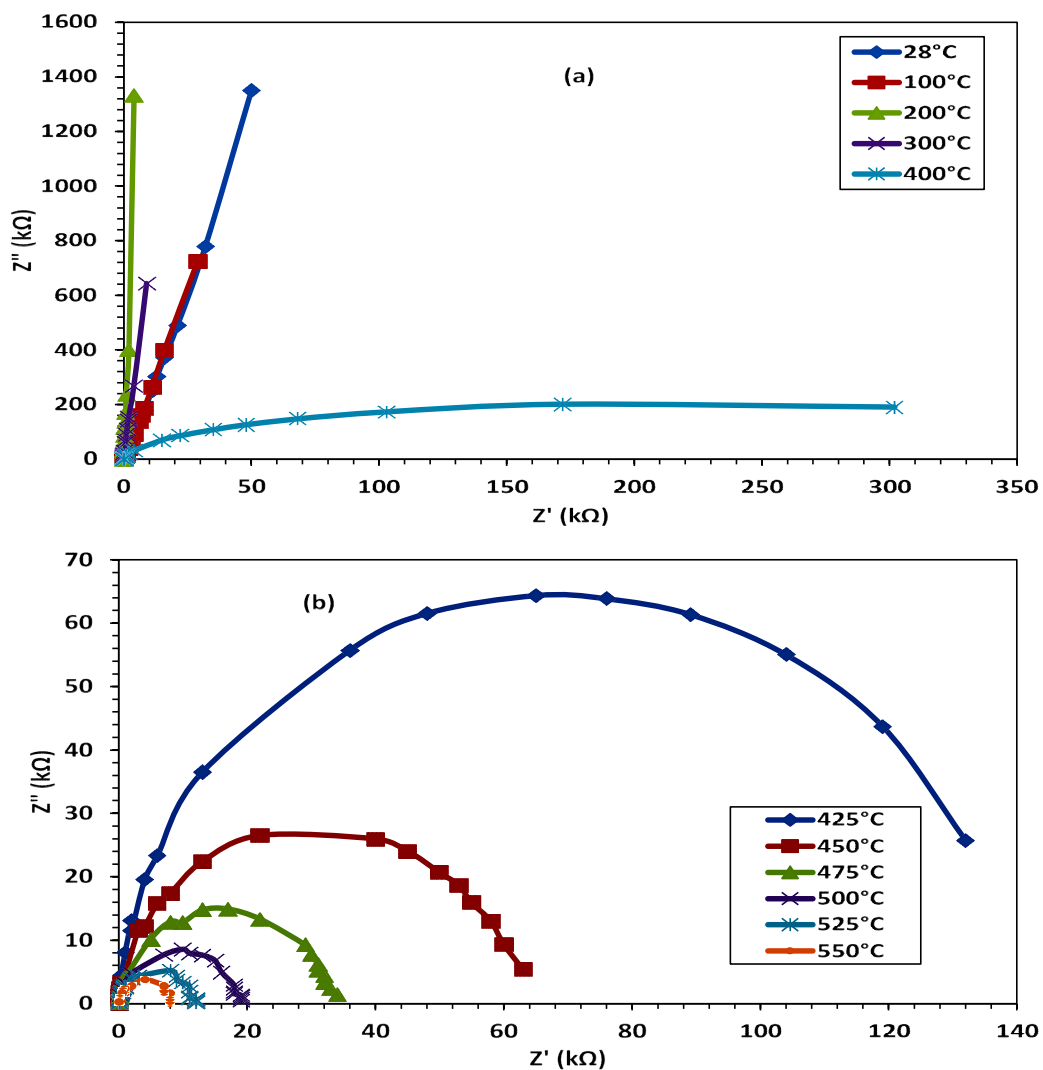


Figure III.19 : Impédance complexe (Diagramme de Nyquist) de NBT-06BT fritté à 1150°C/2h.

La figure III.19 (a) montre que la pente des courbes $Z'' = f(Z')$, diminue quand la température augmente. À partir de 400°C, on observe l'apparition des demi-cercles à hautes fréquences, ce qui explique la contribution des grains dans les phénomènes électriques de ce matériau [17, 18].

On remarque sur la figure III.19(b) que lorsque la température augmente, les diamètres des demi-cercles deviennent de plus en plus petits indiquant une diminution de la résistance du matériau et cela est attribué à l'augmentation de la conductivité avec l'élévation de la température [19].

Pour les températures inférieures à 300 °C nous n'avons pas obtenu de demi-cercles sur les diagrammes d'impédance ce qui est dû soit à l'absence de conductivité ou à sa valeur négligeable.

III.7. CONCLUSION

Les céramiques NBT-06BT élaborées par voie solide frittées à différentes températures, forment des solutions solides sans phases secondaires et présentent une microstructure homogène avec des densités supérieures à 92 %.

Les céramiques frittées à 1150°C/2h présentent de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r = 4255$ et $\tan(\delta) = 0,011$ à T_c), ferroélectriques ($P_r = 7.4 \mu C/cm^2$) et piézoélectriques ($d_{33} = 90$ pC/N).

Les céramiques NBT-06BT présentent un large pic de permittivité relative (ϵ_r) ce qui signifie une transition de phase diffuse à la température de Curie. Les courbes de $\ln((1/\epsilon_r) - (1/\epsilon_m))$ en fonction $\ln(T - T_m)$ ont donné des valeurs proches de 2, ce qui confirme le caractère relaxeur de NBT-06BT.

L'analyse des diagrammes d'impédance (dans le plan de Nyquiste) montre que le comportement électrique de NBT-06BT est régi principalement par les grains. Cette étude a montré aussi que le matériau présente un coefficient de résistance de température négatif (NTCR), comportement similaire à celui des semi-conducteurs.

Références bibliographiques

- [1] A. Chaouchi, S. Kennour, S. d'Astorg, M. Rguiti, C. Courtois, S. Marinel, M. Aliouat. "Characterization of sol-gel synthesised lead-free $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ -based ceramics." *Journal of alloys and compounds* 509.37 (2011): 9138-9143.
- [2] G. O. Jones, P. A. Thomas. "Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 58.2 (2002): 168-178.
- [3] H. D. Li, W. L. Yao. "Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ morphotropic-phase-boundary composition." *Materials Letters* 58.7-8 (2004): 1194-1198.
- [4] K. Sakata, T. Takenaka, Y. Naitou. "Phase relations, dielectric and piezoelectric properties of ceramics in the system $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$." *Ferroelectrics* 131.1 (1992): 219-226.
- [5] S. Zhang, T. R. Shrout, H. Nagata, Y. Hiruma, T. Takenaka. "Piezoelectric properties in $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics." *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 54.5 (2007): 910-917.
- [6] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin. "Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 22.13 (2002): 2115-2121.
- [7] T. Takenaka, K. I. Maruyama, K. Sakata. " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics." *Japanese journal of applied physics* 30.9S (1991): 2236.
- [8] C. Xu, D. Lin, K. W. Kwok. "Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics." *Solid state sciences* 10.7 (2008): 934-940.
- [9] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya. "Dielectric polarization and losses of some complex compounds." *Zhur. Tekh. Fiz.* 28 (1958).
- [10] S. Swain, S. K. Kar, P. Kumar. "Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT-BT ceramics near MPB." *Ceramics International* 41.9 (2015): 10710-10717.

- [11] K. Uchino, S. Nomura. "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals." *Ferroelectrics* 44.1 (1982): 55-61.
- [12] D. Lina, K. W. Kwok, H. L. W. Chan. "Microstructure, phase transition, and electrical properties of $K_{0.5} Na_{0.5} Li_x Nb Ta_y O_3$ lead-free piezoelectric ceramics." *Journal of Applied Physics* 102 (2007): 034102.
- [13] C. Karthik, N. Ravishankar, K. B. R. Varma, M. Maglione, R. Vondermuhll, J. Etourneau. "Relaxor behavior of $K_{0.5} La_{0.5} Bi_2 Nb_2 O_9$ ceramics." *Applied physics letters* 89.4 (2006): 042905.
- [14] K. Lily, K. Prasad, R. N. P. Choudhary. "Impedance spectroscopy of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Zr_{0.25}Ti_{0.75}) O_3$ lead-free ceramic." *J. Alloys Compd* 453.1 (2008): 325-331.
- [15] T. Badapanda, R. K. Harichandan, S. S. Nayak, A. Mishra, S. Anwar. "Frequency and temperature dependence behaviour of impedance, modulus and conductivity of $BaBi_4Ti_4O_{15}$ Aurivillius ceramic." *Processing and application of ceramics* 8.3 (2014): 145-153.
- [16] E. A. Zereffa, A. V. Prasadarao. "Effect of Zirconium Substitution on the Electrical Properties of Ferroelectric $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ Ceramics." *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* (2012): 130-143.
- [17] J. T. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West. "Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy." *Advanced materials* 2.3 (1990): 132-138.
- [18] S. Selvasekarapandian, M. Vijayakumar. "The ac impedance spectroscopy studies on $LiDyO_2$." *Materials chemistry and physics* 80.1 (2003): 29-33.
- [19] C. K. Suman, K. Prasad, R. N. P. Choudhary. "Complex impedance studies on tungsten-bronze electroceramic: $Pb_2 Bi_3 LaTi_5 O_{18}$." *Journal of materials science* 41.2 (2006): 369-375.

CHAPITRE IV :

Influence des conditions de frittage sur les propriétés des céramiques NBT-06BT-0,3%Sm

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet du milieu de frittage sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques, piézoélectriques et électriques des céramiques de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \% \text{Sm}_2\text{O}_3$ élaborées par voie solide.

IV.1. SYNTHÈSE DE LA POUDRE $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \% \text{Sm}_2\text{O}_3$ (NBT-06BT-0,3% Sm) PAR VOIE SOLIDE

La poudre de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \% \text{Sm}_2\text{O}_3$ (NBT-06BT-0,3% Sm) est synthétisée par voie solide. Les précurseurs utilisés sont : Carbonate de baryum (BaCO_3), Carbonate de sodium (Na_2CO_3), oxyde de bismuth (Bi_2O_3), oxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de samarium (Sm_2O_3). Les caractéristiques de ces précurseurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse de la poudre NBT-06BT-0,3%Sm.

Le nom du composé	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Carbonate de baryum	BaCO_3	197,34	98,5
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99	99
Oxyde de bismuth	Bi_2O_3	465,96	99
Oxyde de titane	TiO_2	79,89	99
Oxyde de samarium	Sm_2O_3	348,72	99

Les poudres des précurseurs (BaCO_3 , Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , Sm_2O_3), ont été d'abord pesés dans les proportions stœchiométriques afin d'obtenir la composition désirée, ils sont ensuite mélangés et broyés par attrition pendant deux heures en présence d'éthanol et des billes de zircone.

La barbotine obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures dans une étuve. Après séchage, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre obtenue est calcinée à 850°C pendant deux heures pour former la composition cristallisée.

Après calcination, la poudre obtenue est broyée dans un mortier en agate, puis rebroyée de nouveau par attrition pendant deux heures dans les mêmes conditions que le premier broyage par attrition afin de détruire les agglomérats éventuellement formés lors de la calcination et réduire la taille des grains de la poudre.

IV.2. CARACTERISATION DE LA POUDRE SYNTHETISEE

IV.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Le spectre IR en transmission, relatif à l'oxyde NBT-06BT-0,3%Sm calciné à 850°C pendant deux heures est représenté sur la figure IV.1. Le spectre infrarouge révèle la présence d'une bande vers 650 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison (Ti-O). Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite NBT-06BT-0,3%Sm pure. Ceci permet de conclure qu'à 850°C la cristallisation de la poudre est complète.

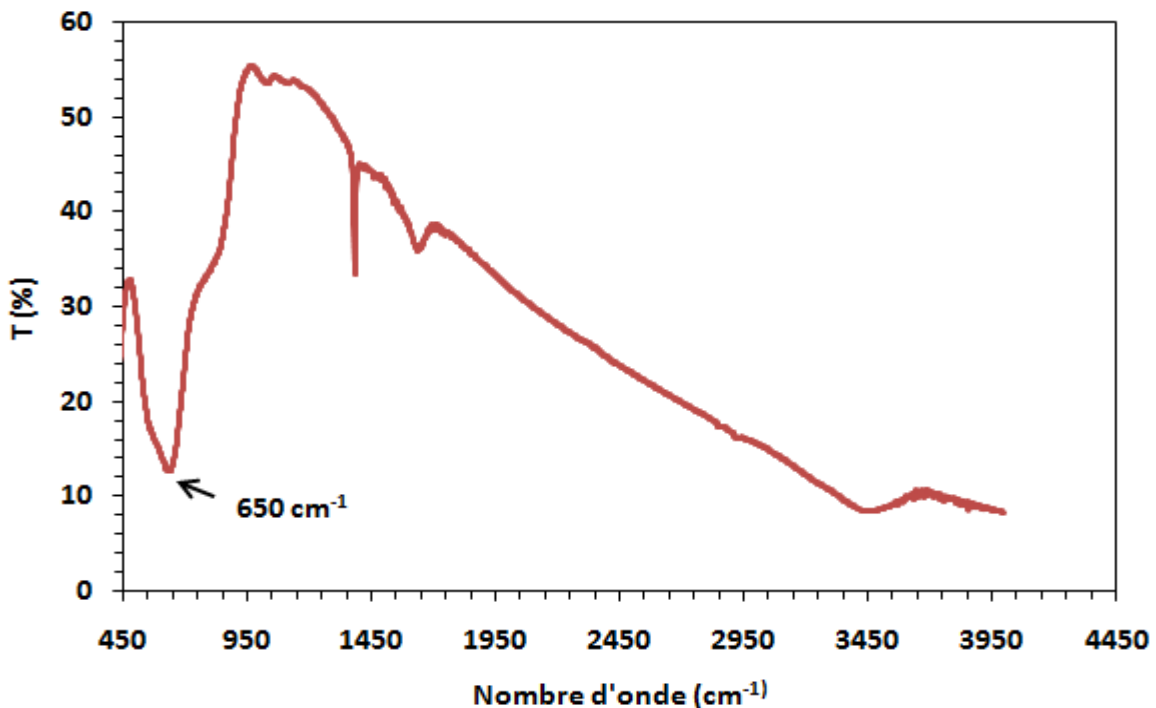


Figure IV.1: Spectre Infrarouge de la poudre NBT-06BT-0,3%Sm synthétisée par voie solide et calcinée à 850°C/2h.

IV.2.2. Microscopie électronique à balayage

La figure IV.2 présente les micrographies MEB de la composition NBT-06BT-0,3%Sm calcinée à 850°C pendant deux heures. Les clichés MEB montrent que la poudre NBT-06BT-0,3%Sm est composée d'agglomérats de petits grains de forme sphérique. La taille approximative de ces grains est de l'ordre de 500 nm environ.

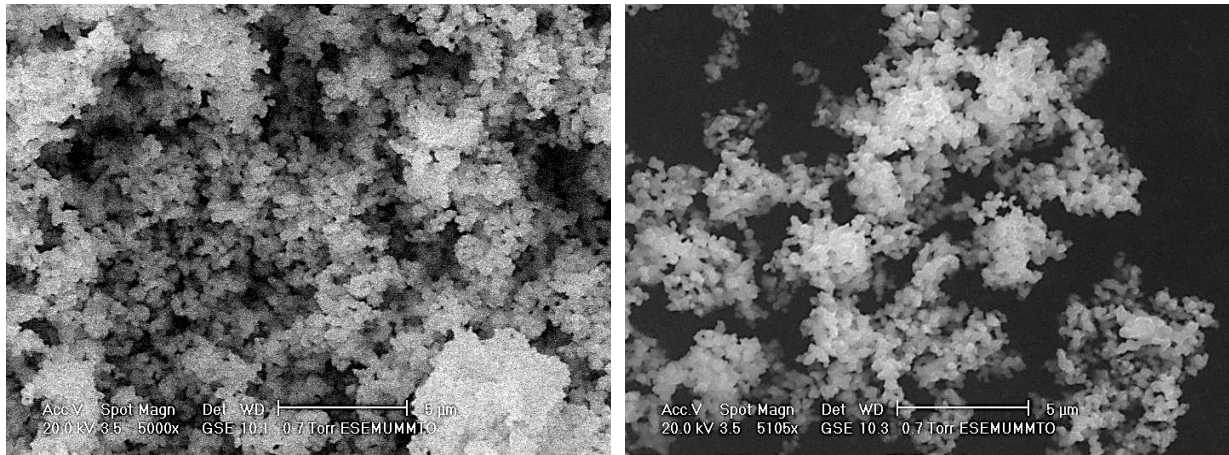


Figure IV.2 : Micrographies MEB de la poudre NBT-06BT-0,3%Sm calcinée à 850°C.

IV.3. ELABORATION DES CERAMIQUES

Un liant d'alcool polyvinylique à 5% en volume est ajouté à la poudre calcinée pour favoriser la tenue mécanique à cru des échantillons compactés. La pâte obtenue, est séchée dans une étuve à 100 °C puis désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindre de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uni-axial. La pression exercée correspond à l'application d'une charge de 30 kN.

Les pastilles obtenues sont frittées à différents milieux de frittage (dans un lit de poudre (NBT-06BT-0,3% Sm) et sans lit de poudre (sous air)) à la température de 1150°C pendant deux heures avec une vitesse de montée de 5°C/mn. Les céramiques frittées sous air sont nommées NBT-06BT(a) et les céramiques frittées dans un lit de poudre sont nommées NBT-06BT(p).

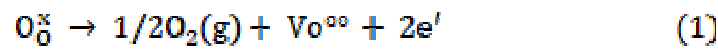
IV.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DU MILIEU DE FRITTAGE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES CERAMIQUES NBT-06BT-0,3%Sm

IV.4.1. Caractérisation texturale et structurale des céramiques

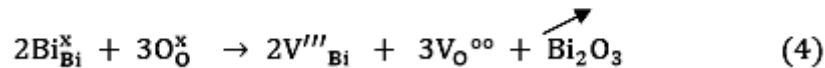
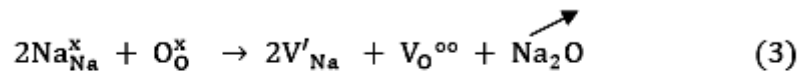
➤ Diffraction des rayons X

La figure IV.3 montre les diagrammes DRX des échantillons frittés de NBT-06BT-0,3%Sm dans différentes conditions. La structure pérovskite uniquement est observée pour tous les échantillons frittés, et il n'y a aucune trace de phase secondaire, ce qui implique que les ions Sm diffusent dans les réseaux NBT-06BT et forment une solution solide. Le système NBT est

de structure rhomboédrique par contre celui de BaTiO₃ (BT) est de structure tétragonale ceci entraîne l'apparition de la phase morphotrope rhomboédrique-tétragonale (MPB) dans les solutions solides des céramiques NBT-06BT. Le diagramme de diffraction des rayons X de la composition au MPB est caractérisée par deux pics séparés de (0 0 3)/(0 2 1) à environ 38,9° et un fractionnement du pic vers les plans (202) à environ 46,5°, ce résultat est en accord avec la Réf. [1]. La position des pics se déplace légèrement vers des angles élevés dans le cas de NBT-06BT(p), cette variation de position est probablement due à la forte formation de lacunes d'oxygène dans cette composition [2,3]. Ce phénomène, peut être interprété en écrivant la notation de Kroeger-Vink [4] comme :



La volatilité des éléments alcalins (Bi et Na) à haute température pendant le frittage conduit également à la formation de lacune d'oxygène, qui peut également être notée par la notation de Kroger-Vink :



où, la lacune du site Na⁺ ou Bi³⁺ dans la structure notée V'_{Na} et V'''_{Bi}, respectivement et V_O est la présence de lacunes de l'ion oxygène. Le processus de réaction (Eqs. (1-4)) pourrait être favorable dans les échantillons frittés dans des poudres NBT-06BT (NBT-06BTp) en raison des faibles pressions partielles d'oxygène (pO₂), ce qui donne lieu à un nombre important de lacunes oxygénées.

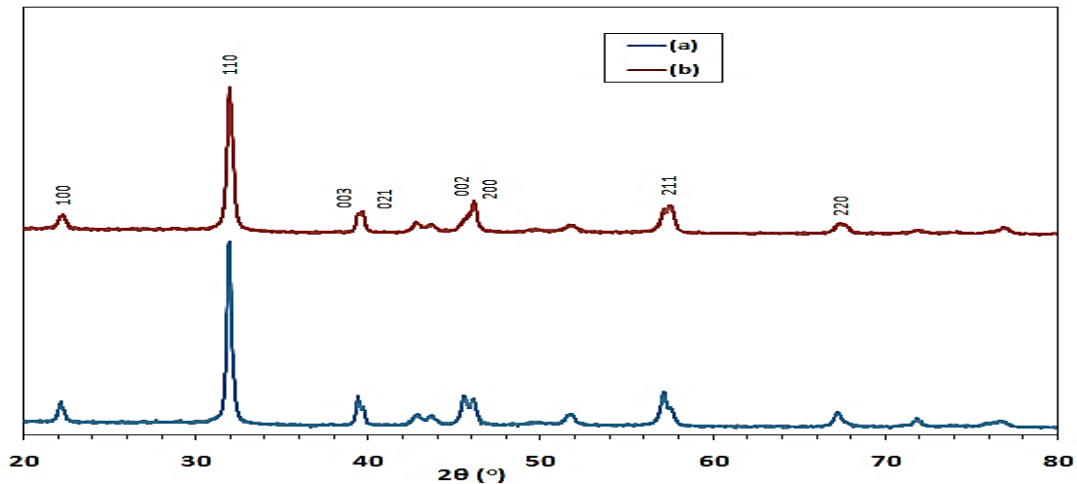


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques dopées. (a) sous air ; (b) lit de poudre.

➤ Microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB des céramiques sont présentées à la Figure IV.4. Toutes les céramiques présentent une morphologie quasi cubique avec des joints de grains distincts, une microstructure relativement homogène et des pores plus petits. La taille moyenne des grains est d'environ 1 à 5 μm .

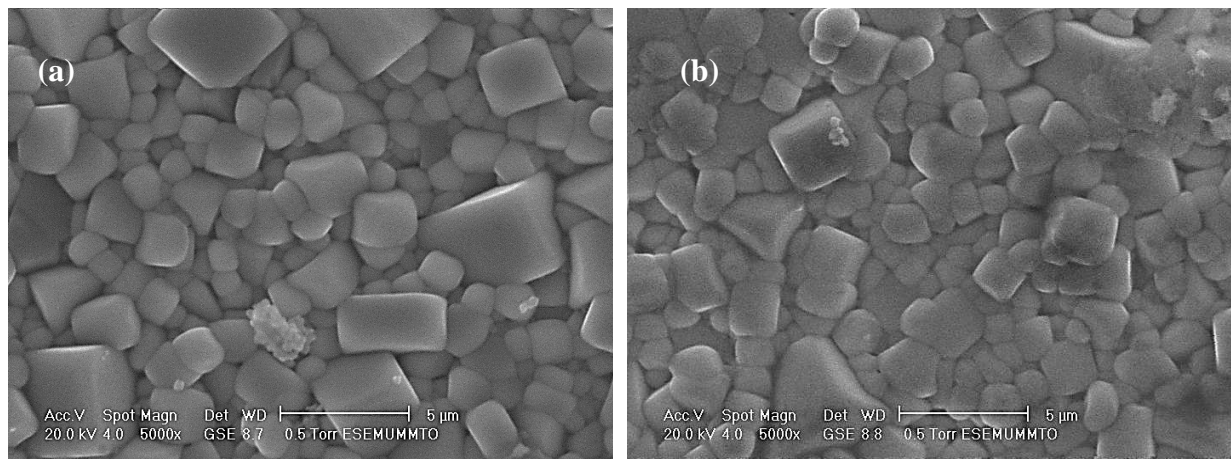


Figure IV.4 : Micrographies MEB des céramiques NBT-06BT-0,3%Sm frittées à différents milieux de frittage : (a) sous air ; (b) lit de poudre.

IV.4.2. Propriétés diélectriques

La figure IV.5 montre la variation de la permittivité relative (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la température pour la gamme de fréquences de 1, 10 et 100 kHz des céramiques NBT-06BT(a) et NBT-06BT(p). Les courbes présentent deux anomalies (T_d et

T_m). T_d correspond à la température à laquelle se produit la transition de la phase ferroélectrique (rhomboédrique) à la phase antiferroélectrique (tétragonale). T_m correspond à la température à laquelle la permittivité atteint sa valeur maximale.

En outre, la constante diélectrique des céramiques montre également une dépendance à la fréquence et présente certaines caractéristiques d'un comportement de type relaxant [5] : (i) un large maximum dans la dépendance thermique de la permittivité diélectrique et (ii) une dépendance en fréquence du maximum de la constante diélectrique (le maximum est déplacé vers des températures plus élevées lorsque la fréquence est augmentée).

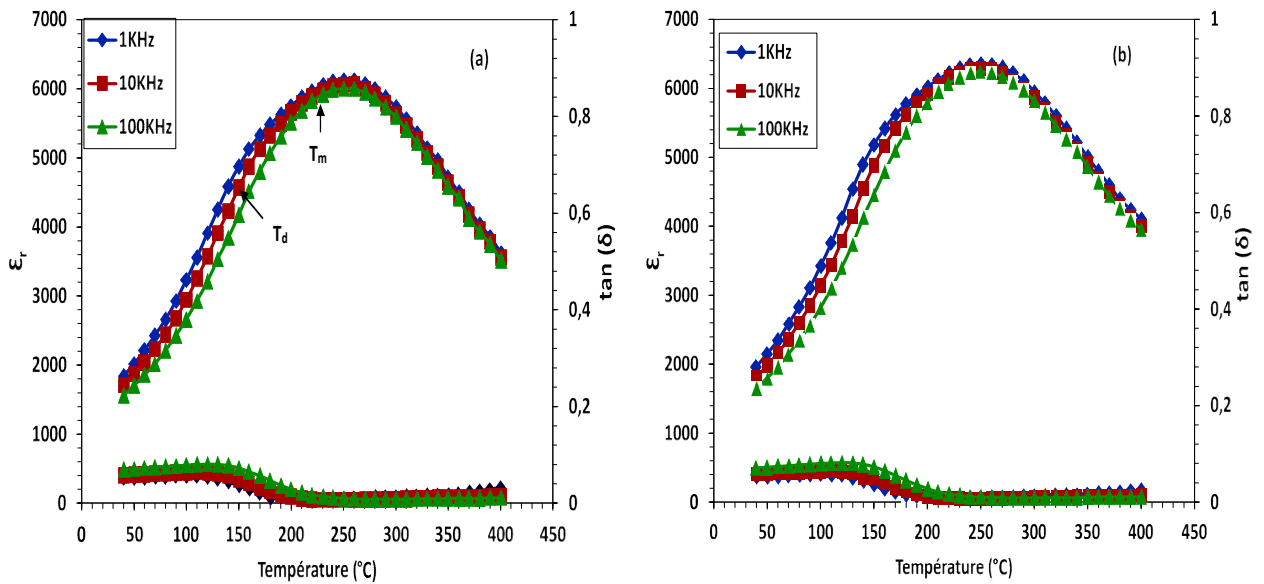


Figure IV.5 : La variation de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

Pour un tel comportement, le degré de diffusion de la phase de transition peut être déterminé à partir de la loi de Curie-Weiss modifiée [6] :

$$\left(\frac{1}{\epsilon_r}\right) - \left(\frac{1}{\epsilon_m}\right) = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}$$

Où ϵ_m est la valeur maximale de la constante diélectrique. T_m est la température à laquelle ϵ_r atteint le maximum, γ ($1 < \gamma < 2$) est une constante qui est utilisée pour exprimer le degré de diffusion de la phase de transition. Lorsque $\gamma = 1$, les matériaux appartiennent aux ferroélectriques normaux ; lorsque $1 < \gamma < 2$, les matériaux appartiennent aux ferroélectriques relaxeurs ; lorsque $\gamma = 2$, les matériaux appartiennent aux ferroélectriques relaxeurs idéaux.

La figure IV.6 présente $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T-T_m)$ pour les céramiques NBT-06BT(a) et NBT-06BT(p) à 1 kHz. On peut observer qu'une relation linéaire est obtenue par ajustement linéaire des données expérimentales. Le coefficient de diffusion de toutes les céramiques est compris entre 1 et 2 ($\gamma = 1,58$ pour NBT-06BT(a) et $\gamma = 1,98$ pour NBT-06BT(p)), ce qui signifie que la phase de transition de toutes les céramiques présente la caractéristique diffuse.

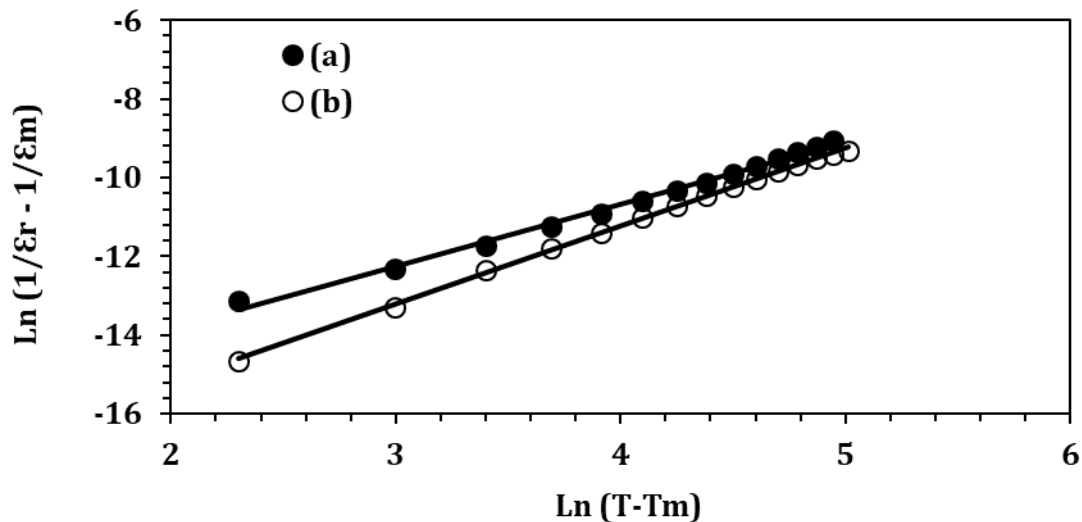


Figure IV.6 : Variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\ln(T-T_m)$ à différents milieux de frittage : (a) sous air ; (b) lit de poudre à 1 kHz.

IV.4.3. Propriétés ferroélectriques et piézoélectriques

La figure IV.7 présente les cycles d'hystérésis P-E des céramiques NBT-06BT-0,3%Sm frittées sous air (a) et dans un lit de poudre (p). Les céramiques présentent des cycles d'hystérésis P-E bien saturée, ce qui confirme que les céramiques ont de bonnes propriétés ferroélectriques. Les champs coercitifs E_c obtenus sont : 3.32 et 3.24 kV/mm, et les polarisations rémanentes P_r sont : de 29.30 et 28.60 $\mu\text{C.cm}^{-2}$, respectivement.

Le champ coercitif E_c a légèrement diminué dans le cas de NBT-06BT(p) ; cela peut être dû à l'augmentation des lacunes d'oxygène qui bloquent le mouvement de la paroi du domaine [7]. Selon le modèle additif "doux" et "dur", dans les ferroélectriques durs, les lacunes d'oxygène générées par le donneur d'évaporation de Na^+ et Bi^{3+} rendent le mouvement du domaine et leur polarisation difficile à réaliser, ce qui conduit à l'augmentation de E_c .

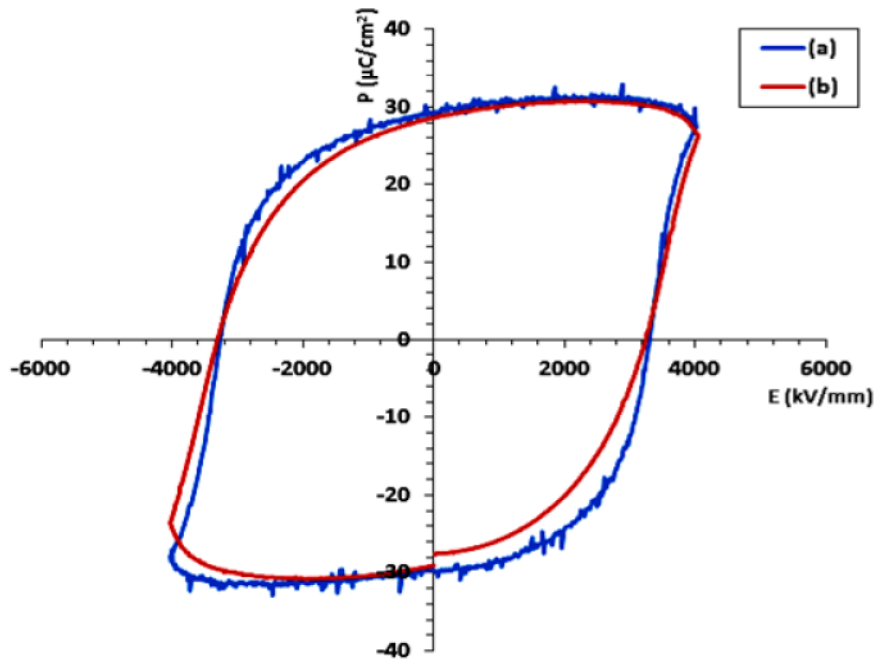


Figure IV.7 : Cycles d'hystérésis à 4 kV des céramiques dopées frittées à 1150°C à différents milieux de frittage : (a) sous air ; (b) lit de poudre.

Les résultats des cycles d'hystérésis P-E sont en bon accord avec les propriétés diélectriques et piézoélectriques, comme indiqué dans le tableau IV.2. Les bonnes propriétés piézoélectriques sont obtenues pour la composition NBT-06BT(p), les d_{33} , k_p et Q_m sont dans cet ordre : 112, 20% et 121.

Tableau IV.2 : Résultats des mesures de densité, des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques pour les céramiques NBT-06BT(a) et NBT-06BT(p).

Composition	NBT-06BT(a)	NBT-06BT(p)
Densité (g/cm ³)	5,60	5
Tc (°C)	250	250
ϵ_r (à 25°C)	1960	1840
ϵ_r (à Tc)	6127	6357
Tan δ	$< 10^{-2}$	$7. 10^{-3}$
d_{33} (pC/N)	100	112
k_p (%)	25	20
Q_m	75	121
E_c (kV/cm)	3.32	3.24
P_r (µC/cm ²)	29.30	28.60

IV.4.4. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe

La figure IV.8 présente la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence et des températures pour les céramiques dopées NBT-06BT(a) et NBT-06BT(p). On observe que les valeurs de Z' diminuent avec l'augmentation de la fréquence et de la température, ce qui indique une augmentation de la conductivité électrique lorsque la température et la fréquence augmentent. Les valeurs de Z' pour toutes les températures convergent à haute fréquence. Cela peut être attribué à l'augmentation de la conductivité du courant alternatif avec la température et la fréquence dans la région des hautes fréquences, en raison de libération de la charge d'espace suite à la réduction de la hauteur de la barrière de potentiel [8]. De plus, à basse fréquence, les valeurs de Z' diminuent avec l'augmentation de la température et montrent un comportement de type NTCR (coefficient de résistance de température négatif) similaire à celui des semi-conducteurs.

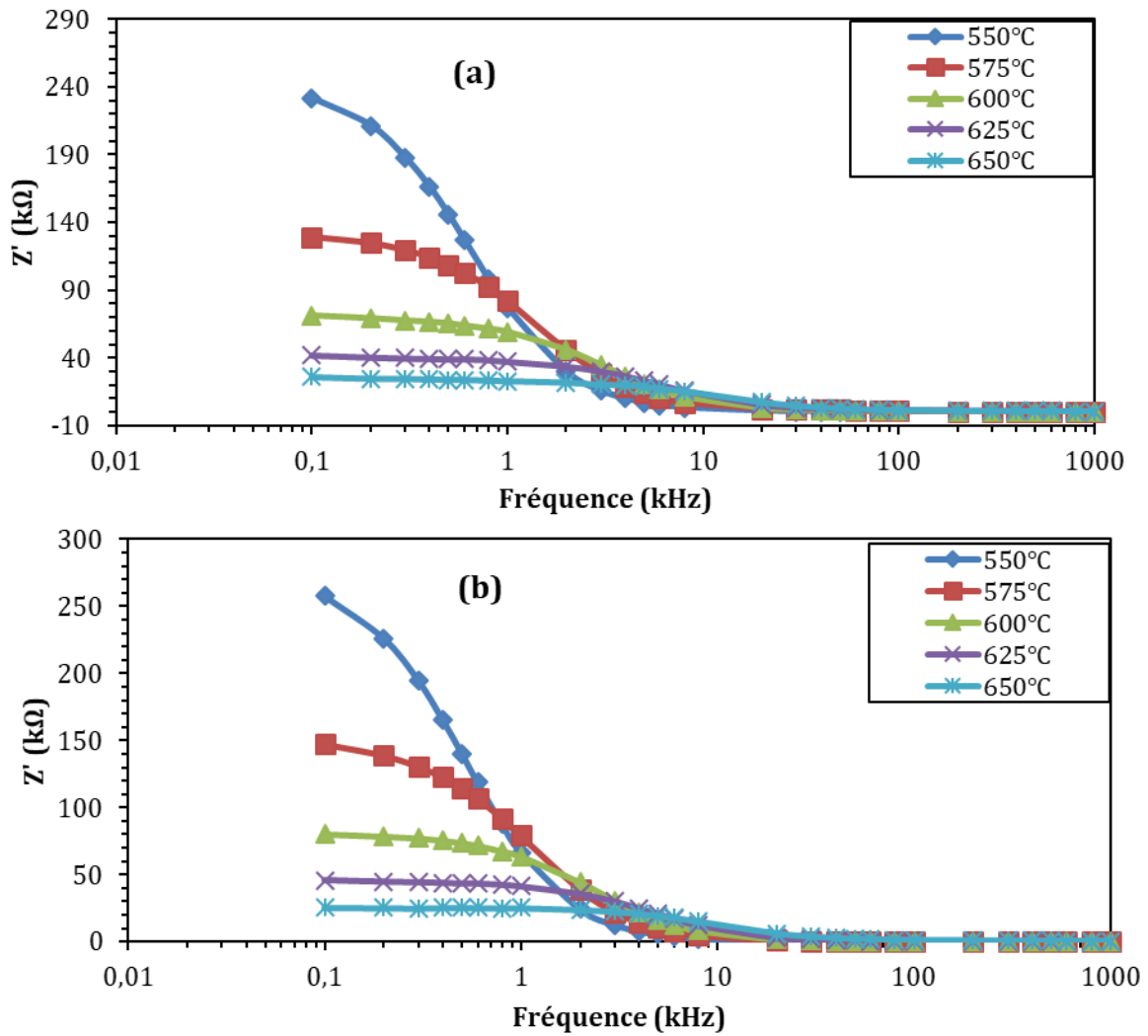


Figure IV.8 : Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence à différentes températures ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

La figure IV.9 illustre la variation de la partie imaginaire, Z'' , en fonction de la fréquence et de la température. Lorsque la température augmente, les pics deviennent de plus en plus aplatis, ce qui indique que la relaxation est plus forte à des températures plus élevées. On peut également voir que les courbes présentent des pics larges et de faible intensité avec une forme asymétrique. L'élargissement des pics indiquent des relaxations multiples et des déviations du comportement de Debye [9].

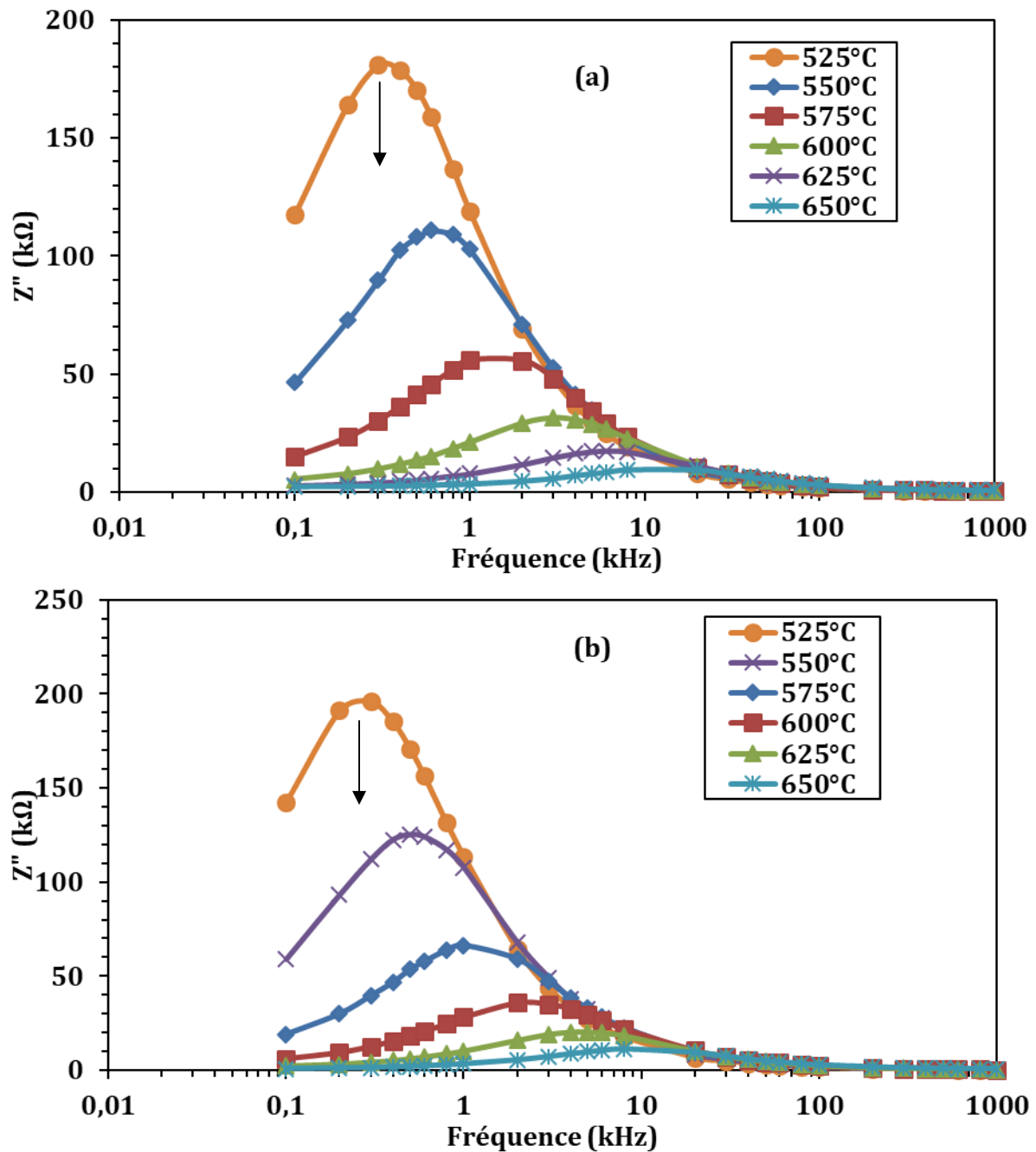


Figure IV.9 : Variation de la partie imaginaire (Z'') de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

Dans le but d'étudier le spectre d'impédance correspondant à différents effets tels que les joints de grains, les grains (en vrac ou propriétés intrinsèques du matériau) et la contribution des électrodes, une analyse Cole-Cole [10] a été réalisée.

La figure IV.10 présente des courbes de Cole-Cole (un tracé entre les parties imaginaire (Z'') et réelle (Z') de l'impédance) à différentes températures. Lors des mesures à température

ambiante, aucune formation de demi-cercle n'a lieu. Avec l'augmentation de la température, le comportement de Z'' par rapport à Z' se transforme en demi-cercles, ce qui indique l'augmentation de la conductivité des matériaux. La présence d'un seul arc semi-circulaire passant par l'origine dans toute la région de fréquence pour toutes les températures pour les compositions NBT-06BT(a) et NBT-06BT(p) indique que le mécanisme de relaxation dans le matériau peut être seulement à l'effet de grain. Il est donc approprié d'ajuster le tracé-Z à un seul circuit parallèle $R_g C_g$ en raison du fait que les pics de réponse des joints de grains ne sont pas présents. L'expression pour Z^* est donnée par :

$$Z^* = R_g (1 + i\omega R_g C_g)$$

Où R_g et C_g représentent respectivement la résistance et la capacité du grain. Malheureusement, l'équation précédente ne peut pas être utilisée pour décrire très bien les données expérimentales en raison de la nature déformée des arcs semi-circulaires. De plus, pour une relaxation de type Debye, on s'attend à des tracés semi-circulaires avec le centre situé sur l'axe Z' , alors que pour une relaxation de type non Debye, les tracés d'Argand sont en forme d'arcs de demi-cercle dont les extrémités sur l'axe réel et le centre se trouve en dessous de cet axe. L'impédance complexe dans un tel cas peut être décrite comme [11] :

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = R / (1 + i\omega/\omega)^{1-\alpha}$$

Où α représente la valeur de l'écart de la réponse électrique par rapport à une condition idéale et cela peut être déterminé à partir de l'emplacement du centre des demi-cercles. De plus, on sait que lorsque α s'approche de zéro, c'est-à-dire $\{(1 - \alpha) = 1\}$, l'équation ($Z^*(\omega)$) donne lieu au formalisme classique de Debye. On peut voir sur les tracés d'impédance que les données ne sont pas représentées par des demi-cercles complets mais plutôt par des demi-cercles enfoncés, c'est-à-dire que le centre des demi-cercles se trouve légèrement en dessous de l'axe des abscisses (Z') ($\alpha > 0$), et augmente avec l'augmentation de la température suggérant que la relaxation diélectrique n'est pas de type Debye dans les deux compositions.

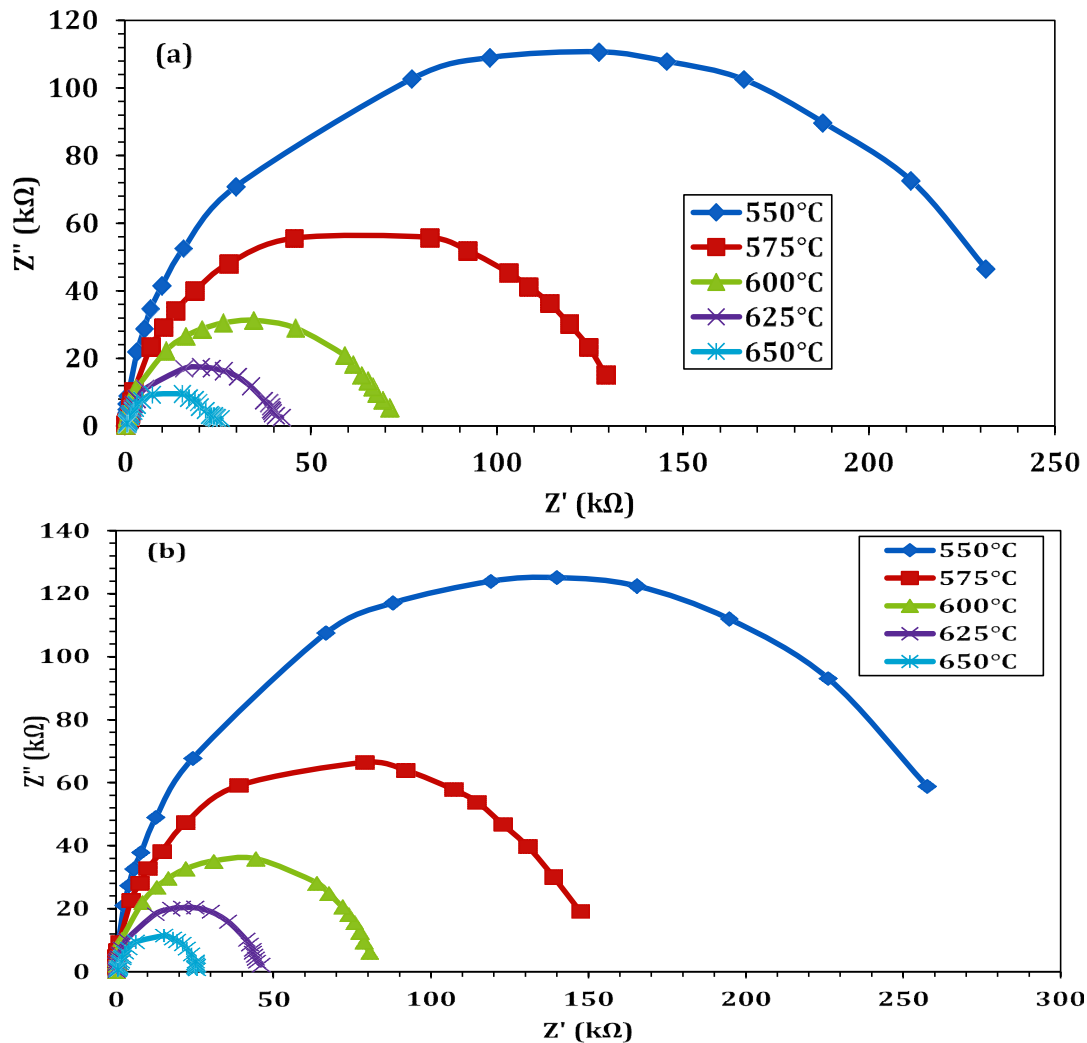


Figure IV.10 : Courbes d'impédance complexe (Z'' vs. Z') à différentes températures ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

a) Module électrique

L'étude du module diélectrique complexe est un outil important pour étudier le processus de transport électrique et pour distinguer les processus microscopiques responsables de la relaxation diélectrique localisée [12]. Cette méthode donne des informations sur la nature des échantillons polycristallins (homogènes ou inhomogènes) et décrit également la relaxation électrique des solides ioniques comme une propriété microscopique de ces matériaux [13]. L'analyse de la relaxation électrique dans ce système est effectuée à l'aide du module diélectrique M^* tel que formulé par Macdonald et al. [14].

Les parties réelles et imaginaires M' et M'' du module électrique complexe peuvent être calculées à partir de ces relations : $M' = \omega C_0 Z'$ et $M'' = \omega C_0 Z''$

Où C_0 est la capacité géométrique de la cellule vide ($C_0 = \epsilon_0 A/t$, où ϵ_0 est la permittivité à vide, A est la surface de l'électrode et t est l'épaisseur de l'échantillon).

La partie imaginaire du module électrique complexe M'' est étudiée en fonction de la fréquence à différentes températures. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV.11.

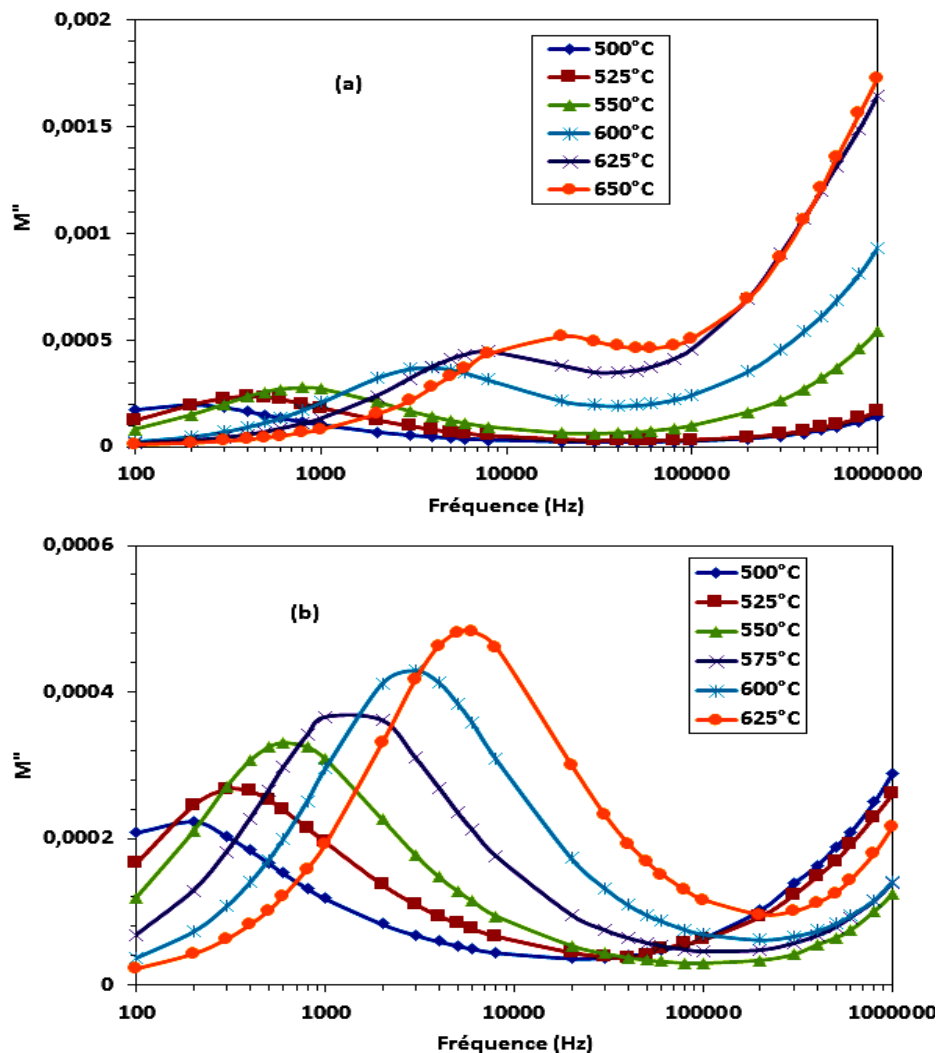


Figure IV.11 : Variation de la partie imaginaire du module (M'') en fonction de la fréquence ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

Les courbes de module montrent un déplacement notable du pic de module vers les hautes fréquences ainsi qu'un élargissement des pics avec la variation de la température. Ce comportement indique une corrélation entre les mouvements des charges ioniques mobiles, tandis que l'asymétrie de l'élargissement du pic montre l'étalement des temps de relaxation avec différentes constantes de temps [9, 10]. La région de fréquence située sous le maximum du pic détermine la plage dans laquelle les porteurs de charge sont mobiles sur de longues

distances. Aux basses fréquences, la valeur de M'' a tendance à être très faible, affirmant que les effets d'électrode ont une contribution négligeable et pour cette raison, ils peuvent être ignorés lorsque les données sont analysées en termes de formalisme de module.

La figure IV.12 présente le spectre du module complexe (M'' vs. M'). Les tracés du plan du module montrent également un arc semi-circulaire unique à différentes températures, ce qui confirme également l'effet du grain sur les propriétés électriques des compositions étudiées.

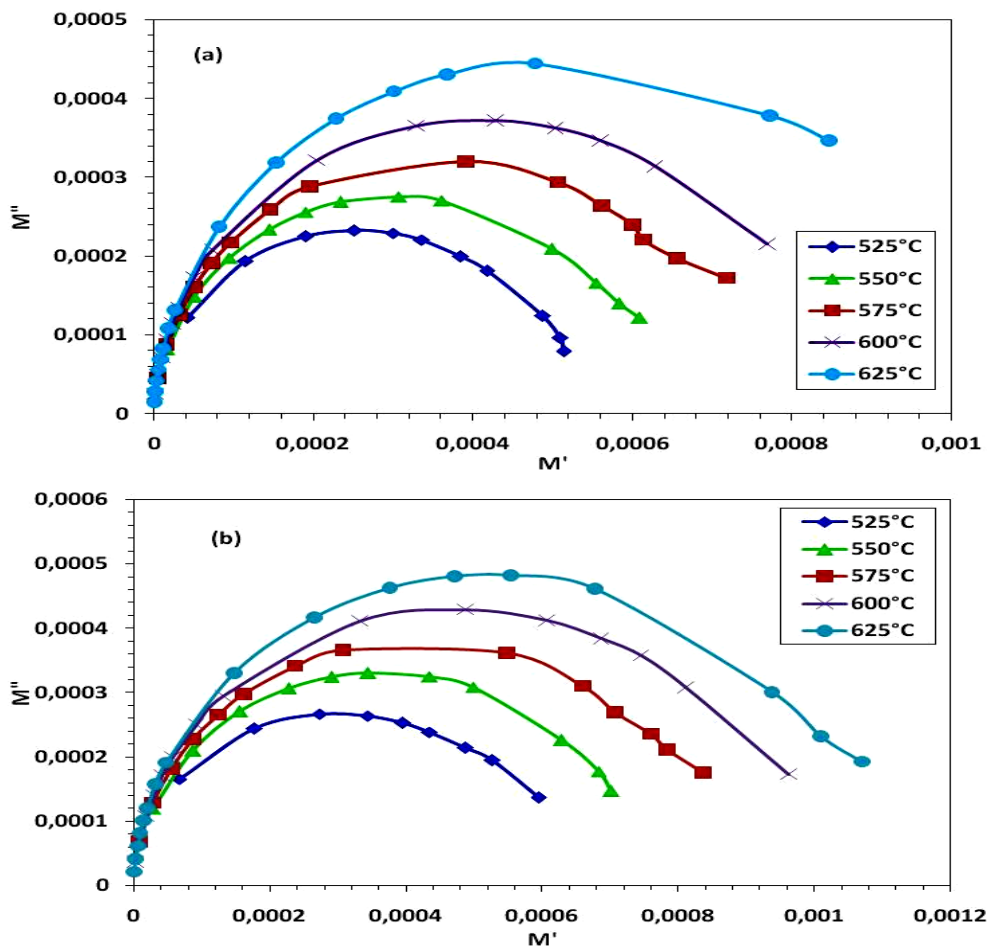


Figure IV.12 : Spectre du module complexe (M'' vs. M') ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

b) La conductivité

La conductivité « ac » a été obtenue conformément à l'équation théorique « $\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \omega \tan \delta$ », où $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12}$ F/m, et $\omega = 2\pi f$. La figure IV.13 présente le tracé de la conductivité « ac » en fonction de la fréquence à différentes températures.

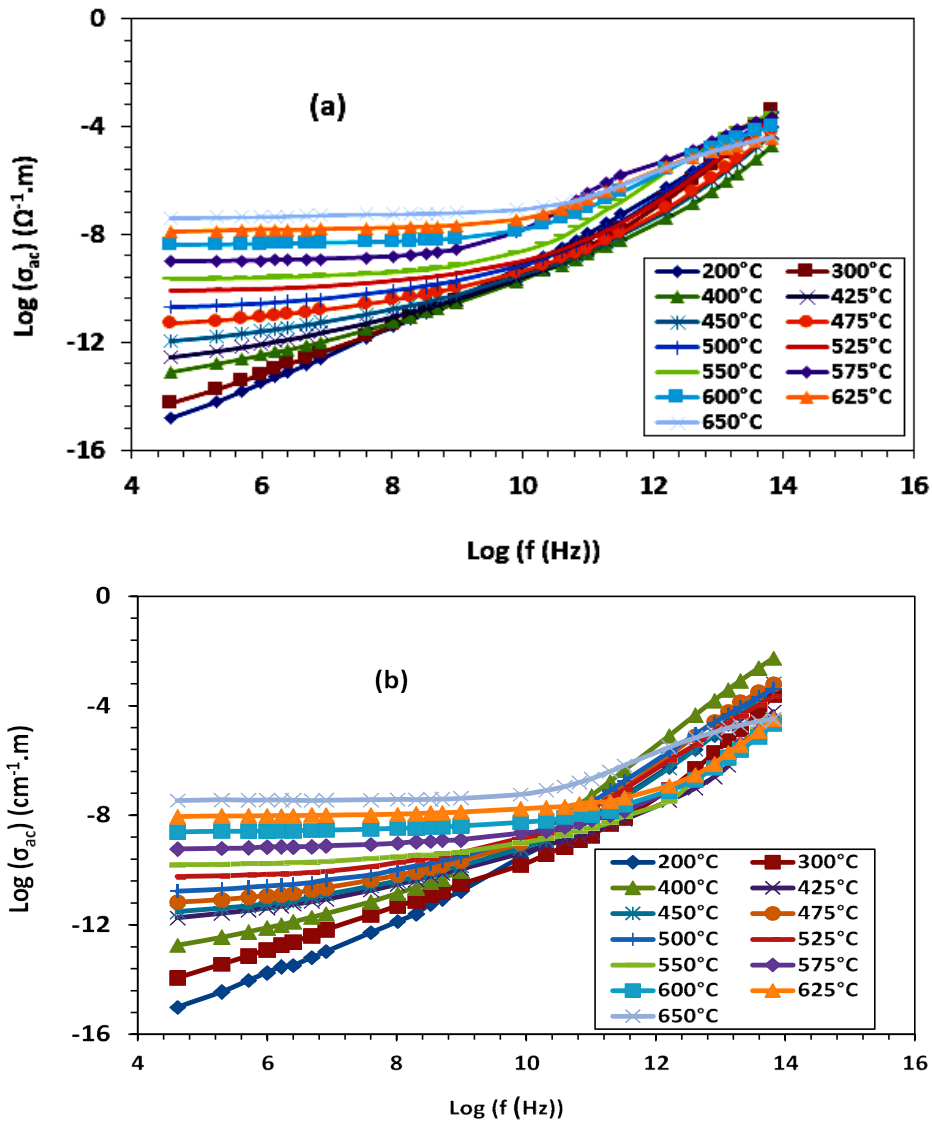


Figure IV.13 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures, ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

Dans les deux cas de composition, la variation de la conductivité alternative en fonction de la fréquence du matériau à température ambiante présente des phénomènes de dispersion à basse et haute fréquence. Cette variation obéit à l'équation de la loi de Jonscher [15] donnée par :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n$$

Où n est l'exposant de fréquence dans la plage de $0 < n < 1$. « A » et « n » sont des quantités thermiquement activées ; par conséquent, la conduction électrique est un processus thermiquement activé.

Nous remarquons que toutes les courbes présentent une plage plate aux basses fréquences, suivies d'une augmentation rapide, puis d'une légère augmentation aux hautes fréquences. Selon Li et Schwartz [16], la conductivité plate dans la gamme des basses fréquences est liée à la relaxation par saut ; quand la fréquence est basse, le champ électrique ne peut pas perturber le mécanisme de conduction par saut. Les valeurs plates représentent la conductivité continue résultant des joints de grains.

L'origine de la dépendance de la conductivité en fonction de la fréquence réside dans les phénomènes de relaxation dus aux porteurs de charge mobiles. Lorsqu'un porteur de charge mobile saute vers un nouveau site à partir de sa position initiale, il reste dans un état de déplacement entre deux minima d'énergie potentielle, qui inclut les contributions d'autres défauts mobiles. Après un temps suffisamment long, le défaut peut se relaxer jusqu'à ce que les deux minima d'énergie potentielle du réseau coïncident avec le site du réseau.

La conductivité dans les pérovskites peut être décrite comme une diffusion ordonnée de lacunes d'oxygène [17]. Conformément à la discussion ci-dessus, la légère augmentation de la conductivité en courant continu à basse fréquence observée dans le NBT-06BT(p) (Figure IV.13) peut être attribuée au nombre élevé de lacunes d'oxygène dans cette composition, et les phénomènes de transport impliquant des lacunes d'oxygène sont augmentés.

Le temps de relaxation (τ) du phénomène électrique se produisant dans le matériau à différentes températures est déterminé en utilisant la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

Où f_{max} est la fréquence de relaxation (la valeur de la fréquence à Z''_{max} ou M''_{max}).

L'énergie d'activation (E_a) a été déterminée à partir des deux pentes différentes du graphe en utilisant l'expression d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

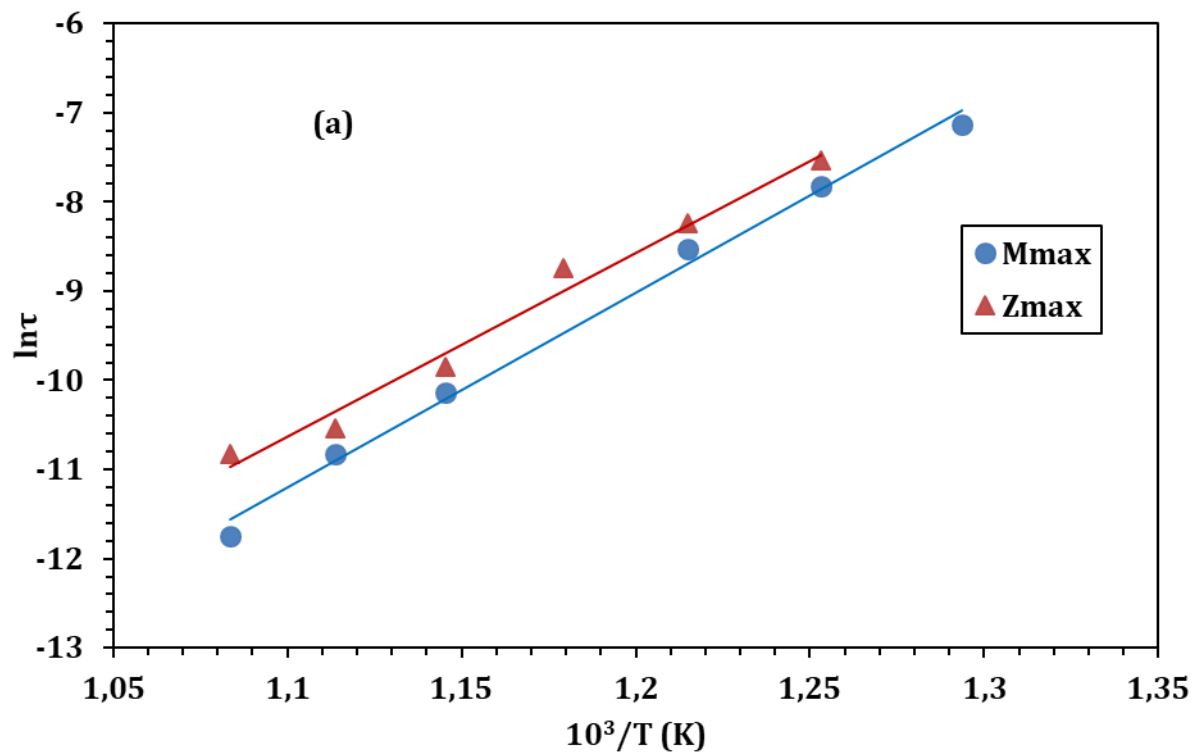
Où τ_0 est le facteur pré-exponentiel, k est la constante de Boltzmann, et T est la température absolue. Les logarithmes des temps de relaxation τ dérivés des fonctions Z'' par rapport à la

fréquence et M'' par rapport à la fréquence, en fonction de la température réciproque $1/T$; sont présentés à la figure IV.14. Les données sont décrites par l'expression d'Arrhenius :

$$\tau_Z = \tau_{0Z} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_B T}\right)$$

$$\tau_M = \tau_{0M} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_B T}\right)$$

Où E_{a1} et E_{a2} sont les énergies d'activation pour la relaxation de la conduction dérivée des fonctions Z'' en fonction de la fréquence et M'' en fonction de la fréquence, où $\tau_{0Z''}$ et $\tau_{0M''}$ sont le facteur pré-exponentiel ou les constantes de temps de relaxation caractéristiques, respectivement.



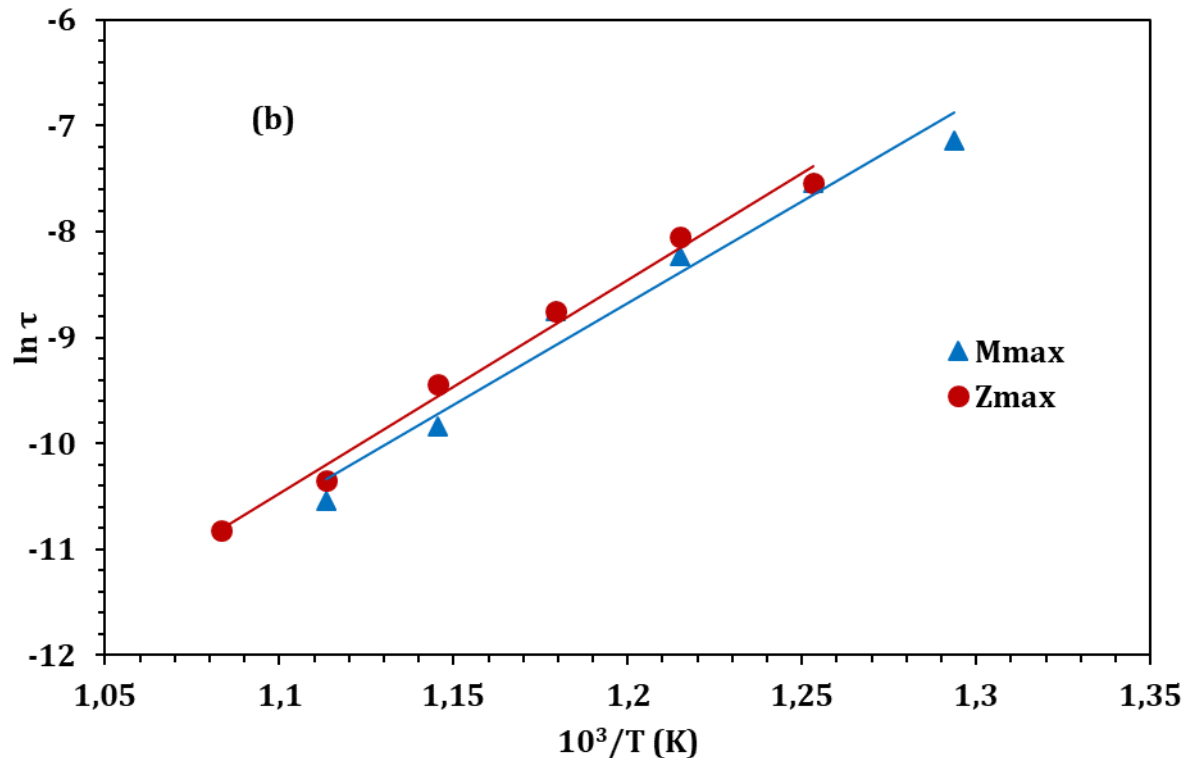


Figure IV.32 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation, $\ln(\tau_{Z'})$ et $\ln(\tau_{M'})$, en fonction de la température réciproque, ((a) sous air ; (b) lit de poudre).

Une valeur proche pour E_{a1} et E_{a2} est observée pour toutes les compositions étudiées. Les énergies d'activation calculées à partir des pentes sont respectivement de 1,71 et 1,659 eV pour NBT-06BT(p), et de 1,737 et 1,877 pour NBT-06BT(a). Cette valeur de E_a est approximativement la même que l'énergie requise pour le mouvement des lacunes d'oxygène. Cela confirme que la conductivité observée est due aux mouvements des lacunes d'oxygène dans le matériau. En général, la formation de lacunes d'oxygène peut être due à trois états de charge différents : l'état neutre (V_x^0), qui est capable de capturer deux électrons et qui est neutre dans le réseau, l'état simplement ionisé (V_0) et l'état doublement ionisé V_0 , qui ne piège aucun électron et qui est doublement positif, peuvent être activés thermiquement, améliorant ainsi le processus de conduction. Les lacunes d'oxygène à double charge V_0 sont considérées comme la charge la plus mobile dans la pérovskite et jouent un rôle important dans la conduction. En outre, cette conduction peut être attribuée à l'inhomogénéité chimique, probablement due à la différence dans l'environnement ionique de Ba^{2+} et Bi^{3+} [18, 19].

La faible diminution de l'énergie d'activation pour les échantillons suggère une augmentation de la concentration des porteurs de charge mobiles [4]. Le NBT-06BT(p) présente un grand

nombre de défauts Schottky (lacune d'oxygène) en plus des lacunes d'ions. Ceci qui explique l'énergie d'activation plus élevée obtenue dans le NBT-06BT(p) que dans le NBT-06BT(a).

IV.5. CONCLUSION

La céramique de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \% \text{Sm}_2\text{O}_3$ a été élaborée par voie solide. L'analyse aux rayons X confirme la cristallisation de ces céramiques dans la structure pérovskite et l'existence de la phase morphotrope.

Les propriétés diélectriques et piézoélectriques optimales ont été trouvées pour la céramique NBT-06BT(p) (permittivité relative ($\epsilon_r > 1800$), pertes diélectriques faibles ($\text{tg}\delta < 5.10^{-3}$) et la constante piézoélectrique (d_{33}) est de 112 (pC/N) et un bon comportement de polarisation a été observé pour cette céramique, avec une polarisation rémanente P_r de 28.6 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et un champ coercitif E_c de 3.26 (kV/cm).

Les paramètres électriques tels que la partie réelle de l'impédance (Z'), la partie imaginaire de l'impédance (Z'') et la conductivité ac/dc ont été étudiés en fonction de la fréquence et de la température par spectroscopie d'impédance. Les graphiques de Nyquist montrent l'effet de grain. Il révèle également que la résistance du grain diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique le comportement NTCR de l'échantillon comme celui d'un semi-conducteur. Le processus de relaxation électrique se produisant dans le matériau s'est avéré dépendant de la température. L'analyse du module a établi la possibilité d'un mécanisme de saut pour les processus de transport électrique dans le système. Le spectre de conductivité ac des électro-céramiques NBT-06BT(p) et NBT-06BT(a) obéit à la loi de puissance universelle de Jonscher.

Les tracés du diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation de Z'' et M'' obéissent à la loi d'Arrhenius, où les énergies d'activation calculées à partir des pentes sont respectivement de 1,71 et 1,659 eV pour NBT-06BT(p), et de 1,737 et 1,877 pour NBT-06BT(a).

Références bibliographiques

- [1] R. Zuo, C. Ye, X. Fang, J. Li. "Tantalum doped 0.94 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06 BaTiO₃ piezoelectric ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 28.4 (2008): 871-877.
- [2] T. Chen, T. Zhang, G. Wang, J. Zhou, J. Zhang, Y. Liu. "Effect of CuO on the microstructure and electrical properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ piezoceramics." *Journal of Materials Science* 47.11 (2012): 4612-4619.
- [3] H. Sun, Y. Zhang, X. Liu, Y. Liu, W. Chen. "Effects of CuO additive on structure and electrical properties of low-temperature sintered Ba_{0.98}Ca_{0.02}Zr_{0.2}Ti_{0.98}O₃ lead-free ceramics." *Ceramics International* 41.1 (2015): 555-565.
- [4] F. Kröger. "The Chemistry of Imperfect Crystals. North-Holland, Amsterdam." (1964).
- [5] L. E. Cross. "Relaxor ferroelectrics." *Ferroelectrics* 76.1 (1987): 241-267.
- [6] K. Uchino, S. Nomura. "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals." *Ferroelectrics* 44.1 (1982): 55-61.
- [7] Q. Li, J. Wang, L. Ma, H. Fan, Z. Li. "Large electrocaloric effect in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ferroelectric ceramics by La₂O₃ addition." *Materials Research Bulletin* 74 (2016): 57-61.
- [8] Y.M. Li, R. H. Liao, X. P. Jiang, Y.P. Zhang. "Impedance spectroscopy and dielectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics." *Journal of Alloys and Compounds* 484.1-2 (2009): 961-965.
- [9] K. Kumari, K. Prasad, R. N. P. Choudhary. "Impedance spectroscopy of (Na_{0.5}Bi_{0.5})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ lead-free ceramic." *Journal of alloys and compounds* 453.1-2 (2008): 325-331.
- [10] K. S. Cole, R. H. Cole. "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics." *The Journal of chemical physics* 9.4 (1941): 341-351.
- [11] J. Liu, C. G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy. "Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds A Cu₃ Ti₄ O₁₂ (A= Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3})." *Journal of applied Physics* 98.9 (2005): 093703.

- [12] B. S. Prakash, K. B. R. Varma. "Effect of sintering conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: A comparative study." *Physica B: Condensed Matter* 382.1-2 (2006): 312-319.
- [13] M. Kaiser. "Electrical conductivity and complex electric modulus of titanium doped nickel–zinc ferrites." *Physica B: Condensed Matter* 407.4 (2012): 606-613.
- [14] J. R. Macdonald. "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems." *Wiley-Interscience, John Wiley and Sons*, (1987): 1-346.
- [15] A. K. Jonscher. "The universal dielectric response." *nature* 267.5613 (1977): 673-679.
- [16] W. Li, R. W. Schwartz. "ac conductivity relaxation processes in $\text{Ca Cu}_3 \text{Ti}_4 \text{O}_{12}$ ceramics: Grain boundary and domain boundary effects." *Applied physics letters* 89.24 (2006): 242906.
- [17] C. R. A. Catlow, A. L. Laskar, S. Chandra. "Superionic solids and solid electrolytes." (1989).
- [18] J. Zhu, X. B. Chen, J. H. He, J. C. Shen. "Investigations on Raman and X-ray photoemission scattering patterns of vanadium-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics." *Physics Letters A* 362.5-6 (2007): 471-475.
- [19] A. Z. Simões, C. S. Riccardi, L. S. Cavalcante, E. Longo, J. A. Varela, B. Mizaikoff. "Impact of oxygen atmosphere on piezoelectric properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films." *Acta materialia* 55.14 (2007): 4707-4712.

Partie III

Etude des céramiques élaborées par voie semi-solide

CHAPITRE V :

Effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques

Dans ce chapitre, nous avons d'abord décrit la méthode de synthèse de la poudre NBT-06BT par voie semi-solide, choisie comme seconde méthode de synthèse dans ce travail de thèse. Ensuite nous avons caractérisé les poudres obtenues de point de vue structurale et microstructurale. En dernier nous avons élaboré les céramiques à partir de ces poudres et nous avons étudié l'influence de la température de frittage sur la microstructure et sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ces céramiques.

V.1. SYNTHÈSE DE LA POUDRE $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ (NBT-06BT) PAR VOIE SEMI-SOLIDE

La poudre de la composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ est synthétisée par voie semi-solide [1]. Les précurseurs utilisés sont : des nitrates de baryum, de sodium et de bismuth, l'oxyde de titane (TiO_2) et l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$) comme agent de gélification. Les caractéristiques de ces précurseurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau V.1: Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Le nom du précurseur	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fabriquant
Nitrate de baryum	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,34	99	RIEDEL-DE-HAENAG
Nitrate de sodium	NaNO_3	84,99	99	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Nitrate de bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485,07	99	RIEDEL-DE-HAENAG
L'oxyde de titane	TiO_2	79,89	99	RIEDEL-DE-HAENAG
L'acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$	210	99,5	SIGMA-ALDRICH

Les sels des nitrates sont pesés avec précision selon les proportions stœchiométriques souhaitées, trois solutions sont préparées à partir de ces sels :

- La solution (A) est obtenue par dissolution de nitrate de sodium dans l'eau distillée.
- La solution (B) est obtenue par dissolution de nitrate de bismuth dans l'eau distillée.
- La solution (C) est obtenue par dissolution de nitrate de baryum dans l'eau distillée.

On mélange les trois solutions précédentes (la solution (A), la solution (B) et la solution (C)), puis on ajoute l'oxyde de titane. Le mélange obtenu est laissé sous agitation magnétique pendant quelques minutes avant d'ajouter l'acide citrique. Le mélange obtenu est chauffé entre 70-80°C pendant deux heures sous agitation magnétique pour éliminer l'eau. Après deux heures, on obtient une solution blanche visqueuse sous forme de gel.

La solution obtenue est séchée à 100°C pendant 24 heures dans l'étuve pour obtenir un xérogel de couleur marron, ce dernier est broyé à l'aide d'un mortier en agate. La poudre obtenue est calcinée à 850°C/2h selon le cycle thermique de calcination donné en figure III.1.

Les différentes étapes de synthèse de la poudre sont schématisées dans l'organigramme illustré sur la figure V.1.

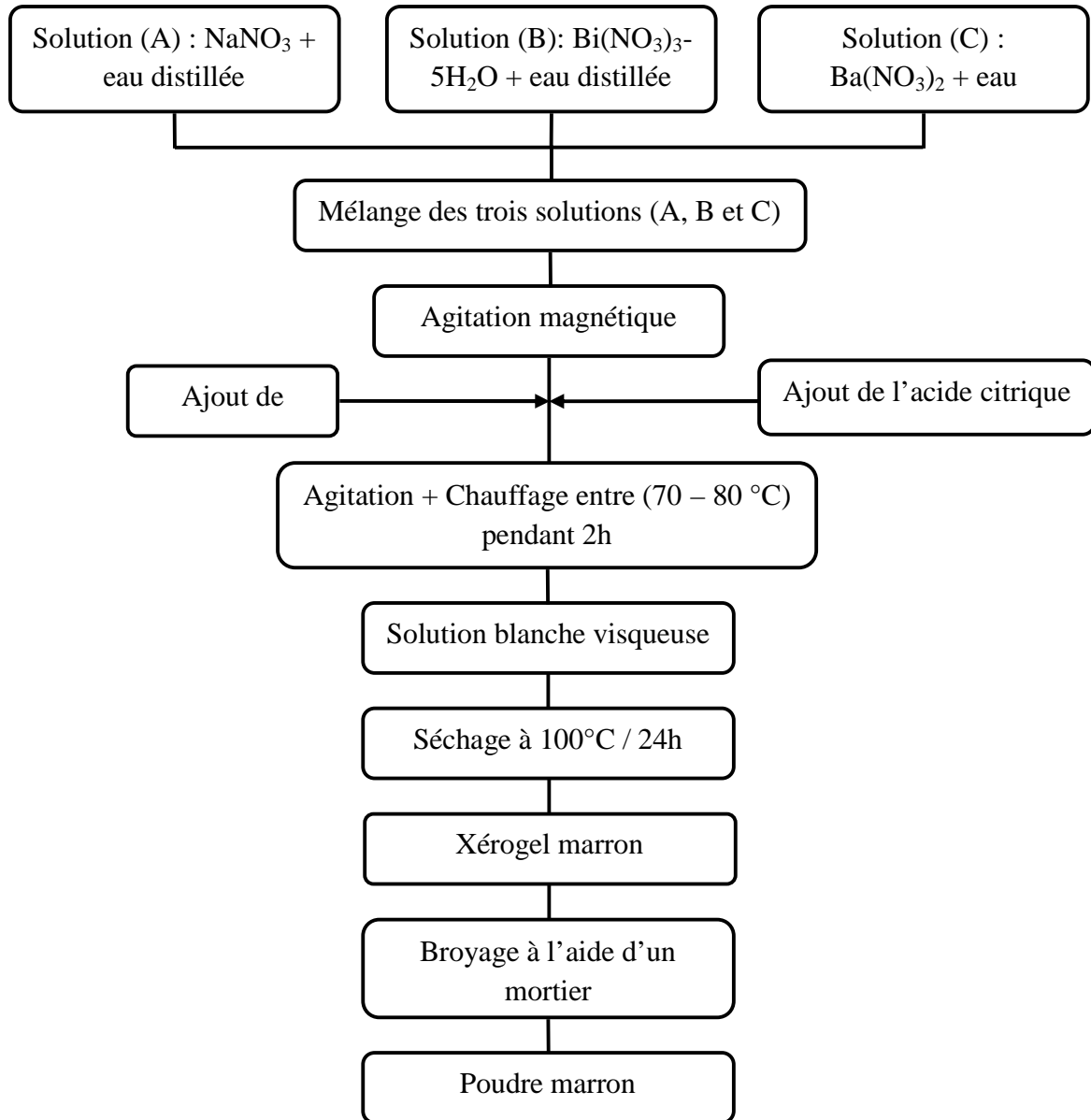


Figure V.1 : Organigramme de synthèse de la poudre NBT-06BT par voie semi-solide.

V.2. CARACTERISATION DE LA POUDRE SYNTHETISEE

V.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge

Le spectre IR de la poudre NBT-06BT calciné à 850 °C pendant deux heures est représenté sur la figure V.2. Le spectre infrarouge révèle la présence d'une bande vers 538 cm⁻¹ qui

correspond aux vibrations de la liaison (Ti-O) des octaèdres TiO_6 , ce qui confirme la formation de la structure pérovskite [2].

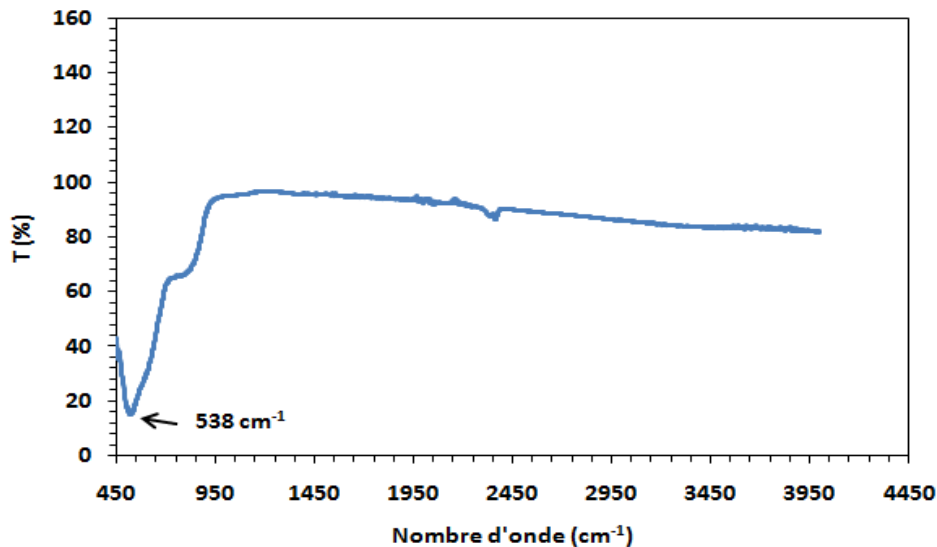


Figure V.2 : Spectre Infrarouge de la poudre NBT-06BT synthétisée par voie semi-solide et calcinée à $850^\circ\text{C}/2\text{h}$.

V.2.2 Diffraction des rayons X

Les poudres synthétisées par voie semi-solide et calcinées à 850°C pendant 2 heures sont caractérisées par diffraction des RX pour vérifier leurs puretés et leurs états de cristallisation. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure V.3.

Le diagramme DRX présente des pics caractéristiques de la phase pérovskite avec présence des pics des phases secondaires.

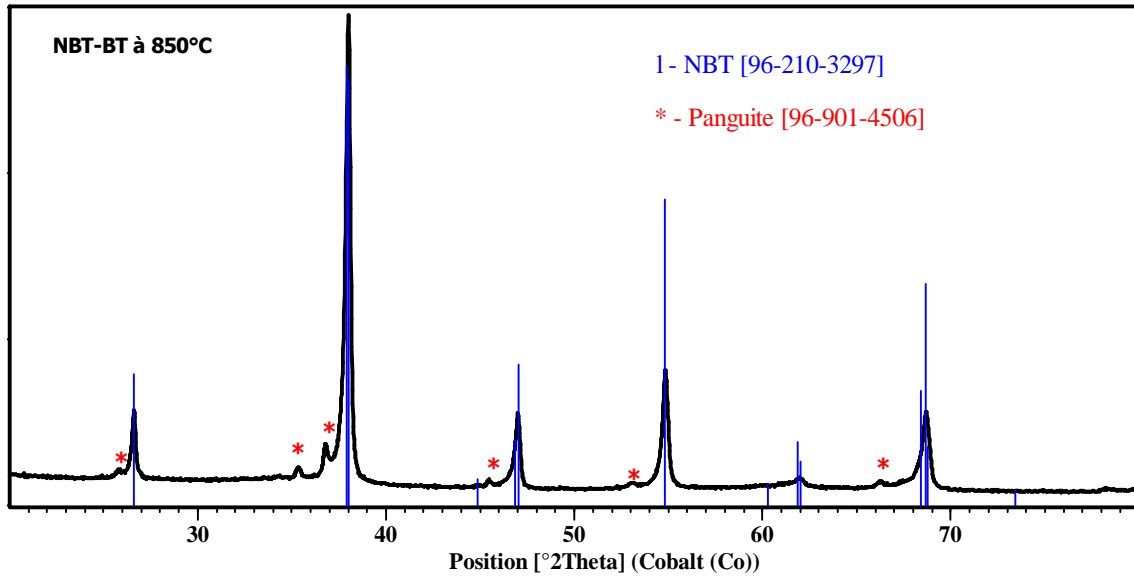


Figure V.3 : Diffractogramme des RX de la poudre NBT-06BT synthétisée par voie semi-solide et calcinée à 850°C/2h.

V.2.3. Microscopie électronique à balayage

Les figures V.4 présentent les micrographies MEB de la poudre NBT-06BT calcinée à 850°C pendant 2 heures. Les clichés montrent que la poudre NBT-06BT se présente sous forme d'amas de grains nanométriques de forme sphériques. Cette taille nanométrique facilite l'agglomération des grains sous forme d'agrégats.

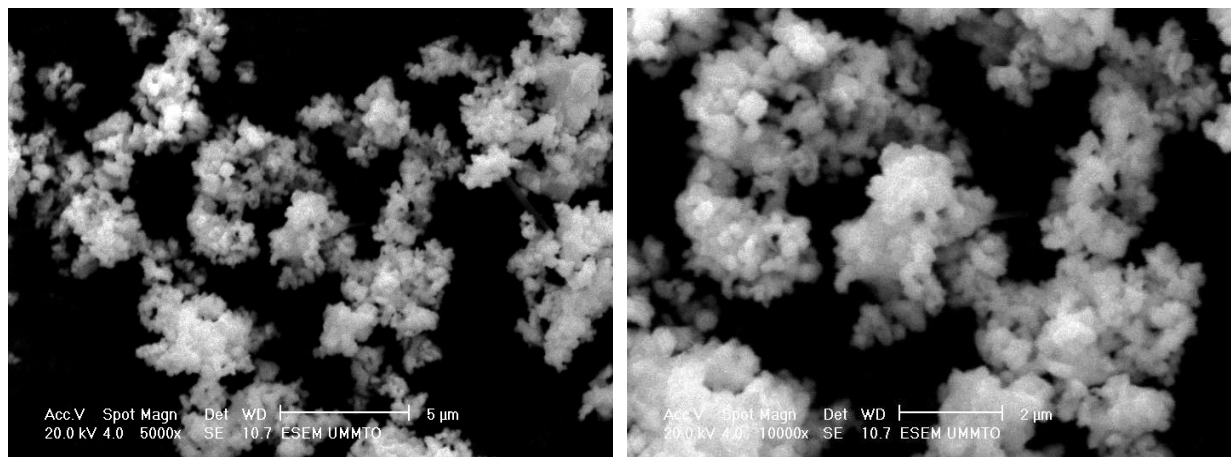


Figure V.4 : Micrographies MEB de la poudre NBT-06BT calcinée à 850°C.

V.3. ELABORATION DES CERAMIQUES

Un liant d'alcool polyvinylique à 5% en volume est ajouté à la poudre calcinée pour favoriser la tenue mécanique à cru des échantillons compactés. La pâte obtenue, est séchée dans une étuve à 100 °C puis désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindre de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uni-axial. La pression exercée correspond à l'application d'une charge de 30 KN. Les pastilles obtenues sont frittées à différentes températures de frittage (T_f) pendant deux heures avec une vitesse de montée de 5°C/mn selon le cycle thermique représenté en figure III.5.

V.4. CARACTERISATION DES CERAMIQUES

V.4.1. Diffraction des rayons X

Les céramiques obtenues après frittage à différentes températures : 1150, 1160, 1170, 1180, 1190 et 1200 °C, sont caractérisées par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure V.5. Toutes les céramiques présentent une phase pure de structure pérovskite, et aucune phase secondaire n'a été observée ce qui montre que l'atome de baryum (Ba) est bien diffusé dans la maille de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$. On constate d'après ces diagrammes que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la température de frittage, ce qui prouve une meilleure cristallisation des céramiques comparativement au diagramme de la poudre.

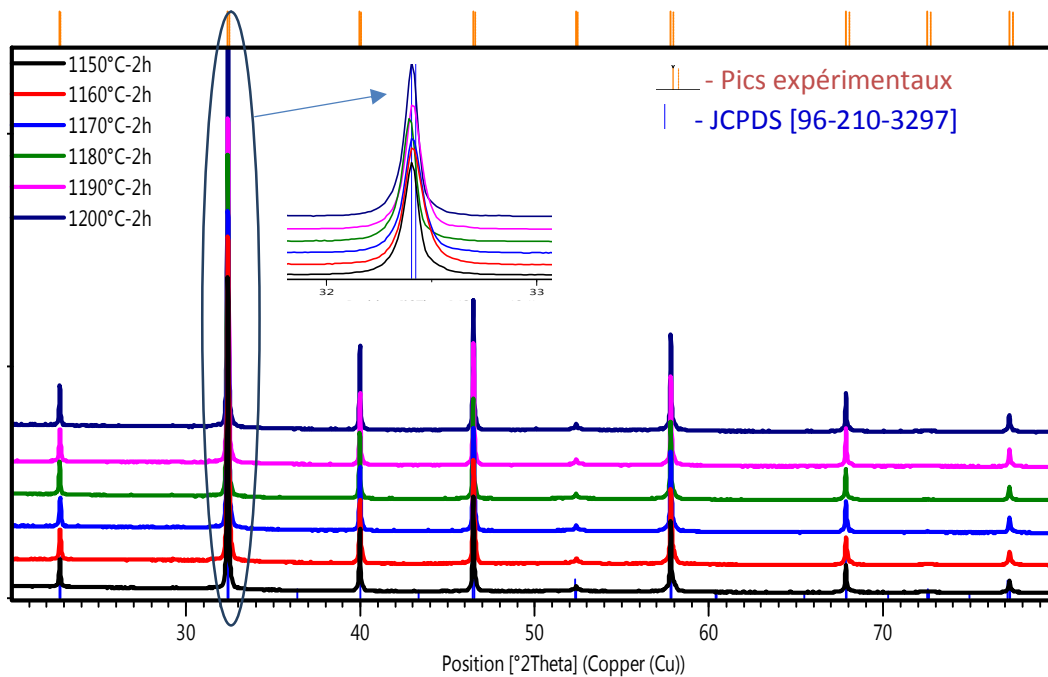


Figure V.5 : Diagramme DRX des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures.

V.4.2. Mesures de densité

La figure V.6 montre l'influence de la température de frittage sur la densité relative des céramiques. D'après la courbe, on remarque que la densité augmente avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale de 94 % pour $T_f = 1200^\circ\text{C}$.

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de l'échantillon diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. A partir de ces résultats, on peut supposer que la température optimale de frittage est 1200°C .

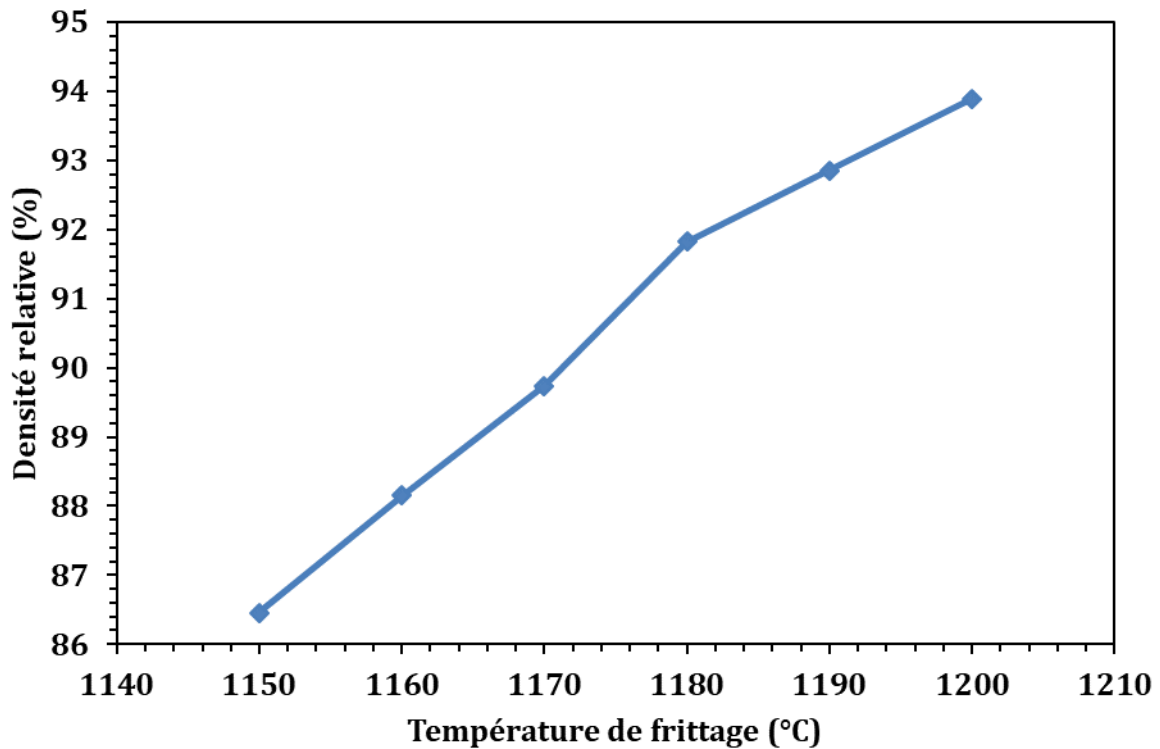


Figure V.6 : Evolution de la densité relative des céramiques en fonction de la température de frittage.

V.4.3. Microscopie électronique à balayage

La figure V.7 présente les images MEB des céramiques frittées à différentes températures. Les observations ont été réalisées après une révélation thermique (choc thermique).

Les micrographies révèlent des microstructures denses pour l'ensemble des céramiques et une distribution de grains de forme polyédrique et de taille hétérogène. Les clichés MEB montrent la présence d'une faible porosité intergranulaire dans la texture des céramiques frittées entre 1150°C et 1170°C. L'augmentation de la température de frittage à 1190 et 1200 °C diminue la porosité intergranulaire mais engendre une augmentation de la taille des grains.

Ces observations MEB sont en bon accord avec les valeurs de densité relatives obtenues par poussée d'Archimède.

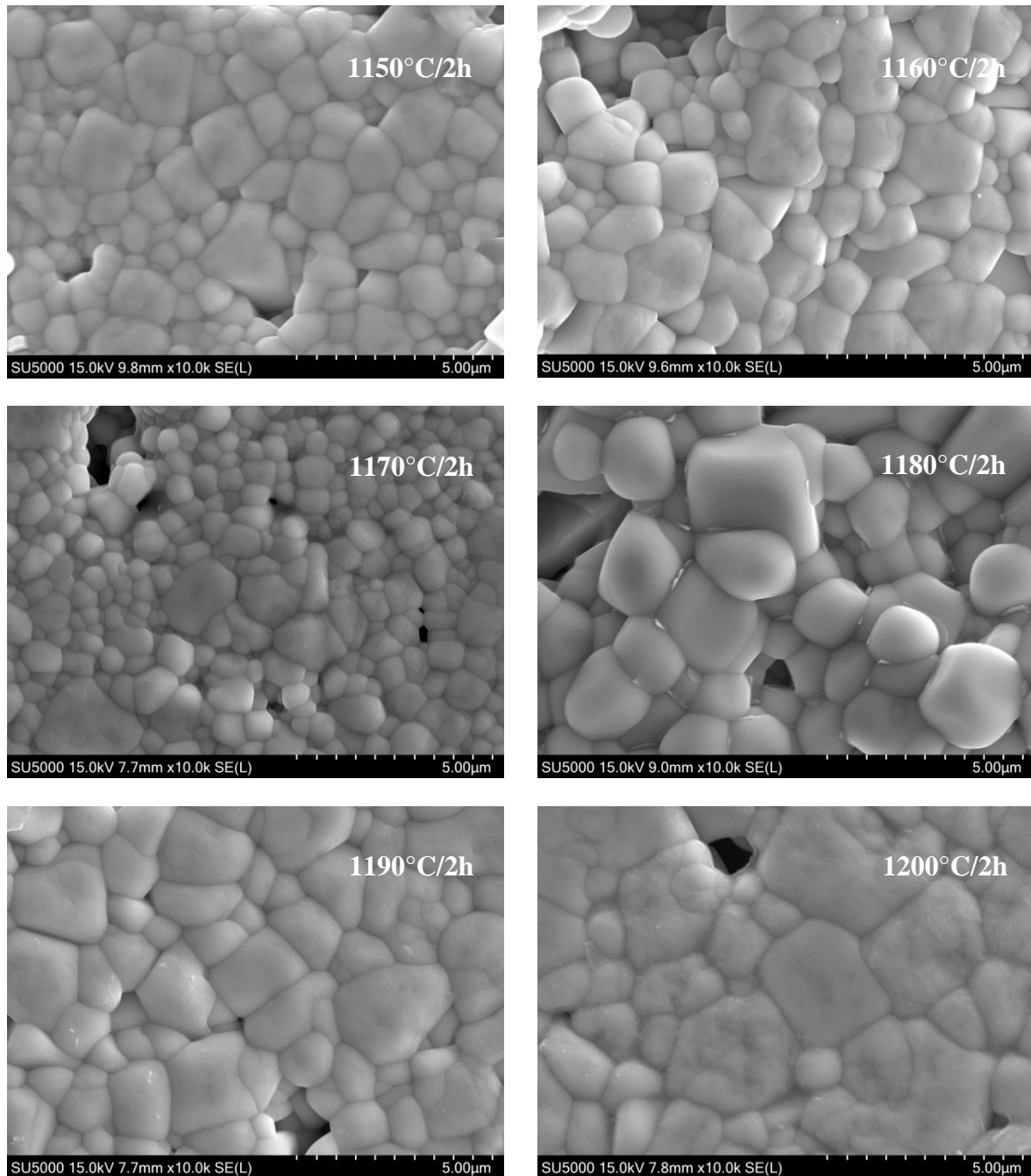


Figure V.7 : Micrographies MEB des céramiques frittées à différentes températures.

V.5. PROPRIETES DIELECTRIQUES

Les courbes de variation de la permittivité relative (ϵ_r) et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la température à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz) des céramiques, sont représentées sur la figure V.8.

Les courbes montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quel que soit la température de frittage. Deux anomalies diélectriques sont observées dans toutes les courbes, ce qui indique que tous les échantillons sont soumis à deux transitions de phases.

La température de transition entre 120-130 °C correspond à la température de dépolarisation (T_d), qui est due à la transition de phase ferroélectrique à anti-ferroélectrique [3]. La seconde transition observée à la température de Curie (T_m) entre 230-270 °C, correspond à la transition de phase anti-ferroélectrique à paraélectrique ou la permittivité (ϵ_r) atteint le maximum [3, 4].

On constate à partir des courbes que les céramiques NBT-06BT est un ferroélectrique relaxeur parce qu'elle possède un comportement typique d'un ferroélectrique relaxeur, qui est caractérisé par une dépendance de la permittivité relative avec la fréquence et par un large pic à la température de Curie (T_m) [5, 6].

En augmentant la fréquence, l'épaule devient plus petit à la température de dépolarisation (T_d) et cette dernière évolue vers des températures élevées et on observe aussi que l'augmentation de la fréquence, entraîne la diminution des valeurs de la permittivité.

On remarque que les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) diminuent quand la température est supérieure à la température de dépolarisation (T_d) et augmente quand la température est supérieure à la température de Curie, ce qui est peut-être dû à l'augmentation de la conductivité électrique.

On observe une transition de phase diffuse à la température maximale (T_m) en accord avec la nature du système NBT-BT qui est un ferroélectrique relaxeur. La transition de phase diffuse dans les ferroélectriques relaxeurs de type pérovskite complexe a été interprétée par plusieurs auteurs [7, 8]. Dans notre cas, il est considéré que ce comportement devrait être étroitement liée à la coexistence des cations complexes (Na^+ , Bi^{3+} et Ba^{2+}), qui possèdent des rayons semblables mais possèdent aussi des charges et des configurations électroniques différentes dans un site cristallographique équivalent [9-11].

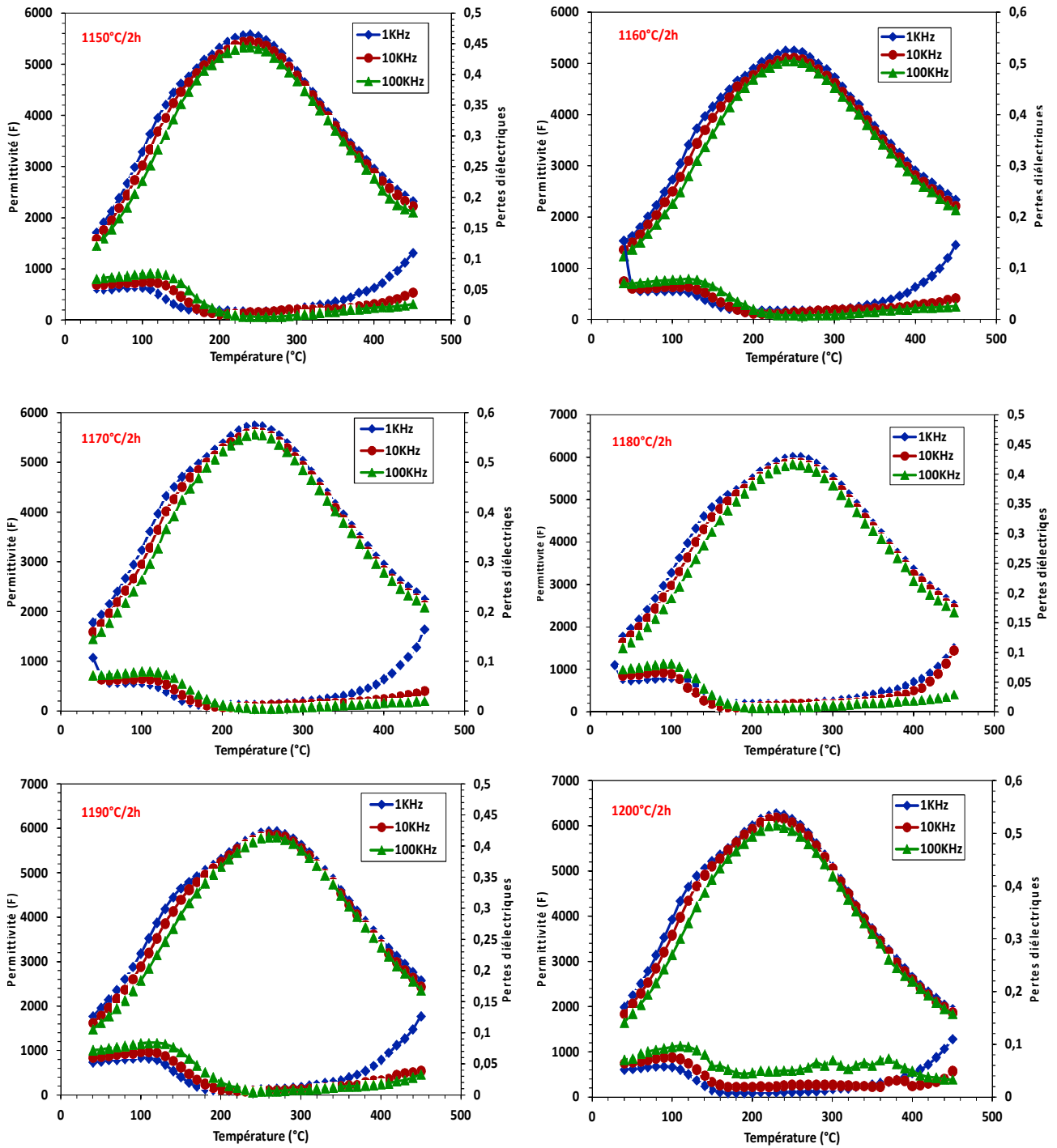


Figure V.8 : Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures.

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 [12] :

$$\left(\frac{1}{\epsilon_r}\right) - \left(\frac{1}{\epsilon_m}\right) = \frac{(T - T_m)^y}{C}$$

Avec :

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

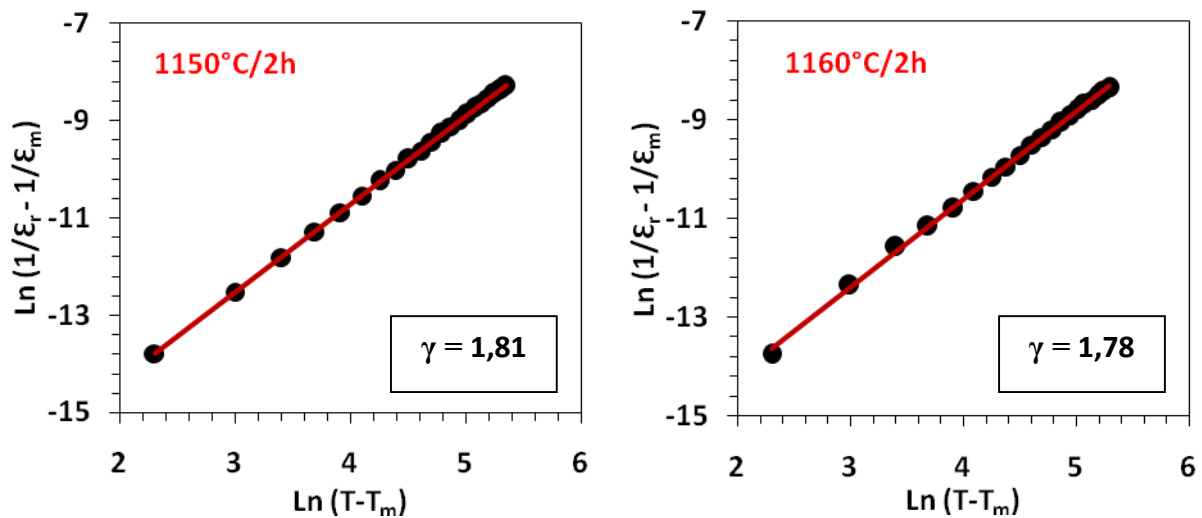
C : la constante de Curie-Weiss.

T_m : la température au maximum de la permittivité diélectrique.

$1 < \gamma < 2$	$\gamma = 1$: 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).

La figure V.9, présente l'évolution de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T - T_m)$ à 1 kHz dans le domaine de température $T > T_m$.

Une relation linéaire est obtenue pour toutes les céramiques, les pentes des courbes d'ajustements nous ont permis de calculer les valeurs de γ . Les valeurs obtenues montrent que toutes les céramiques présentent un caractère diffuse attribué à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et B [13].



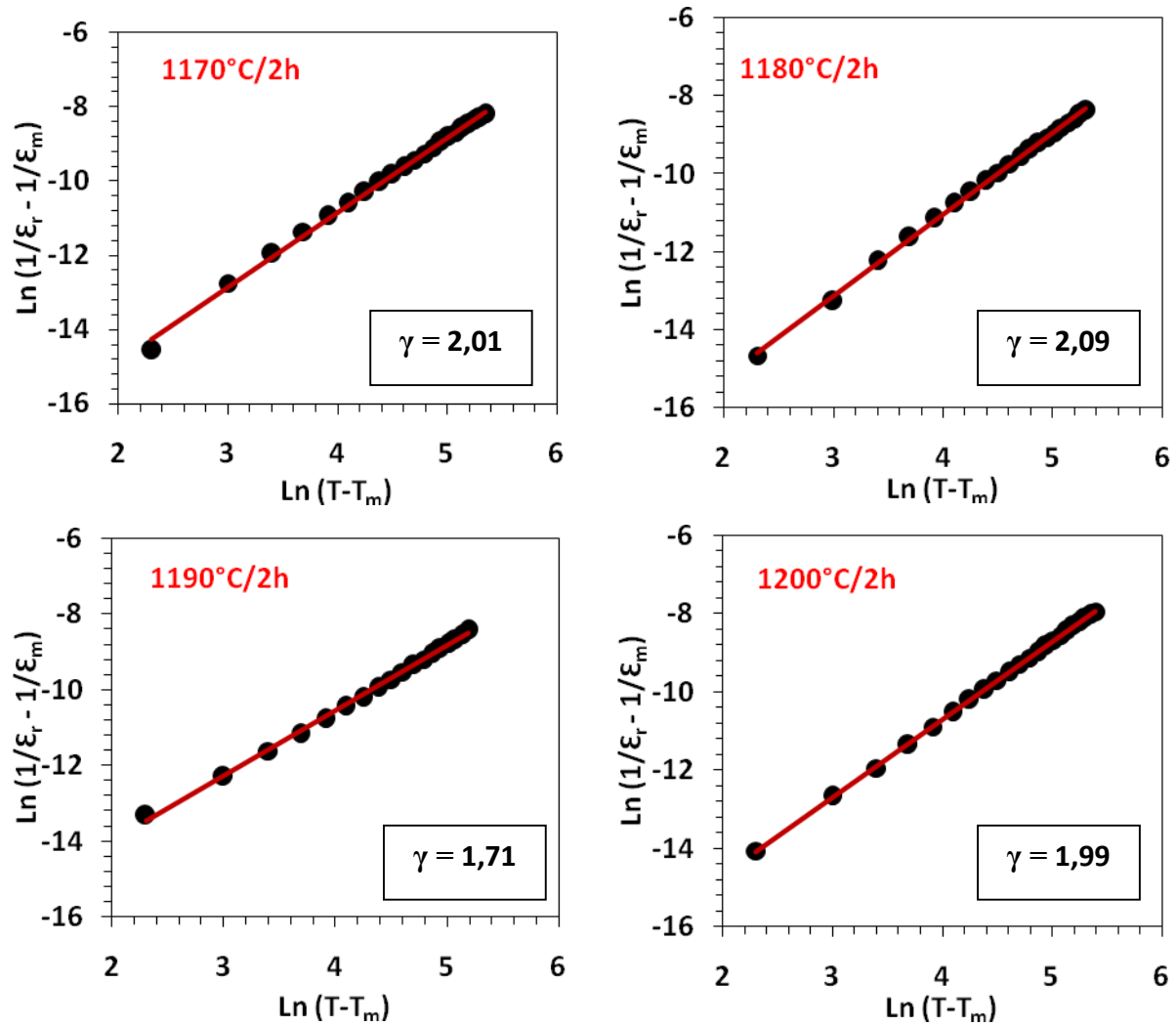


Figure V.9 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T-T_m)$ pour les céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures à 1 kHz.

V.6. PROPRIETES FERROELECTRIQUES

La figure V.10 présente les cycles d'hystérésis des céramiques NBT-06BT frittées à différentes températures. On observe des cycles saturés pour toutes les températures de frittage, ce qui confirme la nature ferroélectrique des céramiques.

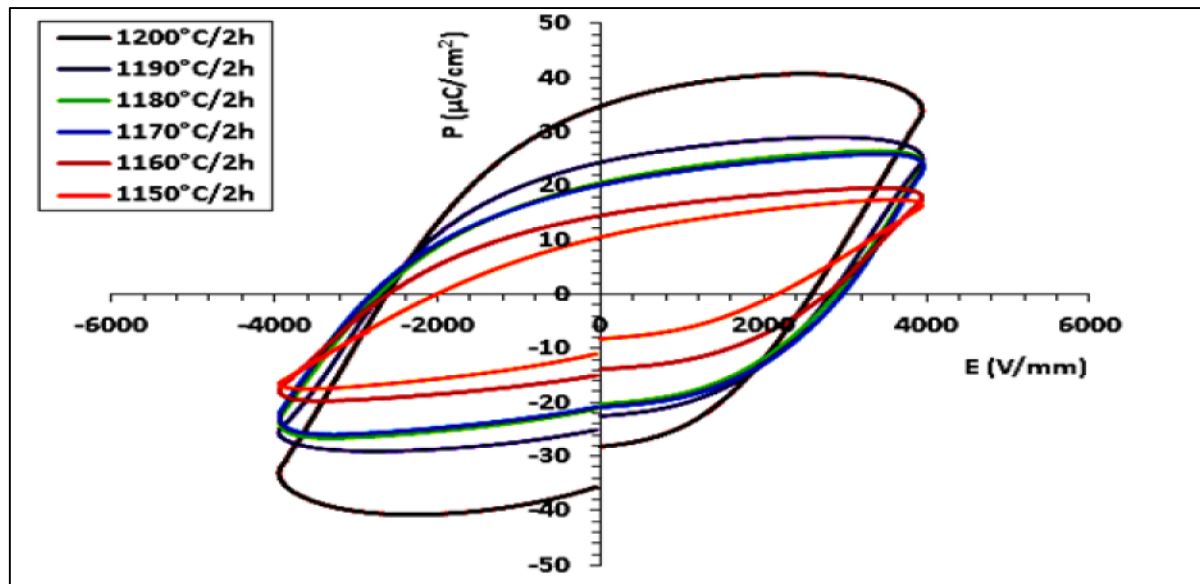


Figure V.10 : Cycles d'hystérésis des céramiques frittées à différentes températures de frittage à 4 kV.

Le tableau V.2 rassemble les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) déterminées à partir de la figure V.10 en fonction de la température de frittage.

Tableau V.2 : Variation de la polarisation rémanente et de champ coercitif en fonction de la température de frittage à 4 kV.

Température de frittage (°C)	E_c (V/mm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1150°C/2h	2032	11.22
1160°C/2h	2679	15.10
1170°C/2h	2889	20.80
1180°C/2h	2786	21.34
1190°C/2h	2743	25.12
1200°C/2h	2460	35.83

La polarisation rémanente augmente avec la température de frittage, et atteint une valeur maximale de $35.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour $T_{\text{frittage}} = 1200^\circ\text{C}$, ce qui est peut être due à l'augmentation de la taille des grains.

La céramique frittée à 1200°C montre un bon comportement de polarisation, avec une polarisation rémanente (P_r) de 35.83 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif (E_c) de 2.46 kV/mm, ce qui est dû à la bonne densification de la céramique (figure V.6).

V.7. PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES

La figure V.11, montre l'évolution de la constante piézoélectrique d_{33} des échantillons en fonction de la température de frittage. On constate que la constante piézoélectrique croît progressivement avec l'augmentation de la température de frittage, jusqu'à atteindre un maximum de $d_{33}= 149$ pC/N pour l'échantillon fritté à la température de frittage 1200°C.

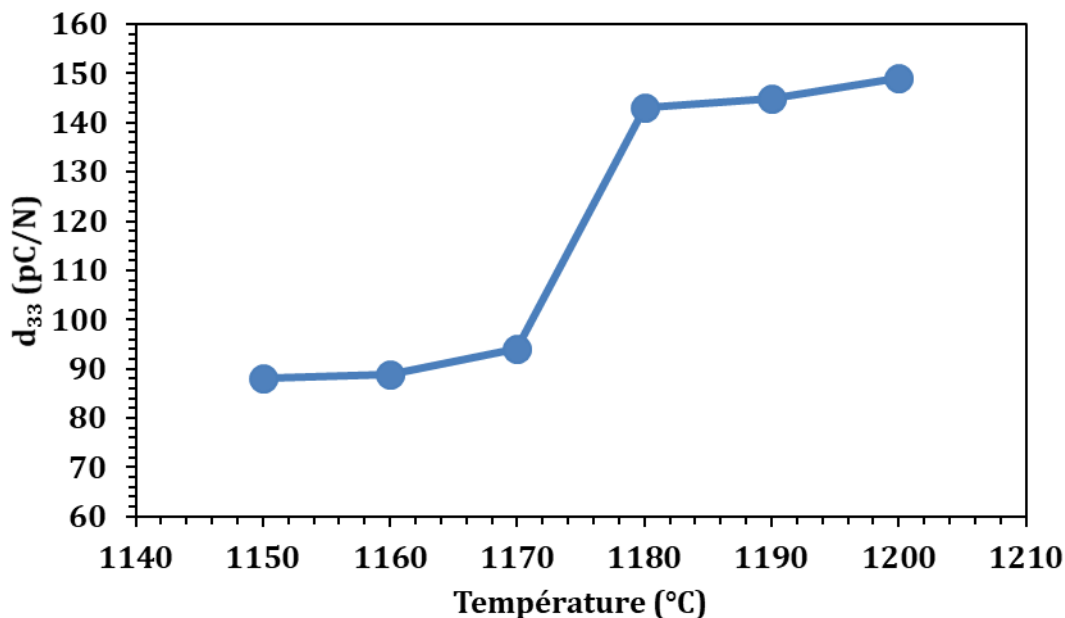


Figure V.11 : Evolution de la constante piézoélectrique (d_{33}) en fonction de la température de frittage pour les céramiques NBT-06BT.

En règle générale, une polarisation rémanente élevée (P_r) et un champ coercitif (E_c) faible sont responsables des propriétés piézoélectriques élevées. Un champ coercitif faible facilite la réorientation des domaines ferroélectriques au cours de la polarisation électrique et une polarisation rémanente élevée indique une forte ferroélectricité, ce qui améliore les propriétés piézoélectriques [14, 15].

V.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les céramiques de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ ont été élaborées par voie semi-solide. L'analyse aux rayons X confirme la cristallisation de ces céramiques dans la structure pérovskite sans aucune phase secondaire.

Les céramiques frittées à 1200°C sont plus denses par rapport à celles frittées à 1150°C, 1160°C, 1170°C, 1180°C et 1190°C. Elles présentent un taux de densification de l'ordre de 94%.

L'étude des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques en fonction de la température de frittage montre une dépendance de ces propriétés avec l'évolution de la température de frittage.

Les céramiques frittées à 1200°C/2h présentent de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r = 6269$ et $\tan(\delta) = 0,009$ à T_c), ferroélectriques ($P_r = 35.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 2.46 \text{ kV}/\text{mm}$) et piézoélectriques ($d_{33} = 149 \text{ pC}/\text{N}$).

Références bibliographiques

- [1] L. Singh, U. S. Rai, K. D. Mandal. "Dielectric, modulus and impedance spectroscopic studies of nanostructured $\text{CaCu}_{2.70}\text{Mg}_{0.30}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by modified sol-gel route." *Journal of alloys and compounds* 555 (2013): 176-183.
- [2] 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): 245-251.
- [3] T. Lowe, F. Azough, R. Freer. "Control of $0.2\text{CaTiO}_3\text{-}0.8\text{Li}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{TiO}_3$ microwave dielectric ceramics by additions of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$." *Journal of electroceramics* 16.4 (2006): 257-261.
- [4] C. Xu, D. Lin, K. W. Kwok. "Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics." *Solid state sciences* 10.7 (2008): 934-940.
- [5] M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, O. J. Nam. "Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 28.4 (2008): 843-849.
- [6] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, J. Hao. "Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Sm_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics." *Materials Chemistry and Physics* 124.2-3 (2010): 1065-1070.
- [7] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya. "Dielectric polarization and losses of some complex compounds." *Zhur. Tekh. Fiz.* 28 (1958).
- [8] L. E. Cross. Relaxor ferroelectrics." *Ferroelectrics* 76.1 (1987): 241-267.
- [9] Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim. "Effect of bismuth excess on ferroelectric and piezoelectric properties of a $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ composition near the morphotropic phase boundary." *Journal of alloys and compounds* 471.1-2 (2009): 310-316.

- [10] Q. Xu, Y. H. Huang, M. Chen, W. Chen, B. H. Kim, B. K. Ahn. "Effect of bismuth deficiency on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ceramics." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69.8 (2008): 1996-2003.
- [11] Q. Xu, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, B. K. Ahn. "Effect of Ln_2O_3 (Ln= La, Pr, Eu, Gd) addition on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ceramics." *Journal of alloys and compounds* 463.1-2 (2008): 275-281.
- [12] K. Uchino, S. Nomura. "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals." *Ferroelectrics* 44.1 (1982): 55-61.
- [13] A. R. Akbarzadeh, S. Prosandeev, E. J. Walter, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche. "Finite-temperature properties of $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ relaxors from first principles." *Physical review letters* 108.25 (2012): 257601.
- [14] X. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy. "Piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -added $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics." *Solid state communications* 125.7-8 (2003): 395-399.
- [15] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee. "Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system compositions." *Materials Letters* 59.19-20 (2005): 2437-2441.

Chapitre VI :

Capteur d'humidité : état de l'art et mesures

Ce chapitre est consacré à l'application du matériau céramique NBT-06BT élaborés par voie semi-solide comme capteur d'humidité. Dans ce chapitre, nous commençons par donner les notions de bases qui seront nécessaire pour notre étude, ensuite nous exposons les résultats obtenus.

Les exigences en matière de contrôle de l'environnement (qualité de l'air, de l'eau), de sécurité (fuite de gaz, prévention d'incendie), de diagnostics médicaux etc... ne font que s'intensifier au cours de ces dernières années, donnant une impulsion importante à la technique de détection des différentes espèces chimiques telles que les gaz et l'humidité. Ceci a abouti au développement d'un nombre important de capteurs destinés à la détection et/ou à l'analyse de la concentration d'espèces chimiques ou biochimiques, gazeuses ou liquide.

VI.1. ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS CHIMIQUES

VI.1.1. Définition

Un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique ou biologique en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant [1] (figure VI.1).

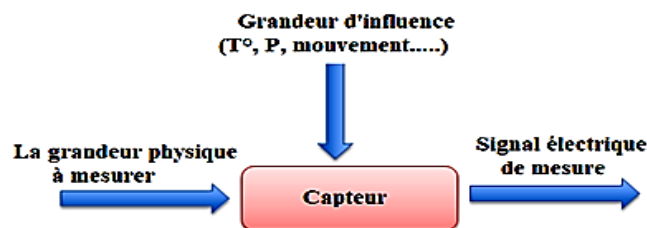


Figure VI.1 : Schéma synoptique d'un capteur.

VI.1.2. Constitution d'un capteur

La majorité des capteurs sont composés de 3 parties chacune ayant un rôle bien défini [2] (figure VI.2) :

- **Corps d'épreuve** : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Son rôle est de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.
- **Transducteur**: C'est un élément lié au corps d'épreuve traduisant ses réactions en une grandeur électrique exploitable.
- **Système de conditionnement** : Son rôle est d'amplifier et de faire un traitement sur le signal électrique.

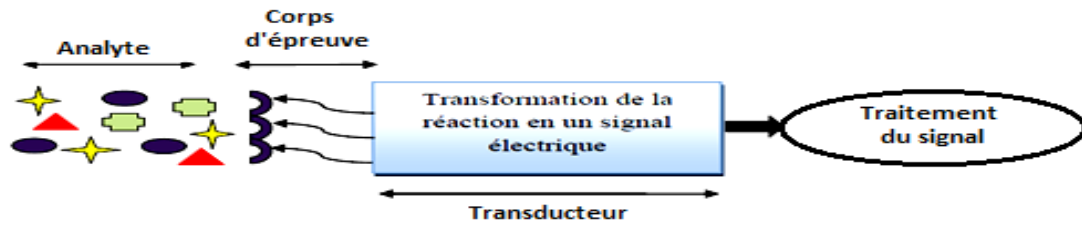


Figure VI.2 : Structure d'un capteur.

VI.1.3. Les performances des capteurs

Les principales caractéristiques des capteurs sont :

➤ Sensibilité

Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation de la

mesurande (m) et s'écrit : $\frac{\Delta S}{\Delta m}$.

Pour une concentration de gaz donnée, elle se définit par la variation relative de conductance

(ou résistance) : $\frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}}}{G_{\text{air}}}$, avec G_{gaz} , la valeur de conductance du capteur placé sous une concentration d'un gaz donnée et G_{air} , la valeur de conductance du capteur sous air.

➤ Sélectivité

Elle est définie comme le rapport de la sensibilité entre deux gaz pour des concentrations identiques. C'est donc comme l'aptitude d'un capteur à reconnaître une espèce parmi d'autres (une atmosphère contenant plusieurs gaz) et à donner un signal quantitatif non-perturbé. Actuellement, les capteurs à base d'oxydes métalliques souffrent d'un manque important de sélectivité et de nombreuses méthodes sont étudiées pour résoudre ce problème.

➤ Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Le vieillissement du capteur limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible.

➤ Reproductibilité

Elle traduit la capacité d'un capteur à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre et la fréquence de mesures. Elle comprend le temps de réponse et la sensibilité.

➤ Réversibilité

Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous serions en présence d'empoisonnement de la couche sensible.

➤ Temps de réponse et temps de recouvrement

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. Le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption. Dans le cas des capteurs de gaz, cette valeur dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures. (figure VI.3).

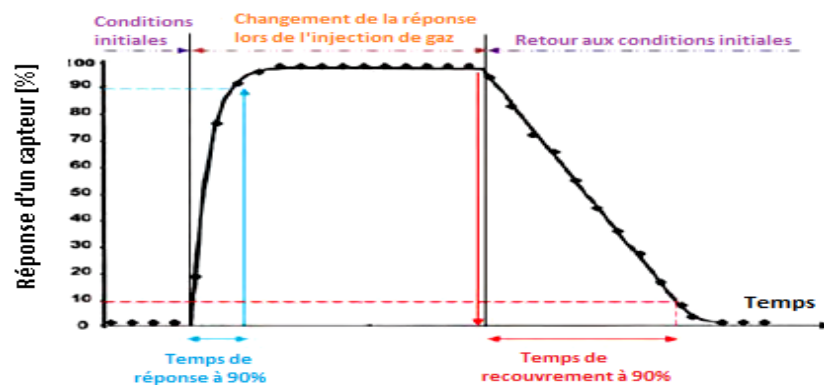


Figure VI.3 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [3].

VI.2. CAPTEUR D'HUMIDITE

L'humidité est un paramètre aussi important que la pression ou la température, elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. Elle affecte les caractéristiques électriques des matériaux et influe sur le fonctionnement des systèmes. En

raison de la distribution asymétrique des charges électriques de l'eau (vapeur d'eau), les molécules d'eau sont facilement adsorbées sous forme de couche mono ou multimoléculaire.

Différentes méthodes sont utilisées pour les mesures d'humidité, par exemple, changement des propriétés mécaniques, optiques et électriques des mélanges de vapeurs d'eau [4].

VI.2.1. Types de capteurs d'humidité

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eau, nous pouvons distinguer plusieurs types de capteurs : hygrométriques, gravimétriques, optiques, capacitifs ou résistifs ; ces derniers sont les plus utilisés [5].

➤ Les capteurs résistifs

Parmi les différents types de capteurs d'humidité développés, les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que : la sensibilité élevée, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût. Son principe est basé sur le changement d'impédance de la couche sensible (céramiques, polymères ou électrolyte) après l'adsorption de l'humidité. La figure VI.4 présente le schéma d'un capteur résistif [6].

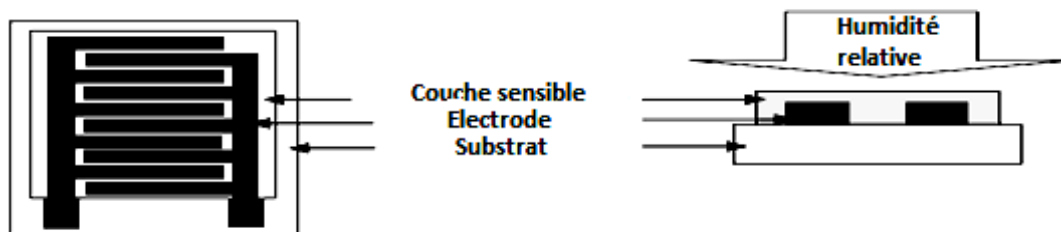


Figure VI.4 : Schéma d'un capteur d'humidité résistif.

Selon la littérature, la plus grande part des capteurs résistifs étant constituée d'une céramique comme couche sensible. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitives [7], leur résistivité est simplement donnée par la formule :

$$\rho = \frac{R_s \times S}{L}$$

Où R_s est la résistance de l'échantillon, S est la surface des électrodes, L est la distance entre deux électrodes métalliques.

➤ Capteurs capacitifs

Le principe de détection de ce type de capteurs, est basé sur la variation de la constante diélectrique d'une couche sensible exposée à un changement du taux d'humidité. La permittivité varie avec l'adsorption des molécules d'eau sur cette couche. Cette variation de la constante diélectrique ou permittivité induit une variation de la capacité qui est directement mesurable [8].

En raison de la grande valeur de la constante diélectrique de l'eau, l'humidité présente dans l'air ambiant est un interférent important pour les capteurs capacitifs. De plus, la plus part de ces capteurs sont conçus à base d'une couche sensible de polymère qui ont une faible constante diélectrique relative par rapport à celle de l'eau, ce qui provoque une forte variation de la constante diélectrique dès qu'une petite quantité d'eau est adsorbée dans le matériau. Le schéma du capteur d'humidité capacitif est présenté sur la figure VI.5.

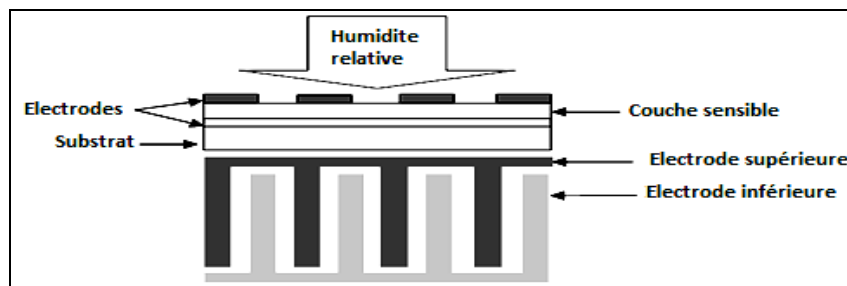


Figure VI.5 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrodes superposées [6].

VI.2.2. Principe de l'adsorption moléculaire

a) Définition de l'adsorption moléculaire

C'est le phénomène qui permet l'adhésion de molécules (adsorbat) sur une surface solide (adsorbant). Elle est soit réversible ou irréversible, exothermique et limitée par la saturation de la surface solide. Elle dépend des propriétés chimiques (acidité, et affinité pour les composés polaires) et physiques (porosité et surface spécifique) de la surface solide et de la nature de la molécule adsorbée [9].

b) Phénomènes d'adsorption

Selon l'énergie d'adsorption, les molécules peuvent s'adsorber à la surface du capteur soit par des phénomènes chimiques ou physiques.

Adsorption physique (physisorption) : Ce processus fait intervenir des forces d'origine électrostatique de type Van Der Waals, c'est un processus souvent réversible. Les molécules s'adsorbent en plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles.

Adsorption chimique (chimisorption) : Ce processus fait intervenir des interactions plus fortes. Elle s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électriques entre les espèces adsorbées et l'adsorbant. Les forces mises en jeu sont de type liaisons covalentes et ioniques [10]. La chimisorption se fait par deux mécanismes différents : avec ou sans la dissociation de la molécule chimisorbée. Les phénomènes d'adsorption (physisorption et chimisorption) sont présentés sur la figure VI.6.

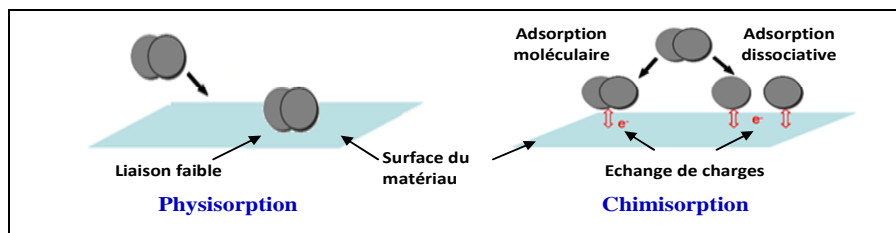


Figure VI.6 : Principe d'adsorption [10].

c) La désorption

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption (figure VI.7) ; elle aura lieu si une molécule adsorbée peut se libérer de la surface suite à un apport énergétique [10, 11]. La désorption d'une molécule physisorbée se fait par une faible énergie (la physisorption est parfaitement réversible) mais celle d'une molécule chimisorbée nécessite une énergie importante pour se libérer vue qu'elle est fortement liée à la surface. Dans certains systèmes et selon la température de fonctionnement, la chimisorption peut être irréversible (énergie de désorption non atteinte) est c'est ce qu'on appelle : l'empoisonnement de surface.

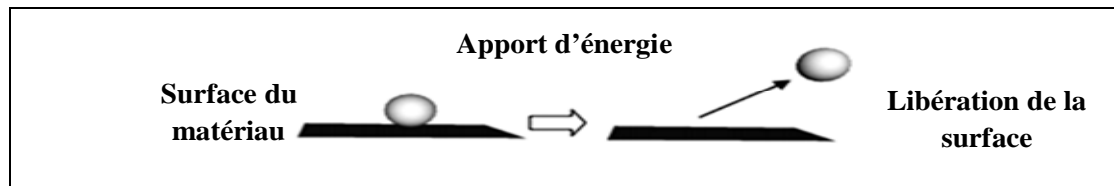


Figure VI.7 : Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface [10].

VI.2.3. Mécanisme de conduction à la surface du capteur d'humidité

La conduction ionique augmente avec l'adsorption de l'eau car l'adsorption entraîne une augmentation de la mobilité ionique et/ou des concentrations de porteurs de charges. A faible humidité, de petits ions à la surface présentent d'importantes densités locales de charges et de forts champs électrostatiques, ce qui en fait de très bons sites pour l'adsorption chimique des molécules d'eau.

Lors de l'exposition à l'humidité, des molécules d'eau fortement liées occupent les sites disponibles. Cette couche, une fois formée, n'est plus affectée par l'exposition à l'humidité mais peut être thermiquement désorbée. Les couches supérieures sont adsorbées physiquement. L'eau adsorbée de cette manière se dissocie à cause des importants champs électriques de la couche adsorbée chimiquement : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Un transport de charges se met en place entre les ions H_3O^+ , ce phénomène est connu sous le nom de réaction en chaîne de Grothuss (figure VI.8).

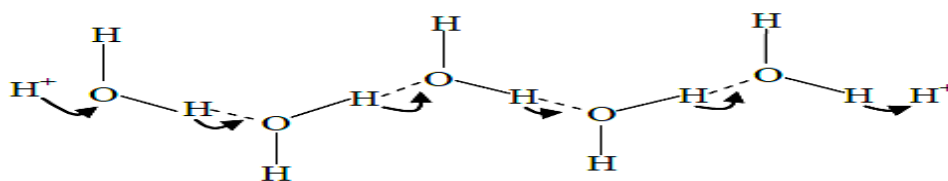


Figure VI.8 : Schéma du mécanisme de Grothuss [12].

A hauts niveaux d'humidité relative, l'eau se condense dans les pores et la conduction électrolytique prend place en plus du transport d'ion H_3O^+ dans la couche adsorbée. Les porteurs de charges augmentent avec l'humidité aux différentes étapes de l'adsorption. Alors, la résistance de la structure varie avec la quantité d'eau adsorbée.

Les différents mécanismes de transport des charges qui interviennent au cours de l'adsorption d'après W. Qu et al. [12] sont présentes dans le tableau VI.1 pour une couche de MnWO_4 .

Tableau VI.1 : Mécanisme de transport des charges en fonction de l'adsorption (ex : couche sensible de $MnWO_4$ [12]).

Etat d'adsorption	Type de conduction	Mécanisme de transport
Sans eau (sec)	Electrique	$Mn^{2+} + Mn^{3+} = Mn^{3+} + Mn^{2+}$
Adsorption chimique	Ionique	H^+ - déplacement par saut sur la surface de la céramique
Adsorption physique, 1ère couche	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_2O adjacente sur une petite surface
Adsorption physique, couches supérieures	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_2O adjacentes à l'intérieur d'un film continu d'eau
Condensation capillaire	Electrolytique	H^+ - transfert entre électrode positive et négative

VI.2.4. Le choix de la couche sensible

Les couches sensibles doivent être hydrophiles et hydrophobes au même temps, insolubles dans l'eau, capables d'adsorber les molécules d'eau sous forme de vapeur avec une désorption rapide, et doivent être chimiquement et thermiquement stables. Toutes ces propriétés permettent au capteur d'avoir une petite hystérésis et une sensibilité élevées. Ainsi ces dernières années, les chercheurs ont accentué leurs investigations dans le développement des nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs d'humidité.

D'après la littérature, les matériaux utilisés comme couches sensibles sont les céramiques et les polymères organiques [13, 14]. Nous nous intéressons dans cette étude aux capteurs d'humidité à base de céramique. Ces derniers sont fortement développés pour leur faible coût, résistance élevée à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, stabilité thermique, réponse rapide et résistance à la corrosion. Ces propriétés rendent les céramiques fortement prometteuses pour être utilisées comme sondes d'humidité.

Dans la suite de cette étude, nous avons exploité les propriétés diélectriques et électriques des céramiques NBT-06BT élaborées par voie semi-solide (voir chapitre V) dans une application comme capteur d'humidité.

Les céramiques NBT-06BT frittées à 1100°C sous air pendant deux heures, ont été caractérisées par diffraction X et microscopie à balayage puis métallisées pour former un capteur. Les résultats obtenus et les mesures d'humidités réalisées sont exposés ci-dessous.

VI.3. CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE

➤ Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X de la céramique NBT-06BT frittée à 1100°C pendant deux heures, est illustré dans la figure VI.9. Le diagramme DRX montre des pics de diffraction fin et intenses indiquant une bonne cristallisation de l'échantillon dans une structure pérovskite. Aucun pic correspondant à une phase secondaire n'a été observé, ce qui montre que l'atome de baryum (Ba) est bien diffusé dans la maille de $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5}) \text{TiO}_3$ et forme une solution solide. L'indexation du diagramme DRX a été réalisée avec le logiciel de diffraction High Score Plus et nous a permis d'indexer les pics de diffraction dans le groupe d'espace P4mm, de symétrie tétragonale (JCPDS n°96-210-2069). Les paramètres de maille obtenus sont : $a=b=5,5190 \text{ \AA}$, $c=3,9080 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$.

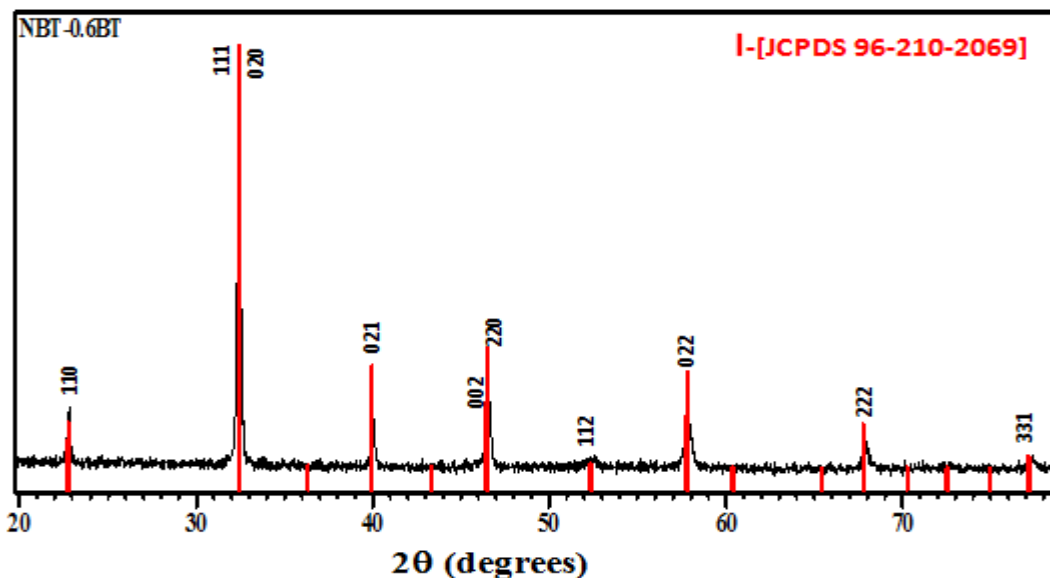


Figure VI.9 : Diagramme DRX de la céramique NBT-06BT frittée à 1100°C/2h.

➤ Microscopie électronique à balayage

La figure VI.10 présente la micrographie MEB de la pastille NBT-06BT frittée à 1100°C pendant 2 heures. L'image MEB montre des porosités intergranulaires ouvertes et une distribution de grains de forme polyédrique et de taille hétérogène ; les grains de taille

nanométrique inférieure à 500 nm entourent les plus gros grains de taille comprise entre 1 et 3 μ m. La présence de porosité est un avantage pour l'application étudiée car elle augmente la capacité d'adsorption d'eau et peut donc améliorer les propriétés de détection de l'humidité de ce matériau.

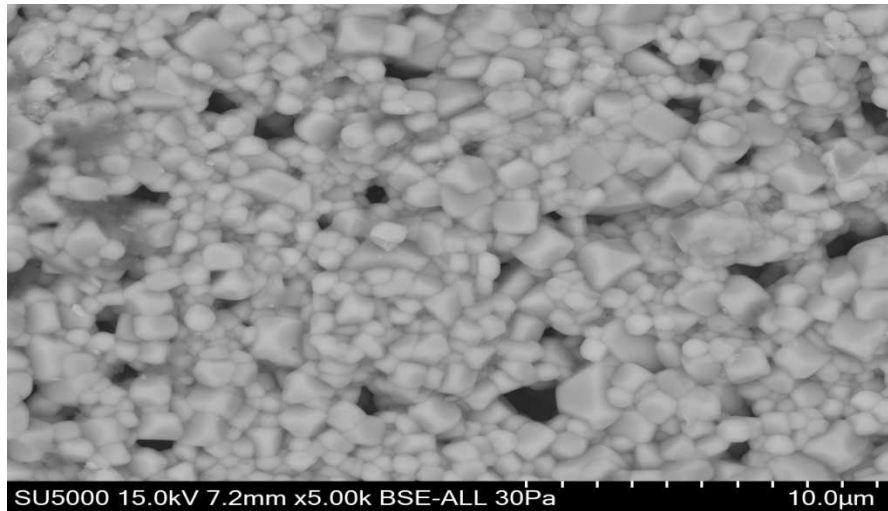


Figure VI.10 : Image MEB de la céramique NBT-06BT frittée à 1100°C/2h.

L'observation par microscopie électronique à balayage est complétée par la mesure du taux de densification par poussées d'Archimède, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Taux de densification de la céramique frittée à 1100°C/2h.

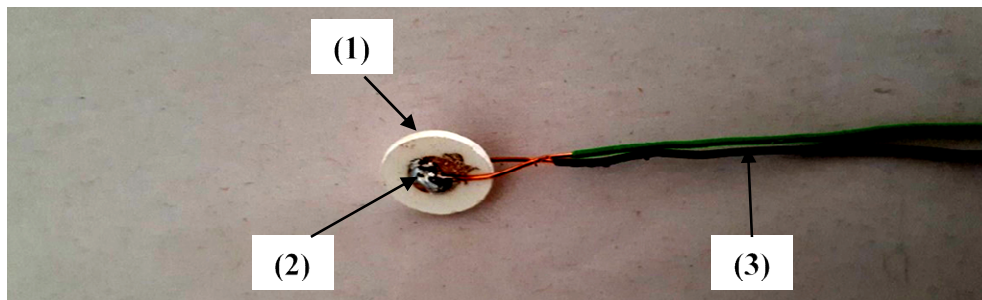
Température de frittage	Densité expérimentale (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Taux de densification (%)
1100°C/2h	5,214	5,989	87

Le taux de densification de la céramique frittée à 1100°C/2h est de 87 %. Ce résultat montre que la densification est incomplète ce qui confirme la présence de porosité dans cette céramique.

VI.4. CONCEPTION DU CAPTEUR D'HUMIDITE

A partir des céramiques frittées sous forme de disques, nous avons conçu un capteur d'humidité NBT-06BT (figure VI.11). À l'aide des scotchs troués, nous avons déposé la laque d'argent au centre des deux surfaces planes des disques de façon symétrique. Après un séchage à 80 °C pendant 30 minutes dans l'étuve, les pastilles ont été traitées à 600 °C

pendant 30 minutes pour former les électrodes d'argent. Enfin, deux fils de cuivre (Cu) sont connectés aux électrodes d'argent comme fil conducteur.



1 : Céramique NBT-06BT

2 : Electrode d'argent

3 : Fil de cuivre

Figure VI.11 : Capteur d'humidité NBT-06BT.

Les propriétés de détection de l'humidité du capteur NBT-06BT conçu, sont mesurées par un impédance-mètre (HP 4284A) à la température ambiante. La tension appliquée est de 1 V et la fréquence varie de 100 Hz à 1 MHz. Les différents niveaux d'humidité relative sont produits à l'aide des solutions salines saturées placées dans des bouteilles hermétiques pendant 12 heures pour s'assurer que l'air à l'intérieur atteint l'état d'équilibre.

Le tableau VI.3 suivant regroupe les différentes solutions salines utilisées avec le taux d'humidité correspondant.

Tableau VI.3 : Les solutions salines saturées et les taux d'humidité correspondants.

Solution saline	KOH	CH ₃ COOK	MgCl ₂	MgNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaCl	KCl	KNO ₃
Taux d'humidité (%)	15	23	34	46	52	72	80	90

Le capteur NBT-06BT est placé dans les bouteilles contenant les solutions salines de taux d'humidité différents (RH%). Les bouteilles sont connectées à un impédance-mètre qui nous permet de prélever les valeurs de la capacité (C) et de l'impédance (Z) en fonction du taux d'humidité. Le taux d'humidité des bouteilles est mesuré à l'aide d'un thermo-hygromètre. Le schéma de la procédure de mesure est présenté sur la figure VI.12.

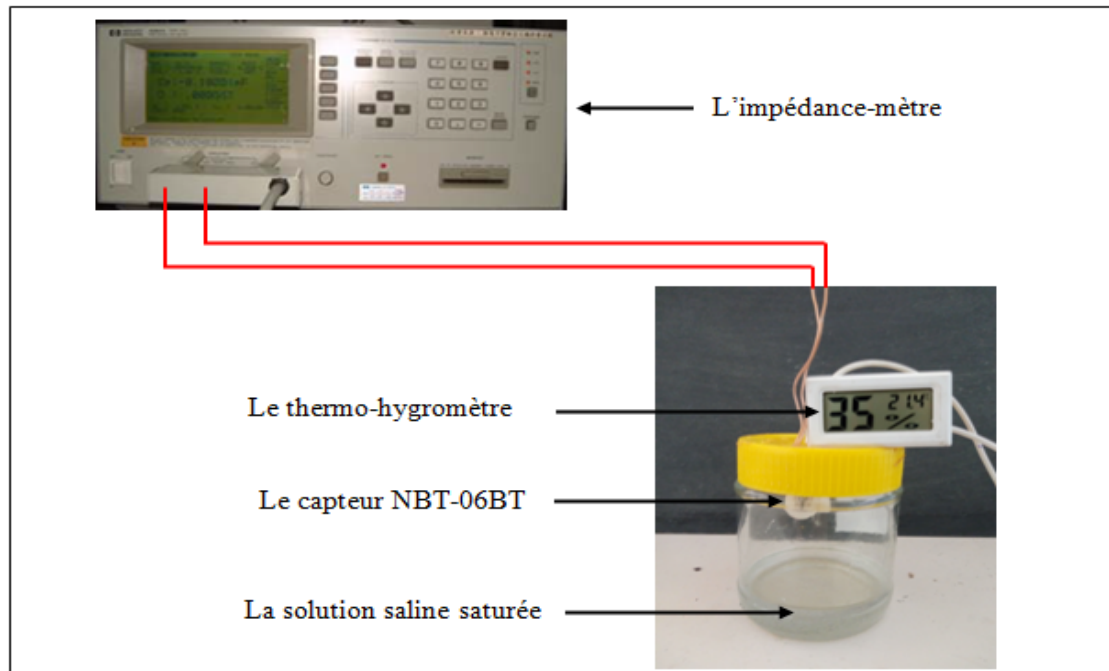


Figure VI.12 : Schéma de détection de l'humidité.

VI.5. ETUDE DES PROPRIETES DE DETECTION DE L'HUMIDITE

VI.5.1. Variation de la capacité en fonction de l'humidité et de la fréquence

Les variations de la capacité du composant conçu ont été étudiées en fonction des différents taux d'humidité relative à différentes fréquences. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI.13. D'après la figure, on remarque que la capacité augmente avec l'augmentation de l'humidité relative à basse fréquence, tandis qu'à haute fréquence, les valeurs de la capacité sont faibles et presque indépendante de l'humidité relative.

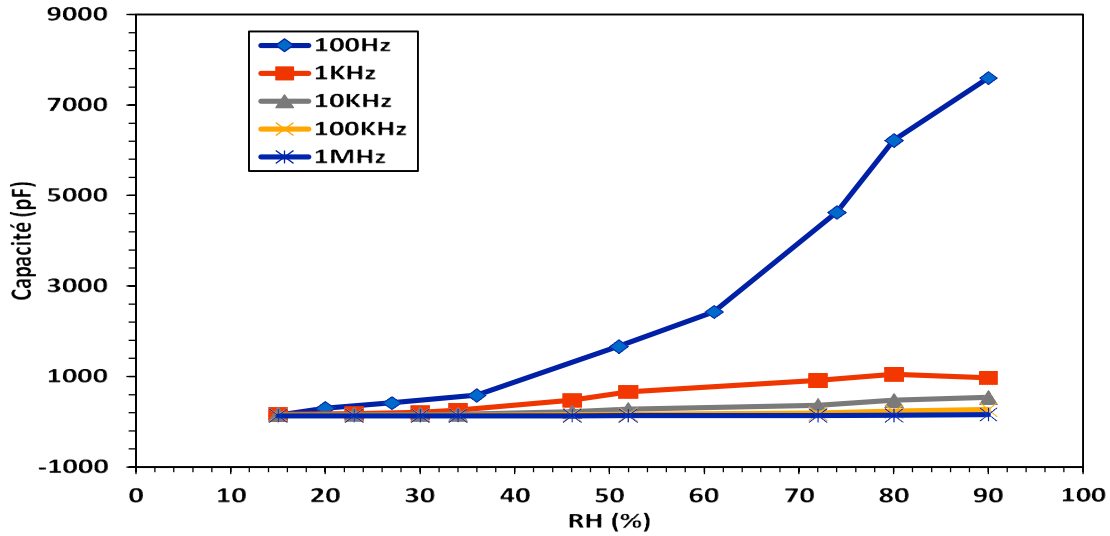


Figure VI.13 : Courbes de la capacité en fonction de l'humidité relative pour le capteur d'humidité NBT-06BT à différentes fréquences.

Les courbes de variations de la capacité en fonction de la fréquence du capteur NBT-06BT à différentes valeurs d'humidité relative sont illustrées sur la figure VI.14. D'après ces courbes, les valeurs de la capacité diminuent avec l'augmentation de la fréquence ; une diminution plus rapide est observée à RH = 90 % d'une part. D'autre part, la capacité augmente significativement avec l'humidité relative à basse fréquence (en dessous de 10^4 Hz) tandis qu'à haute fréquence ($f \geq 10^5$ Hz), elle est faible et indépendante de l'humidité.

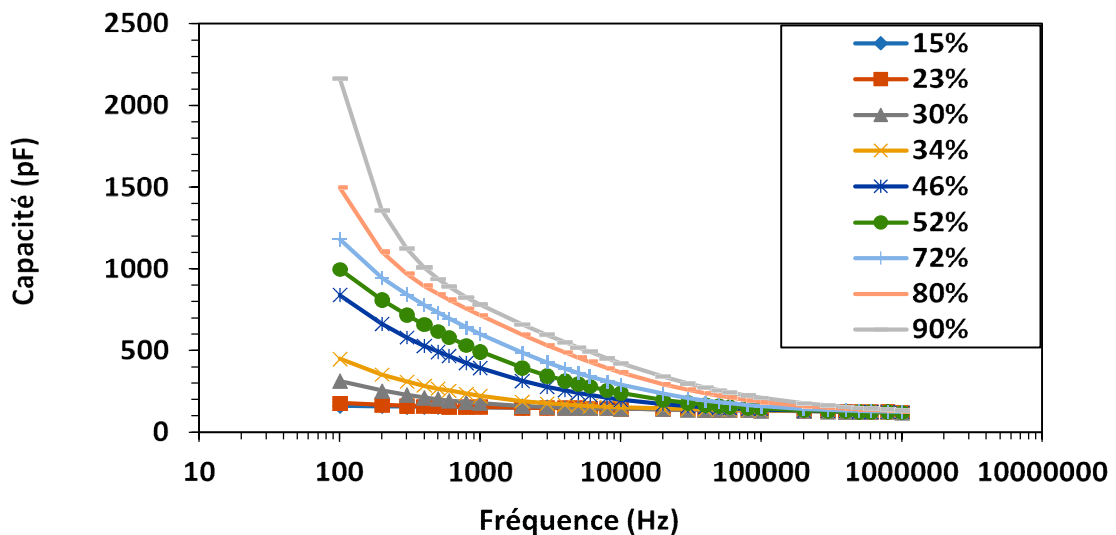


Figure VI.14 : Courbes de la capacité en fonction de la fréquence pour le capteur d'humidité NBT-06BT à différentes humidités relatives.

La variation de la capacité est attribuée à la capacité de polarisation de la couche de détection en présence des molécules d'eau. A faible taux d'humidité, une faible quantité de molécules d'eau est adsorbée sur la couche sensible, ces dernières sont difficilement polarisées. Par conséquent, le capteur d'humidité à base de céramique NBT-06BT peut être considéré comme un condensateur idéal [15], selon la théorie de la physique diélectrique ; la capacité d'un condensateur idéal est indépendante de la fréquence [16].

Lorsque l'humidité relative augmente, de plus en plus de molécules d'eau sont adsorbées et la conduction de fuite apparaît [17]. La capacité (C) du matériau à conduction de fuite peut être exprimée en utilisant l'expression suivante [18] :

$$C = \varepsilon^* C_0 = \left(\varepsilon_r - i \frac{\gamma}{\omega \varepsilon_0} \right) C_0$$

Où ε^* est un paramètre diélectrique complexe, C_0 et ε_r sont respectivement la capacité et la constante diélectrique d'un condensateur idéal. ε_0 est la permittivité dans le vide, γ est la conductance des fuites et ω est la fréquence angulaire.

Cette équation montre que la capacité du matériau de détection est inversement proportionnelle à la fréquence ω mais proportionnelle à γ . Par conséquent, la valeur de la capacité (C) diminue lorsque la fréquence augmente et cette diminution devient plus remarquée lorsque l'humidité relative augmente (RH = 90 %).

VI.5.2. Variation de l'impédance en fonction de l'humidité et de la fréquence

La figure VI.15 montre l'effet de l'humidité relative sur l'impédance à différentes fréquences. On remarque que l'impédance du capteur d'humidité NBT-06BT est influencée par la fréquence. A basse fréquence, les valeurs de l'impédance diminuent considérablement avec l'augmentation de l'humidité. Dans la gamme de 15% à 90% d'humidité relative, l'impédance est passée de $9,1 \times 10^3$ à 9,26 k Ω , couvrant trois ordres de grandeur à 100 Hz.

A haute fréquence, les courbes d'impédance deviennent plates, ce qui indique que l'impédance du capteur d'humidité NBT-06BT devient indépendante de l'humidité. La courbe plate d'impédance peut être attribuée au phénomène diélectrique [19]. A haute fréquence, les molécules d'eau adsorbées sont difficiles à polariser ce qui entraîne une diminution très faible de l'impédance [20].

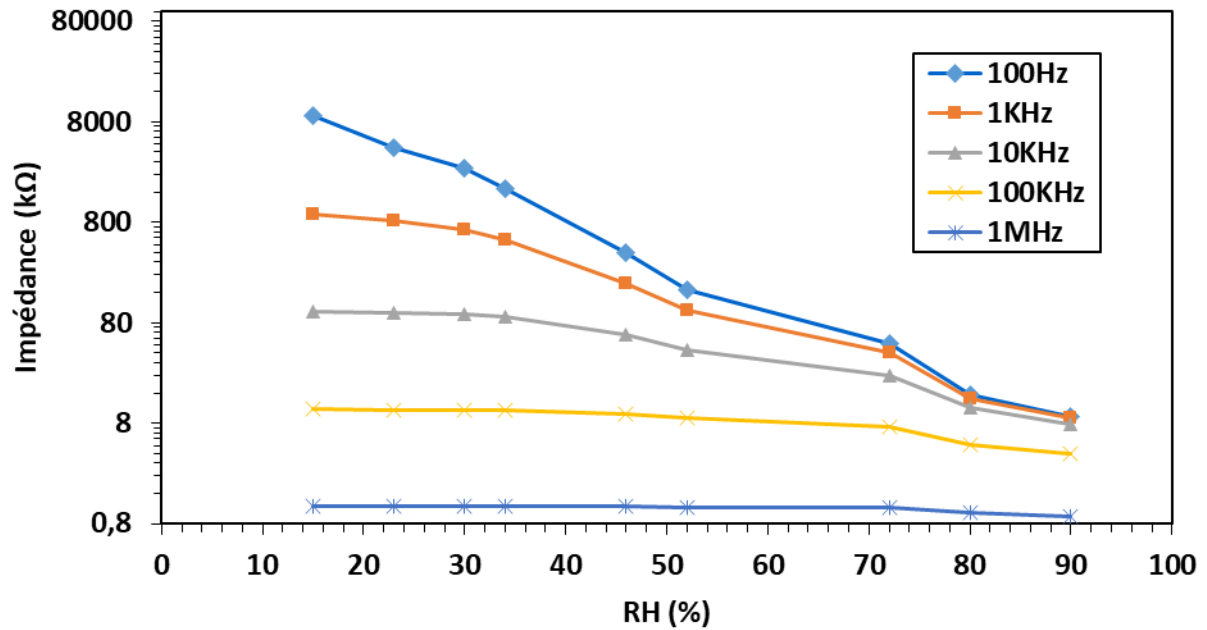


Figure VI.15 : Courbes d'impédance en fonction de l'humidité relative pour le capteur d'humidité NBT-06BT à différentes fréquences.

VI.5.3. Etude de la sensibilité en fonction de l'humidité et de la fréquence

La sensibilité du capteur d'humidité NBT-06BT a été calculée à l'aide de l'équation ci-dessous [21] :

$$S = \frac{Z_0 - Z_{\Delta Z\%}}{Z_{\Delta Z\%}} * 100$$

Où S est la sensibilité, $Z_0 = Z_{(15\%)}$ et $Z_{\Delta Z\%} = Z_{(RH_i\%)} - Z_{(15\%)}$.

La sensibilité du capteur d'humidité NBT-06BT à différentes fréquences est illustrée sur la figure VI.16. On constate que la sensibilité du capteur NBT-06BT augmente considérablement avec l'augmentation de l'humidité relative. Une sensibilité élevée est observée à 100 Hz. D'après les résultats des figures VI.15 et VI.16, la fréquence de fonctionnement de 100 Hz est utilisée dans la suite de cette étude.

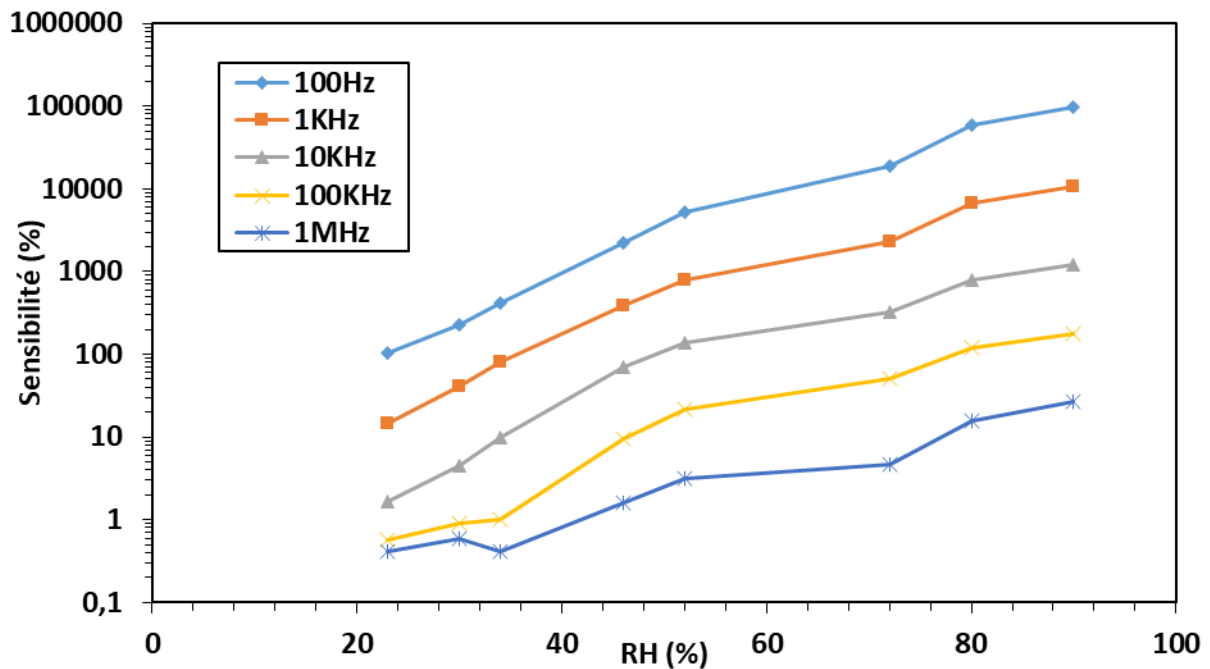


Figure VI.16 : Courbes de la sensibilité en fonction de l'humidité relative pour le capteur d'humidité NBT-06BT à différentes fréquences.

VI.5.4. Le temps de réponse et le temps de recouvrement

Les mesures du temps de réponse et de recouvrement ont été effectuées en enregistrant l'impédance du capteur NBT-06BT lorsque l'humidité relative varie entre 15 % et 72 % à une fréquence de 100 Hz. La figure VI.17 présente les propriétés de réponse et de recouvrement du capteur NBT-06BT lorsque l'humidité passe de 15 % à 72 % d'HR, puis revient à 15 % d'HR. Selon la littérature [22], les temps de réponse et de recouvrement sont définis comme le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la variation totale de l'impédance. Pour le capteur NBT-06BT, le temps de réponse (lorsque l'humidité de l'air varie de 15 % à 72 % d'HR) enregistré est d'environ 68 s par contre le temps de recouvrement (lorsque l'humidité de l'air varie de 72 % à 15 % d'HR) est d'environ 125 s. Le temps de recouvrement est beaucoup plus long que le temps de réponse, ce qui indique que la vitesse de désorption de l'eau est plus lente que celle de l'adsorption [23]. Les processus d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau correspondent respectivement aux processus exothermique et endothermique ; la vitesse du processus endothermique est plus lente que celle du processus exothermique [24].

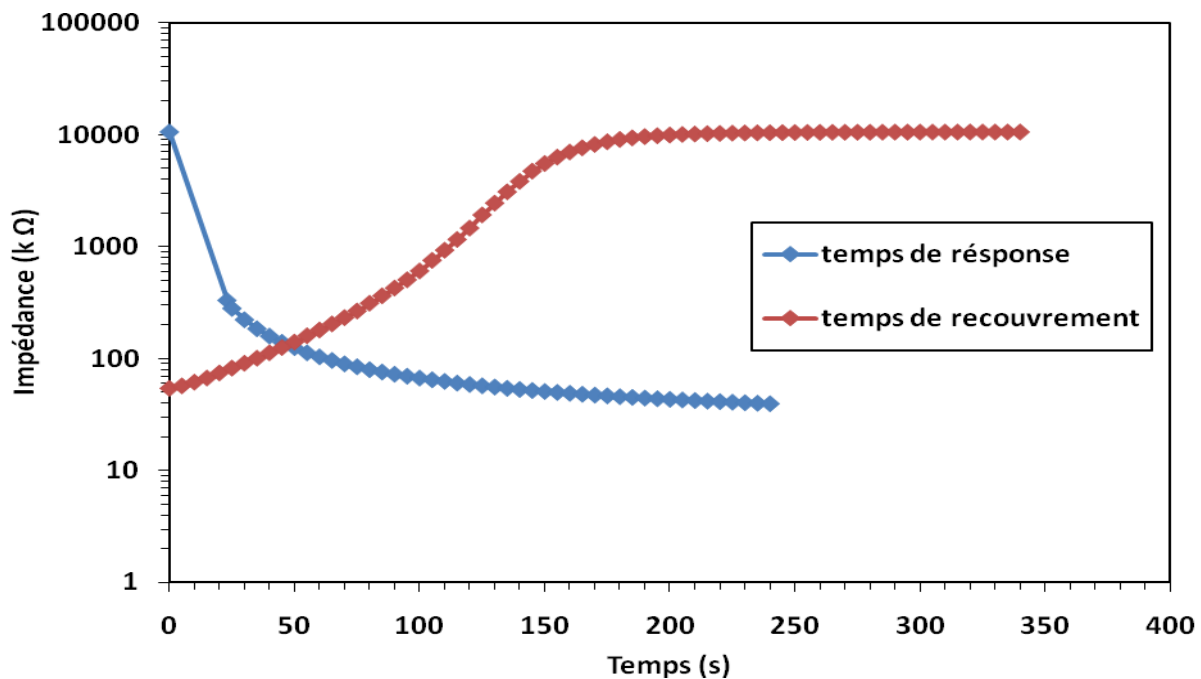


Figure VI.17 : Temps de réponse et de recouvrement du capteur d'humidité NBT-06BT.

VI.5.5. Etude de l'hystérésis du capteur NBT-06BT

L'hystérésis d'humidité est une caractéristique importante utilisée pour déterminer la stabilité et la fiabilité d'un capteur d'humidité. Dans notre expérience, la propriété d'hystérésis est testée en augmentant le taux d'humidité de 15 % à 90 % RH (mode adsorption) puis le diminuer de 90 % à 15 % RH (mode désorption) à la fréquence de fonctionnement de 100 Hz. La caractéristique d'hystérésis du capteur d'humidité NBT-06BT est présentée sur la figure VI.18, la courbe bleue représente le processus d'adsorption et la courbe rouge représente le processus de désorption. On remarque que le capteur d'humidité NBT-06BT présente une boucle d'hystérésis étroite pendant la variation cyclique de l'humidité ; l'impédance mesurée pendant le processus de désorption est légèrement inférieure à celle du processus d'adsorption. La formation de la boucle d'hystérésis est due au fait que la désorption est plus lente que l'adsorption et ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus à partir de la courbe de réponse et de recouvrement (figure VI.17) [23]. L'erreur d'hystérésis d'humidité (γ_H) a été calculée en utilisant l'expression [25]:

$$\gamma_H = \pm \frac{\Delta H_{max}}{2F_{FS}}$$

Où ΔH_{\max} est la valeur maximale de l'hystérésis et $F_{FS} = \Delta Z = Z_{15\%} - Z_{90\%}$.

Le capteur d'humidité NBT-06BT présente une erreur hystérésis maximale d'environ 4,69 % RH pendant la variation cyclique de l'humidité relative, ce qui indique une bonne fiabilité du capteur. Cela montre que même s'il y a une hystérésis entre l'adsorption et la désorption, et donc entre le temps de réponse et le temps de recouvrement, ces différences ne sont pas importantes.

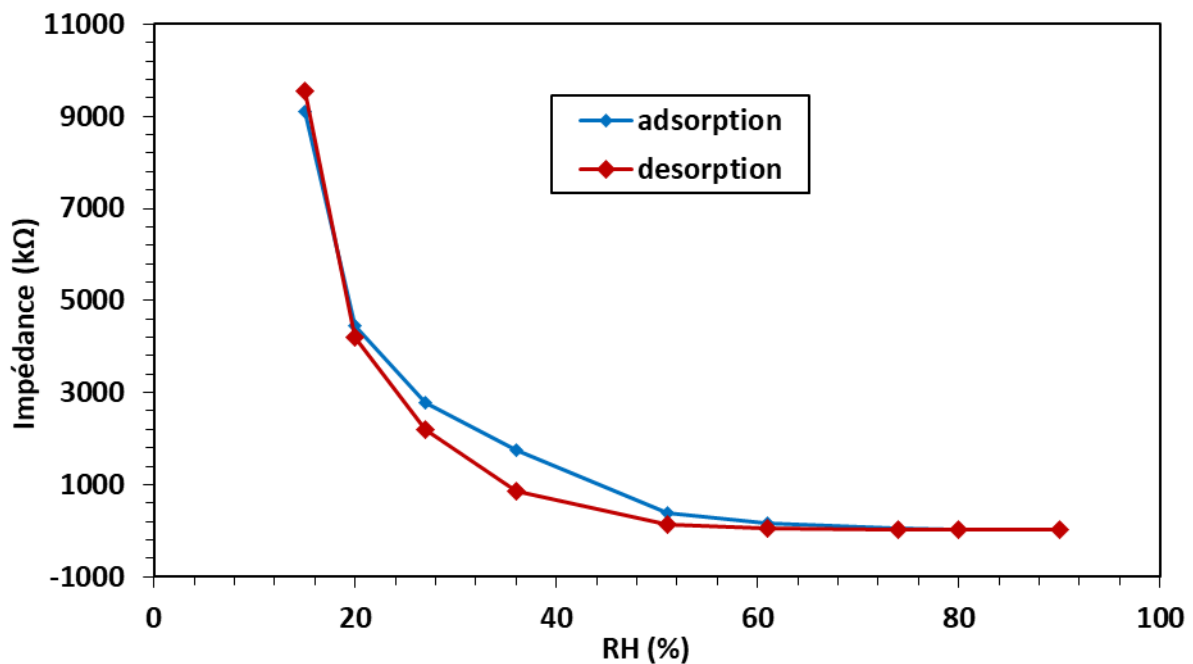


Figure VI.18 : Les caractéristiques d'hystérésis d'humidité du capteur d'humidité NBT-06BT à 100 Hz.

VI.6. MECANISME DE DETECTION DE L'HUMIDITE

Les courbes d'impédance complexes sont utilisées pour analyser le mécanisme de détection d'humidité [26]. La figure VI.19 présente les spectres d'impédance complexes ($ImZ=f(ReZ)$) du capteur d'humidité NBT-06BT, qui sont mesurées à une fréquence allant de 100 Hz à 1 MHz avec une humidité relative allant de 15 % à 90 %. ReZ et ImZ sont les parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe.

Dans la figure VI.19(a), à 15 % d'humidité relative, le spectre d'impédance du capteur NBT-06BT présente une ligne quasi-droite et la valeur d'impédance est extrêmement élevée. Dans les cas de faible humidité relative (23 %, 30 % et 34 %), on remarque que la valeur de l'impédance est toujours élevée et que les spectres d'impédance ont une forme d'arc. Dans la

figure VI.19(b), avec les valeurs d'humidités relatives élevées (46 %, 52 %, 72 %, 80 % et 90 %), on observe que l'arc des spectres d'impédance devient progressivement un demi-cercle et la valeur de l'impédance diminue fortement.

Les courbes d'impédance complexes permettent de différencier deux mécanismes de conduction [27, 28]. Dans les courbes d'impédance complexes, le demi-cercle, à hautes fréquences, correspond au transport protonique et la ligne droite à faible fréquences, correspond à la conduction électrolytique [29]. Le demi-cercle peut être expliqué par la théorie de non-debye [30] ; dans des conditions de faible humidité, une petite quantité de molécules d'eau est adsorbée et la couche d'eau sur la surface n'est pas continue. La conduction électrolytique est donc difficile [31]. Cependant, le transport protonique est basé sur la conduction d'un ion hydronium stable (H_3O^+) qui libère un proton à une molécule d'eau voisine qui l'accepte tout en libérant un autre proton, et ainsi de suite, c'est une réaction en chaîne dite de Grotthuss ($H_2O + H_3O^+ \rightarrow H_3O^+ + H_2O$) [32].

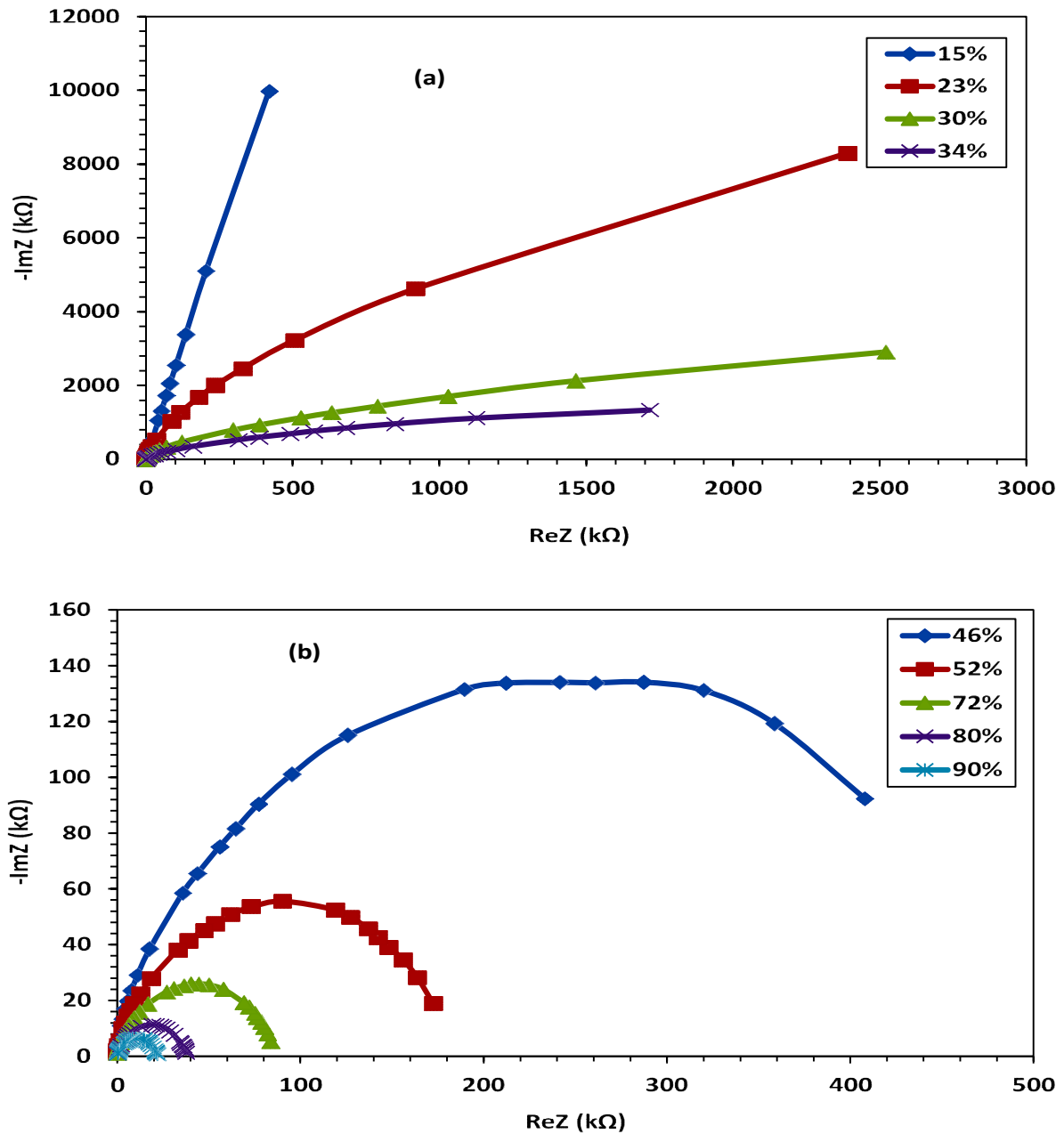


Figure VI.19 : Courbes d'impédance complexe du capteur d'humidité NBT-06BT : (a) 15-34 % RH, (b) 46-95 % RH.

En outre, la présence d'ions alcalins pourrait créer davantage de défauts de surface et de lacunes d'oxygène, ce qui entraîne une augmentation du nombre de sites d'adsorption des molécules d'eau [10] et peut rendre le saut de protons plus rapide et plus facile, ce qui conduit à l'augmentation de la conduction dans le matériau NBT-06BT.

D'après les résultats obtenus, on observe uniquement l'apparition du demi-cercle sur tout l'intervalle d'humidité étudiée, ce qui indique que le transport protonique est le mécanisme de conduction dominant pour le capteur NBT-06BT.

Le capteur d'humidité NBT-06BT peut être modélisé par un circuit électrique équivalent composé d'une résistance (R) et d'un condensateur (C) parallèles comme le montre la figure VI.20. Ce circuit électrique explique la forme de demi-cercle des spectres d'impédance [33]. R_f et C_f représentent respectivement la résistance et la capacité du matériau NBT-06BT. Dans ce cas, la capacité C_f est faible et la variation d'impédance du capteur d'humidité est principalement déterminée par la résistance R_f [34]. En conclusion le capteur NBT-06BT conçu est un capteur d'humidité résistif.

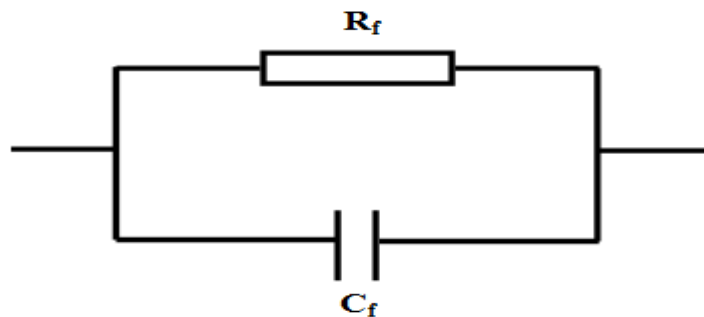


Figure VI.20 : Le circuit équivalent du capteur d'humidité NBT-06BT.

Comme déjà mentionné, la diminution de l'impédance du capteur d'humidité NBT-06BT avec l'augmentation de l'humidité relative peut être attribuée à l'adsorption des molécules d'eau sur la surface du capteur NBT-06BT [27]. Le mécanisme de détection du capteur d'humidité NBT-06BT est basé sur l'adsorption des molécules d'eau sur la surface du matériau céramique ; l'adsorption peut être divisée en deux étapes : d'abord, la chimisorption et ensuite la physisorption. La représentation schématique permettant d'expliquer le comportement du capteur NBT-06BT est illustrée sur la figure VI.21. Dans des conditions de faible humidité relative, les molécules d'eau étant polaires, elles commencent à se chimisorber (étape I : chimisorption) en formant des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène à la surface de l'électro-céramique NBT-06BT. A faible humidité, après l'adsorption de la première couche de molécules d'eau à la surface, un mécanisme de dissociation conduit à la formation d'un ion hydroxyde (OH^-) et d'un proton (H^+) à partir de chaque molécule d'eau [35]. Le premier est chimiquement adsorbé sur les ions métalliques de surface (Na^+) et le second s'associe à un ion oxygène de la surface pour former un second ion

hydroxyde [36]. Par conséquent, les électrons s'accumulent à la surface de l'électro-céramique NBT-06BT, ce qui entraîne une diminution de l'impédance du matériau NBT-06BT avec l'augmentation de l'humidité relative. Lorsque le processus de chimisorption est terminé, plusieurs couches successives de molécules d'eau sont physisorbées (étapes II : physisorption) sur la couche chimisorbée aux taux de RH% élevés. Les molécules d'eau physisorbées se condensent sous forme liquide et les ions H^+ se déplacent librement. Le processus de conduction se produit principalement par le mécanisme de transport de Grotthuss [37]. Le libre mouvement des ions H^+ sur la couche d'eau entraîne une diminution de l'impédance de l'électro-céramique NBT-06BT.

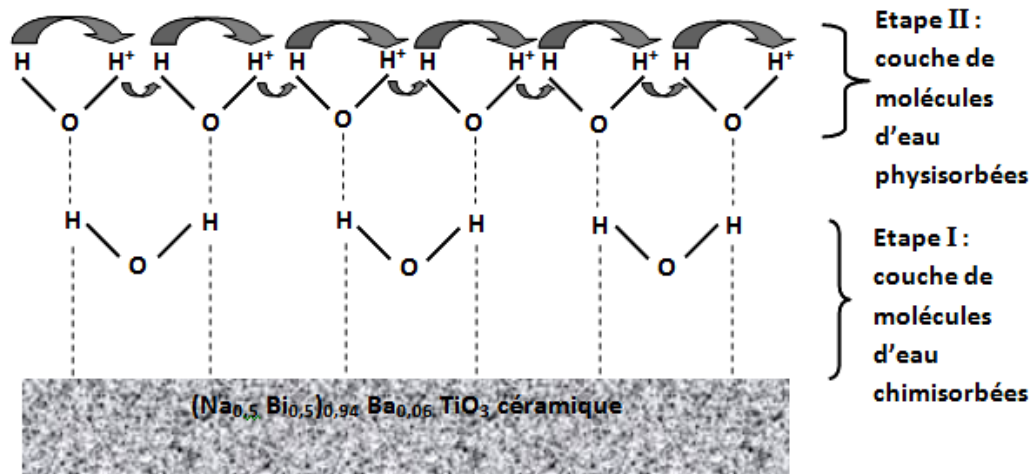


Figure VI.21 : Représentation schématique du mécanisme de détection de l'humidité de l'électro-céramique NBT-06BT pour différents taux d'humidité.

VI.7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons conçu un capteur d'humidité à base du matériau céramique NBT-06BT élaboré par la méthode semi-solide. Les propriétés de détection d'humidité du capteur NBT-06BT ont été étudiées. Une meilleure linéarité est enregistrée à 100 Hz où l'impédance diminue de trois ordres de grandeur lorsque l'humidité relative augmente de 15 % à 90 %. Le capteur NBT-06BT possède de bonnes caractéristiques de détection d'humidité avec une sensibilité élevée de l'ordre de 14000% et une hystérésis maximale de 4,69 % RH à 100 Hz. Les temps de réponse et de recouvrement sont d'environ 68 et 125 s respectivement. Le mécanisme de conduction dans le capteur céramique conçu est principalement assuré par un transport protonique. L'ensemble des résultats obtenus montrent que le matériau

céramique NBT-06BT est un matériau prometteur pour des applications comme capteur d'humidité.

Références bibliographiques

- [1] F. Sella, X. Moghrabi. "La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : l'amélioration visent à diminuer les couts pour prendre les grands formats accessibles un public plus large", janvier 2002.
- [2] T. Cherifa. *Etude, simulation électrothermique d'un micro capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteur*. 2010. Thèse de doctorat. Université de Boumerdés.
- [3] S. Ghanem. *Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs*. 2016. These de doctorat. Université de Constantine.
- [4] W. Qu, J. U. Meyer. "A novel thick film ceramic humidity sensitive characteristics of α -Fe₂O₃ ceramic sensor." *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992): 546-551.
- [5] M. Grégory. *Absorption de l'eau par les polymères*. 2009. Thèse de doctorat, Université de Savoie.
- [6] N. Guermat. *Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma*. 2011. These de doctorat. Université de Constantine.
- [7] Z. M. Rittersma. "Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques." *Sensors and Actuators A: Physical* 96.2-3 (2002): 196-210.
- [8] I. Bord. *Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie*. 2006. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [9] S. Lautrette. *Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides*. 2004. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- [10] C. Tropis. *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO₂*. 2009. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [11] G. Couderc. *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*. 2002. Thèse de doctorat. Université de LYON I.

- [12] W. Qu, J. U. Meyer. "Thick-film humidity sensor based on porous material." *Measurement Science and Technology* 8.6 (1997): 593.
- [13] J. R. Huang, M. Q. Li J. H. Liu. "A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes." *Sensors and Actuators A: Physical* 133.2 (2007): 467-471.
- [14] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi. "Humidity sensors based on polymer thin films." *Sensors and Actuators B: Chemical* 35.1-3 (1996): 85-90.
- [15] Q. Wang, Y. Z. Pan, S. S. Huang, S. T. Ren, P. Li, J. J. Li. "Resistive and capacitive response of nitrogen-doped TiO₂ nanotubes film humidity sensor." *Nanotechnology* 22.2 (2010): 025501.
- [16] T. Zhang, Y. He, R. Wang, W. Geng, L. Wang, L. Niu, X. Li. "Analysis of dc and ac properties of humidity sensor based on polypyrrole materials." *Sensors and Actuators B: Chemical* 131.2 (2008): 687-691.
- [17] Z. Wang, L. Shi, F. Wu, S. Yuan, Y. Zhao, M. Zhang. "The sol-gel template synthesis of porous TiO₂ for a high performance humidity sensor." *Nanotechnology* 22.27 (2011): 275502.
- [18] P. Li, X. Zheng, Y. Zhang, M. Yuan, B. Jiang, S. Deng. "Humidity sensor based on electrospun (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}TiO₃-Ba_{0.06}TiO₃ nanofibers." *Ceramics International* 41.10 (2015): 14251-14257.
- [19] A. Sun, L. Huang, Y. Li. "Study on humidity sensing property based on TiO₂ porous film and polystyrene sulfonic sodium." *Sensors and Actuators B: Chemical* 139.2 (2009): 543-547.
- [20] P. M. Faia, C. S. Furtado, A. J. Ferreira. "Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process." *Sensors and Actuators B: Chemical* 101.1-2 (2004): 183-190.
- [21] Y. Gu, H. Jiang, Z. Ye, N. Sun, X. Kuang, W. Liu, X. Tang. "Impact of size on humidity sensing property of copper oxide nanoparticles." *Electronic Materials Letters* 16.1 (2020): 61-71.

- [22] Y. He, T. Zhang, W. Zheng, R. Wang, X. Liu, Y. Xia, J. Zhao. "Humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber prepared via electrospinning." *Sensors and Actuators B: Chemical* 146.1 (2010): 98-102.
- [23] M. S. Gong, M. H. Lee, H. W. Rhee, "Humidity sensor using cross-linked copolymers containing viologen moiety." *Sensors and Actuators B: Chemical* 73.2-3 (2001): 185-191.
- [24] D. Saha, R. Giri, K. K. Mistry, K. Sengupta. "Magnesium chromate–TiO₂ spinel tape cast thick film as humidity sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 107.1 (2005): 323-331.
- [25] S. Yu, H. Zhang, C. Chen, C. Lin. "Investigation of humidity sensor based on Au modified ZnO nanosheets via hydrothermal method and first principle." *Sensors and Actuators B: Chemical* 287 (2019): 526-534.
- [26] Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Sakai, S. Mitsui. "Electrical properties of α -zirconium phosphate and its alkali salts in a humid atmosphere." *Journal of materials science* 23.8 (1988): 2666-2675.
- [27] B. M. Kulwicki. "Humidity sensors." *Journal of the American Ceramic Society* 74.4 (1991): 697-708.
- [28] G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. H. Dittrich, J. Bisquert. "Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO₂." *Journal of Applied Physics* 94.8 (2003): 5261-5264.
- [29] R. Wang, D. Wang, Y. Zhang, X. Zheng. "Humidity sensing properties of Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Ti_{0.97}Zr_{0.03}O₃ microspheres: Effect of A and B sites co-substitution." *Sensors and Actuators B: Chemical* 190 (2014): 305-310.
- [30] S. Agarwal, G. L. Sharma. "Humidity sensing properties of (Ba, Sr) TiO₃ thin films grown by hydrothermal–electrochemical method." *Sensors and Actuators B: Chemical* 85.3 (2002): 205-211.
- [31] X. J. Yue, T. S. Hong, X. Xu, Z. Li. "High-performance humidity sensors based on double-layer ZnO–TiO₂ nanofibers via electrospinning." *Chinese Physics Letters* 28.9 (2011): 090701.

- [32] E. Traversa. "Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments." *Sensors and Actuators B: Chemical* 23.2-3 (1995): 135-156.
- [33] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno. "Microstructure and electrical properties of MgAl₂O₄ thin films for humidity sensing." *Journal of the American Ceramic Society* 76.3 (1993): 743-750.
- [34] C. D. Feng, S. L. Sun, H. Wang, C. U. Segre, J. R. Stetter. "Humidity sensing properties of Nation and sol-gel derived SiO₂/Nafion composite thin films." *Sensors and Actuators B: Chemical* 40.2-3 (1997): 217-222.
- [35] D. Patil, , Y. K. Seo, Y. K. Hwang, J. S. Chang, P. Patil. "Humidity sensitive poly (2, 5-dimethoxyaniline)/WO₃ composites." *Sensors and Actuators B: Chemical* 132.1 (2008): 116-124.
- [36] W. Qu, J. U. Meyer. "A novel thick-film ceramic humidity sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 40.2-3 (1997): 175-182.
- [37] F. M. Ernsberger. "The nonconformist ion." *Journal of the American Ceramic Society* 66.11 (1983): 747-750.

*Conclusion générale et
perspectives*

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation des céramiques piézoélectriques sans plomb de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ (NBT-06BT) non dopé et $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \% \text{Sm}_2\text{O}_3$ (NBT-06BT-0,3%Sm) dopé.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la méthode de synthèse et des conditions de frittage (la température, le temps du palier et le milieu) sur la morphologie, les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques du matériau élaboré et son application dans le domaine de la microélectronique.

Dans la première partie de la thèse, nous avons élaborés des céramiques NBT-06BT non dopées et NBT-06BT dopées au samarium par voie solide et dans la seconde partie nous avons élaborés des céramiques NBT-06BT par la méthode semi-solide suivie d'une application comme capteur d'humidité. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

➤ Partie I : Méthode solide

- ✓ Les céramiques NBT-06BT élaborées par voie solide frittées à différentes températures, forment des solutions solides sans phases secondaires et présentent une microstructure homogène avec des densités supérieures à 92 %.
- ✓ Les céramiques frittées à 1150°C/2h présentent de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r = 4255$ et $\text{Tan}(\delta) = 0,011$ à T_c), ferroélectriques ($P_r = 7.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) et piézoélectriques ($d_{33} = 90 \text{ pC}/\text{N}$).
- ✓ Les céramiques NBT-06BT présentent un large pic de permittivité relative (ϵ_r) ce qui signifie une transition de phase diffuse à la température de Curie. Les courbes de $\ln((1/\epsilon_r) - (1/\epsilon_m))$ en fonction $\ln(T - T_m)$ ont donné des valeurs proches de 2, ce qui confirme le caractère relaxeur de NBT-06BT.
- ✓ L'analyse des diagrammes d'impédance (dans le plan de Nyquiste) montre que le comportement électrique de NBT-06BT est régi principalement par les grains. Cette étude a montré aussi que le matériau présente un coefficient de résistance de température négatif (NTCR), comportement similaire à celui des semi-conducteurs.

- ✓ L'analyse aux rayons X des céramiques de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3 + 0,3 \%$ Sm_2O_3 élaborée par voie solide confirme la cristallisation de ces céramiques dans la structure pérovskite et l'existence de la phase morphotrope.
- ✓ L'étude des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques NBT-06BT-0,3%Sm frittées dans différents milieux de frittage montre que la céramique frittée dans un lit de poudre possède les propriétés optimales : permittivité relative ($\epsilon_r > 1800$), pertes diélectriques faibles ($\text{Tan}(\delta) < 5.10^{-3}$), la constante piézoélectrique ($d_{33} = 112 \text{ pC/N}$) et un bon comportement de polarisation ($P_r = 28.6 \mu\text{C/cm}^2$, $E_c = 3.26 \text{ kV/cm}$).
- ✓ Les paramètres électriques tels que la partie réelle de l'impédance (Z'), la partie imaginaire de l'impédance (Z'') et la conductivité ac/dc ont été étudiés en fonction de la fréquence et de la température par spectroscopie d'impédance pour les céramiques NBT-06BT-0,3%Sm :
 - ☞ Les graphiques de Nyquist montrent l'effet de grain. Il révèle également que la résistance du grain diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique le comportement NTCR de l'échantillon comme celui d'un semi-conducteur.
 - ☞ L'analyse du module a établi la possibilité d'un mécanisme de saut pour les processus de transport électrique dans le système.
 - ☞ Le spectre de conductivité ac des électro-céramiques NBT-06BT-0,3%Sm obéit à la loi de puissance universelle de Jonscher.
 - ☞ Les tracés du diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation de Z'' et M'' obéissent à la loi d'Arrhenius.
- Partie II : Méthode semi-solide
- ✓ L'analyse aux rayons X des céramiques NBT-06BT élaborées par voie semi-solide montre la cristallisation de ces céramiques dans la structure pérovskite sans aucune phase secondaire.
- ✓ Les céramiques frittées à $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ sont les plus denses, elles présentent un taux de densification de l'ordre de 94%.
- ✓ L'étude des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques montrent que les céramiques frittées à $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ présentent de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r = 6269$ et

$\tan(\delta) = 0,009$ à T_c), ferroélectriques ($P_r = 35.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 2.46 \text{ kV}/\text{mm}$) et piézoélectriques ($d_{33} = 149 \text{ pC}/\text{N}$).

- ✓ Dans ce travail de thèse, un capteur d'humidité à base du matériau céramique NBT-06BT a été fabriqué avec succès. Les propriétés de détection d'humidité de ce capteur ont été étudiées et les résultats montrent :
 - ☞ Une meilleure linéarité à 100 Hz : l'impédance diminue de trois ordres de grandeur lorsque l'humidité relative augmente de 15 % à 90 %.
 - ☞ Une sensibilité élevée de l'ordre de 14000%.
 - ☞ Les temps de réponse et de recouvrement sont respectivement d'environ 68 et 125 s.
 - ☞ L'hystérésis maximale est de 4,69 % RH à 100 Hz.
- ✓ Ces résultats confirment que le capteur NBT-06BT possède de bonnes caractéristiques de détection de l'humidité alors le matériau céramique NBT-06BT est un matériau prometteur pour des applications comme capteur d'humidité.

PERSPECTIVES

- Le matériau céramique de composition $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ est un matériau prometteur pour les céramiques piézoélectriques sans plomb.
- L'expérience acquise lors de la préparation de cette thèse, dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation des matériaux, nous permet d'envisager l'application des matériaux piézoélectriques sans plomb de type NBT-06BT dans la réalisation des nouvelles structures composites flexibles performantes. Ces structures flexibles ont des applications dans plusieurs domaines tels que : la récupération d'énergie, nano-générateurs, capteurs tactiles,...etc sous forme de couches minces ou couches épaisses.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet des procédés de synthèse et l'effet des conditions de frittage (température, temps de palier et le milieu) sur les propriétés structurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques NBT-06BT élaborées.

La présente étude a montré que les céramiques élaborées par voie semi-solide et frittées à 1200°C/2h présentent de bonnes propriétés diélectriques ($\epsilon_r = 6269$ et $\text{Tan}(\delta) = 0,009$ à T_c), ferroélectriques ($P_r = 35,83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 2.46 \text{ kV}/\text{mm}$) et piézoélectriques ($d_{33} = 149 \text{ pC}/\text{N}$). Les céramiques NBT-06BT-0,3%Sm frittées dans un lit de poudre présentent des propriétés optimales : diélectriques ($\epsilon_r > 1800$, $\text{Tan}(\delta) < 5.10^{-3}$), piézoélectriques ($d_{33} = 112 \text{ pC}/\text{N}$) et ferroélectriques ($P_r = 28.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 3.26 \text{ kV}/\text{cm}$).

Dans ce travail de thèse, un capteur d'humidité à base du matériau céramique NBT-06BT a été fabriqué avec succès et les propriétés de détection de ce capteur ont été étudiées. Le capteur d'humidité NBT-06BT possède de bonnes caractéristiques de détection de l'humidité : une sensibilité élevée et une meilleure linéarité à une fréquence de fonctionnement de 100 Hz. Le temps de réponse et le temps de recouvrement sont respectivement d'environ 68 s et 125 s et l'hystérésis maximale est de 4,69 % HR à 100 Hz.

Abstract :

The objective of this work is the study of the effect of synthesis processes and the effect of sintering conditions (temperature, step time and sintering atmosphere) on the structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the elaborated NBT-06BT ceramics.

The present study showed that the semi-solid grown ceramics sintered at 1200°C/2h exhibit good properties : dielectric ($\epsilon_r = 6269$ and $\text{Tan}(\delta) = 0.009$ at T_c), ferroelectric ($P_r = 35.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 2.46 \text{ kV}/\text{mm}$) and piezoelectric ($d_{33} = 149 \text{ pC}/\text{N}$). NBT-06BT-0.3%Sm ceramics sintered in powder bed exhibit optimal properties: dielectric ($\epsilon_r > 1800$, $\text{Tan}(\delta) < 5.10^{-3}$), piezoelectric ($d_{33} = 112 \text{ pC}/\text{N}$) and ferroelectric ($P_r = 28.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 3.26 \text{ kV}/\text{cm}$).

In this thesis work, a humidity sensor based on the NBT-06BT ceramic material was successfully fabricated and the sensing properties of this sensor were studied. The NBT-06BT humidity sensor has good humidity sensing characteristics: high sensitivity and better linearity at an operating frequency of 100 Hz. The response time and recovery time are about 68 s and 125 s, respectively, and the maximum hysteresis is 4.69% RH at 100 Hz.

