

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



UMMTO

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

# Mémoire de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie physique

Présenté par :

M<sup>elle</sup> AIFOUN RACHIDA

Sujet :

## Etude des propriétés diélectriques de la composition BCTZ dopée

Devant le jury d'examen composé de :

M <sup>r</sup> Chaouchi	Ahcene	Professeur à UMMTO	Président
M <sup>me</sup> Douani	Rachida	Maitre de conférence à UMMTO	Examinatrice
M <sup>lle</sup> Zidi	Naima	Maitre assistante à UMMTO	Promotrice

Soutenu le : 03/ 10 / 2017

# *Remerciements*

Au terme de ce projet, nous tenons à remercier notre Dieu qui nous a  
Donné La volonté, l'aide, la patience et le courage pour accomplir ce modeste  
Travail

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique  
(LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Je remercie profondément Monsieur le Professeur **CHAOUCHI** Ahcène  
responsable de laboratoire des céramiques et polymères pour m'accepter dans  
son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de mémoire.

Je présente mes grands remerciements à Madame **N. ZIDI**, Maitre assistante à  
l'Université de Tizi-Ouzou pour la qualité de son encadrement

Je remercie vivement Madame **DOUANI ép. ZOBIRI** Rachida Maitre de  
conférences à L'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence  
et d'avoir accepté de juger mon travail.

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

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à : ma source de tendresse,*

*celle*

*Qui me gave de son amour, sans rien attendre en*

*retour,*

*Ma chère mère*

*Mes sœurs, mes frères, à Linda*

*A mes amies : Lamia, safia, Meriem*

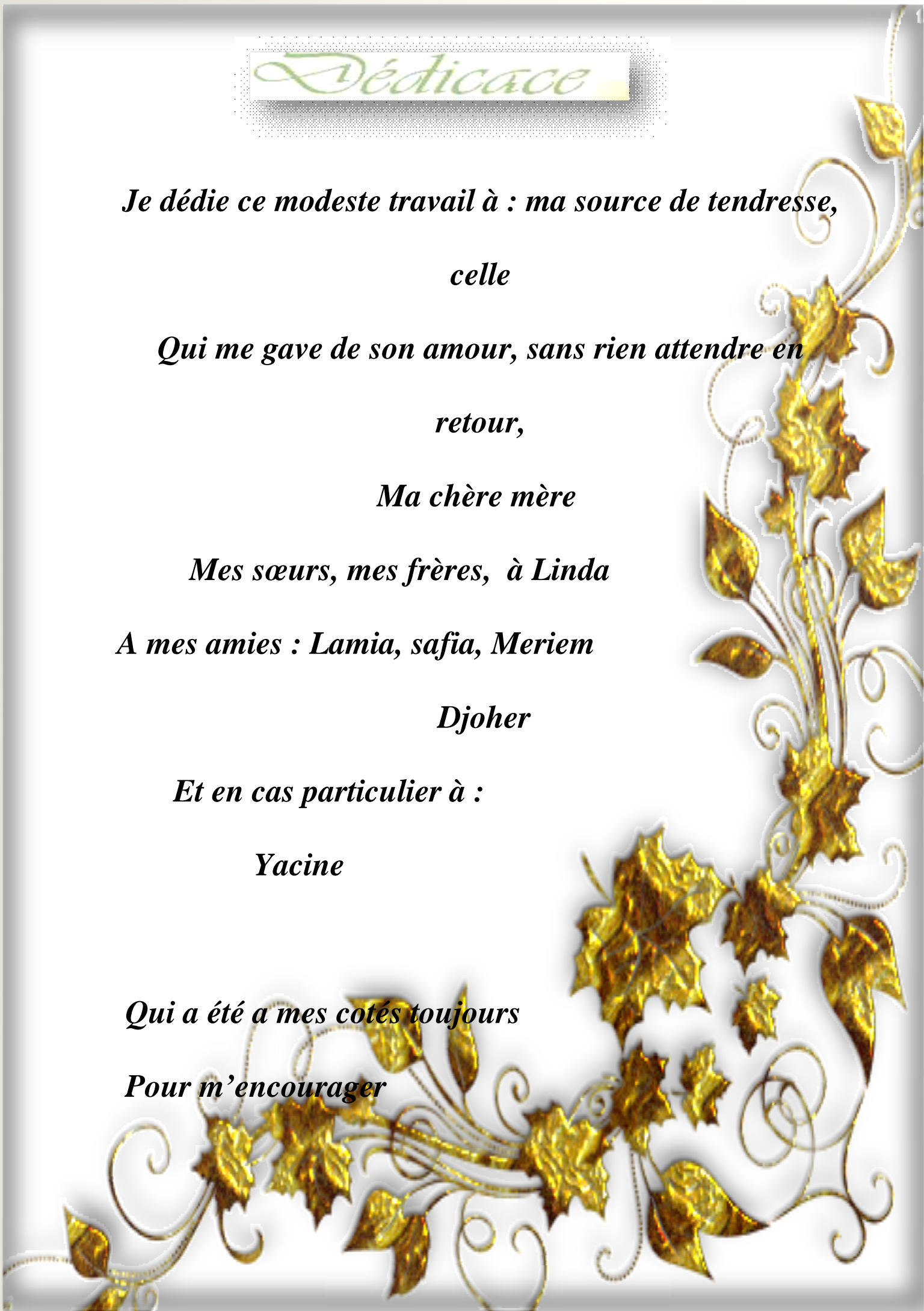
*Djoher*

*Et en cas particulier à :*

*Yacine*

*Qui a été a mes cotés toujours*

*Pour m'encourager*



## Liste des abréviations

**BCTZ ou BZT-BCT** :  $(\text{Ba}_{(0.85-x)}\text{Ca}_{(0.15-x)}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ .

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**E** : Champ électrique appliqué

**Ec** : champ coercitif.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**MPB** : Frontière de phase morphotropique.

**Pr** : Polarisation rémanente

**Ps** : Polarisation à saturation

**PZT** :  $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .

**tan  $\delta$**  : Pertes diélectriques

**Tc** : Température de curie

**$\Delta T_m$**  : Degré de déviation à la loi de Curie-Weiss

**$\epsilon_r$**  : Permittivité relative.

**$\epsilon_0$**  : Permittivité de vide.

**$\gamma$**  : Constante de diffusion.

**$\theta$**  : Angle de bragg.

	<b>Page</b>
<b>Figure. I.1</b> : Polarisation inter faciale.....	03
<b>Figure. I.2</b> : Polarisation d'orientation.....	03
<b>Figure .I.3</b> : Polarisation électronique.....	04
<b>Figure. I.4</b> : Diagramme de Fresnel .....	05
<b>Figure.I.5.a</b> : Effet piézoélectrique directe .....	06
<b>Figure.I.5.b</b> : Effet piézoélectrique inverse .....	06
<b>Figure I.6</b> : Classe cristallines et propriétés électriques.....	07
<b>Figure.I.7</b> : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique .....	08
<b>Figure. I.8</b> : Différences entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b .....	09
<b>Figure I.9</b> : Schéma de la polarisation des domaines : (a) avant polarisation (b) pendant polarisation, (c) après polarisation .....	10
<b>Figure. I.10</b> : Microstructure typique d'une céramique polie qui illustre les grains, joints de grains et pores.....	10
<b>Figure. I.11</b> : Représentation de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	11
<b>Figure. I.12</b> : Diagramme de phase de système (1-x) BZT-x (BCT).....	12
<b>Figure. II.1</b> : Organigramme des différentes étapes de synthèse par voie solide .....	13
<b>Figure. II.2</b> : Les différentes étapes de broyage planétaire.....	15
<b>Figure. II.3</b> : Cycle thermique de calcination de la poudre.....	16
<b>Figure. II.4</b> : presse uni- axial.....	17
<b>Figure. II.5</b> : Cycle thermique de frittage des céramiques BCTZ-x%(Li-Al) .....	18
<b>Figure. II.6</b> : Cycle thermique de l'électrodage .....	19
<b>Figure. II.7</b> : Schéma de principe de diffractomètre DR X.....	20
<b>Figure. III.1</b> : Diffraction des rayons X sur céramiques BCTZ-x%(Li-Al) frittées à 1450°C /2H .....	23
<b>Figure. III.2</b> : Images MEB des céramique BCTZ-x% (Li-Al) avec x=0.1% et 0.2%.....	24
<b>Figure. III.3</b> : Densité de BCTZ-x%(Li-Al) en fonction de taux de dopants .....	24
<b>Figure. III.4</b> : Variation de permittivité diélectrique en fonction de la température À différentes fréquences pour BCTZ-x%(Li-Al) avec x= 0, 0.1, 0.2% .....	26

<b>Figure. III.5 :</b> Variation de l'inverse de permittivité en fonction de la température à (1khz, 10khz, 100khz, 1Mhz).....	27
<b>Figure. III.6 :</b> Variation de $\text{Ln}\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_m)$ à 1khz Pour les céramiques BCTZ-x%(Li-Al).....	29
<b>Figure. III.7 :</b> Pertes diélectrique en fonction de température à différentes fréquences.....	30

### Liste des tableaux

<b>Tableau. I.1 :</b> Différents types de polarisation.....	04
<b>Tableau. II.1 :</b> Caractéristique physico-chimique des précurseurs utilisés .....	14

---

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre. I : Généralités</b>	
Introduction .....	02
I. Matériaux diélectriques .....	02
I.1. définition .....	02
I.2. La polarisation d'un diélectrique .....	02
I.3. Les types de polarisation.....	02
I.3.a. Polarisation inter facial (de charge d'espace) $p_c$ .....	<b>03</b>
I.3.b. Polarisation dipolaire ou d'orientation ( $p_0$ ).....	03
I.3.c. Polarisation ionique ou atomique ( $P_a$ ).....	03
I.3.d. Polarisation électronique ( $P_e$ ).....	03
I.4. Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique .....	04
I.4.a. Le constant diélectrique .....	04
I.4.b. Les pertes diélectriques .....	05
I.5. La piézoélectricité .....	05
I.5.1. Définition .....	05
I.6. La ferroélectricité.....	06
I.6.1. Définition .....	06
I.6.2. Matériau ferroélectrique.....	07
I.6.3. Symétrie et propriétés .....	07
I.6.4. Cycle d'hystérésis .....	08
I.6.5. Température de Curie .....	08
I.6.6. Ferroélectriques classiques et ferroélectriques relaxeurs.....	09
I.6.7. polarisation et domaines.....	09
I.7. Les céramiques.....	10

---

I. 8. Structure Pérovskite .....	11
1. 9. (1-x) BZT-x (BCT) : BCTZ .....	11

## Références bibliographiques

## Chapitre II : Techniques expérimentales

Introduction .....	13
II.1. Synthèse des poudres .....	13
II.1.1. Les précurseurs utilisés .....	14
II.1.2. Mélange et broyage.....	14
II.1.3 Calcination (chamottage).....	16
II.1.4. Rebroyage .....	16
II.1.5. Mise en forme .....	17
II.1.6. Frittage.....	17
II.1.7. Polissage .....	18
II.1.8. Argentage.....	18
II.2. Techniques de caractérisation .....	19
II. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	19
II. 2. 2. microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	20
II. 2. 3. Mesure de densité .....	20
II. 2. 4. Caractérisation diélectrique .....	21

## Références bibliographiques

## Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction .....	22
III.2. Caractérisation de la composition BCTZ.....	22
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons x.....	22

---

III.2.2. Caractérisations par la microscopie électronique à balayage (MEB) .....	23
III.3. Densité .....	24
III.4. Etude des propriétés diélectriques .....	25
III.4.1. Variation de la permittivité diélectrique.....	25
III.4.2. Variation des pertes diélectrique .....	29
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>31</b>

## **Références bibliographiques**

Résumé

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Les solutions solides  $\text{Pb}_{(Zr(1-x)Ti_x)}\text{O}_3$  (PZT) constituent les matériaux de référence pour ce qui concerne les propriétés ferroélectriques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer le plomb de tous les matériaux fonctionnels, ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs susceptibles de remplacer les PZT.

En conséquence, ces dernières années, les travaux de recherche sont orientés vers l'étude de nouvelles compositions sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de remplacer les PZT, figure principalement la composition BCTZ, Cependant ses performances intrinsèques atteignent leurs limites pour les applications émergentes.

La substitution hétérovalente de BCTZ par des ions accepteurs et donneurs en site A dans le but de créer une distorsion locale de réseau, est une voie prometteuse pour améliorer les propriétés de cette composition, notamment les propriétés diélectriques et la stabilité thermique. Des relations entre la distorsion structurale du matériau et ses propriétés physiques et piézoélectriques ont été établies dans  $\text{BaTiO}_3$  [1].

L'objectif de ce travail est la synthèse de BCTZ dopée sur le site A et l'étude de l'effet de ce dopage sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de cette composition.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont divisés en trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous présentons les définitions de base utiles pour l'étude des matériaux diélectriques, et ferroélectriques, ainsi que des généralités sur la composition étudiée.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour la synthèse des poudres et l'élaboration des céramiques, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour explorer les propriétés de la composition étudiée.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et leurs interprétations, il s'agit des résultats des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

La conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

# *Chapitre. I*

## *Généralités*

# Chapitre I : Généralités

---

Dans ce chapitre, nous présentons les définitions de base utiles pour l'étude des matériaux diélectriques, et ferroélectriques, ainsi que des généralités sur la composition étudiée (BCTZ).

## I. Matériaux diélectriques

### I. 1. Définition

Un diélectrique est un matériau qui ne contient pas de charge électrique susceptible de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un matériau qui ne peut pas conduire le courant électrique. Ainsi les matériaux diélectriques sont assimilés à des corps isolants pour le courant électrique, c'est -à-dire que ce sont des matériaux (en particulier les céramiques) [2] pour lesquels la résistivité électrique est très élevée :  $10^8$  à  $10^{16} \Omega.m$  [3].

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité complexe ( $\epsilon^*$ ) représentant la réponse du matériau diélectrique à une excitation par un champ électrique. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon^* \vec{E} \quad (I.1)$$

Avec  $\vec{D}$  est le vecteur d'induction électrique

### I. 2. La polarisation d'un diélectrique

L'application d'un champ électrique dans un matériau diélectrique provoque l'orientation des dipôles selon la direction du champ appliqué. La polarisation est alors non nulle, elle est égale à  $P_t$  [4,5] La polarisation totale  $P_t$  d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de plusieurs types de polarisations :

$$P_t = P_e + P_i + P_0 + P_c$$

Ou  $P_e$ ,  $P_i$ ,  $P_c$  et  $P_0$  représente respectivement la polarisation électrique, ionique, par orientation et par charge d'espace. Ces polarisation apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes [6,7].

### I.3. Types de polarisation

Ces types de polarisation sont présentés dans le **tableau I.1**.

# Chapitre I : Généralités

## I.3.a. Polarisation interrassiale (de charge d'espace) $p_c$

Elle est due aux différents défauts où il peut y avoir accumulation de charge électrique : lacune, centres d'impuretés, dislocation, interface de matériaux hétérogènes [8].

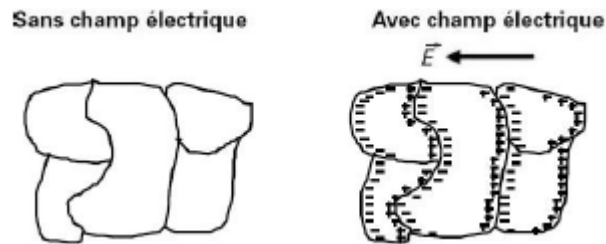


Figure. I.1. Polarisation interfaciale

## I.3.b. Polarisation dipolaire ou d'orientation ( $p_0$ )

Elle est spécifique aux diélectriques polaires, les dipôles s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué. En l'absence de champ, les dipôles sont orientés de façon désordonnée, de telle façon que la polarisation globale est pratiquement nulle. Pour cette raison, la polarisation d'orientation est influencée par l'agitation thermique des molécules, la température à un effet important sur ce type de polarisation [9].

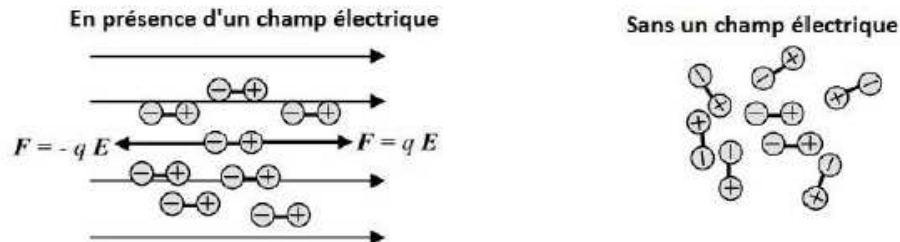


Figure. I. 2. Polarisation d'orientation

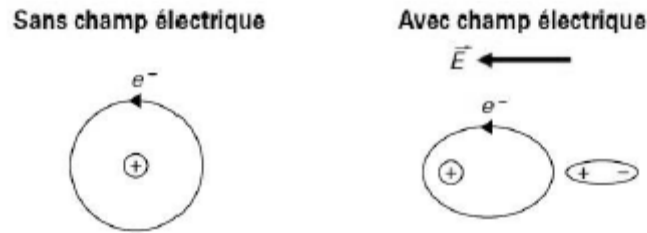
## I.3.c. Polarisation ionique ou atomique ( $P_a$ )

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 [10] que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de  $10^{11}$  Hz.

## I.3.d. Polarisation électronique ( $P_e$ )

Ce type de polarisation est présent dans tous les diélectriques et basé sur le fait que sous un champ électrique, le nuage électronique dans chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau (Figure I-3) donnant un dipôle induit [10].

# Chapitre I : Généralités



**Figure I.3 : Polarisation électronique**

**Tableau I.1 : Les différents types de polarisation [6,7].**

Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
$10^{-14}$ à $10^{-16}$ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
$10^{-10}$ à $10^{-13}$ s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
$10^{-9}$ à $10^{-3}$ s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
$10^{-5}$ à $10^{+3}$ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

## I.4. Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique

Les matériaux diélectriques sont caractérisés par deux grandeurs importantes qui sont : la constante diélectrique et les pertes diélectriques.

### I.4.a. La constante diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) est une propriété intrinsèque du matériau, sa valeur dépend de la température et de la fréquence. La

# Chapitre I : Généralités

permittivité est liée aux phénomènes de polarisation du diélectrique. La permittivité relative est donnée par l'équation suivante [11]:

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad \text{avec} \quad \epsilon = C \cdot e / S \quad (\text{I-2})$$

Avec  $S$  : la surface des électrodes.

$e$  : épaisseur du diélectrique.

$C$  : la capacité en (F).

$\epsilon_0$  : la permittivité absolue du vide avec  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m.

## I.4. b. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [12,13]. Cette énergie est de la forme :

$$E = V \cdot I \cdot \cos(\varphi) \quad (\text{I.3})$$

$\Phi$  représente le déphasage entre le courant alternatif appliquée  $I$  et la tension  $V$ .

Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité est égal à  $90^\circ$  et l'énergie dissipée est donc nulle.

La notion des pertes de Fresnel comme illustré sur la **figure. I. 4**. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

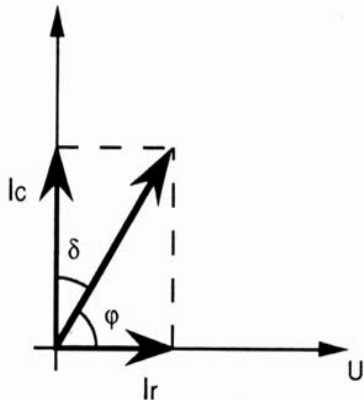


Figure. I. 4 : Diagramme de Fresnel [14].

## I. 5. La piézoélectricité

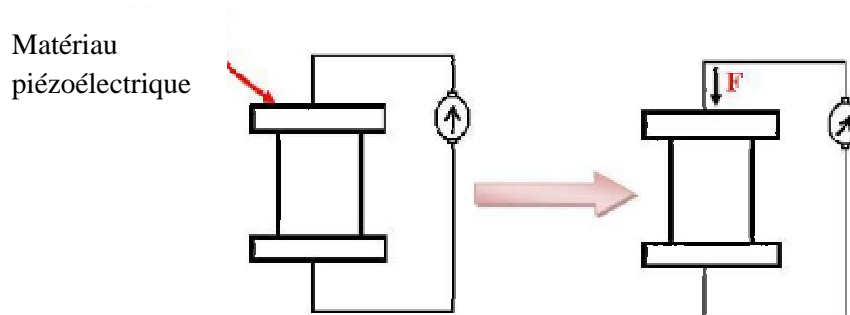
### I. 5. 1. Définition

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie

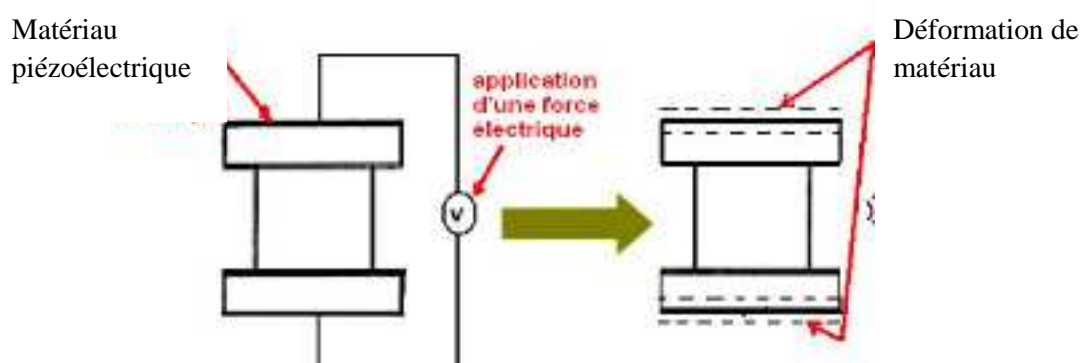
# Chapitre I : Généralités

électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct (**Figure.I.5.a**). Une polarisation électrique est alors induite par une contrainte mécanique. Il existe un effet réciproque appelé effet piézoélectrique inverse (**Figure.I.5.b**) dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique.

Ce sont les frères curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères curie [15].



**Figure. I.5.a** : Effet piézoélectrique directe.



**Figure. I.5.b** : Effet piézoélectrique inverse.

## I. 6. La ferroélectricité

### I. 6. 1. Définition

La ferroélectricité forme un sous groupe de la pyroélectricité comme le montre la **figure. I. 6**. La direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique extérieure [16]. Elle peut être inversé si le champ est suffisamment intense.

Le terme ferroélectrique a été utilisé pour la première fois en 1935, par MILLER pour rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique

# Chapitre I : Généralités

macroscopique en fonction du champ électrique appliqué et celle de l'aimantation dans les composés ferromagnétiques.

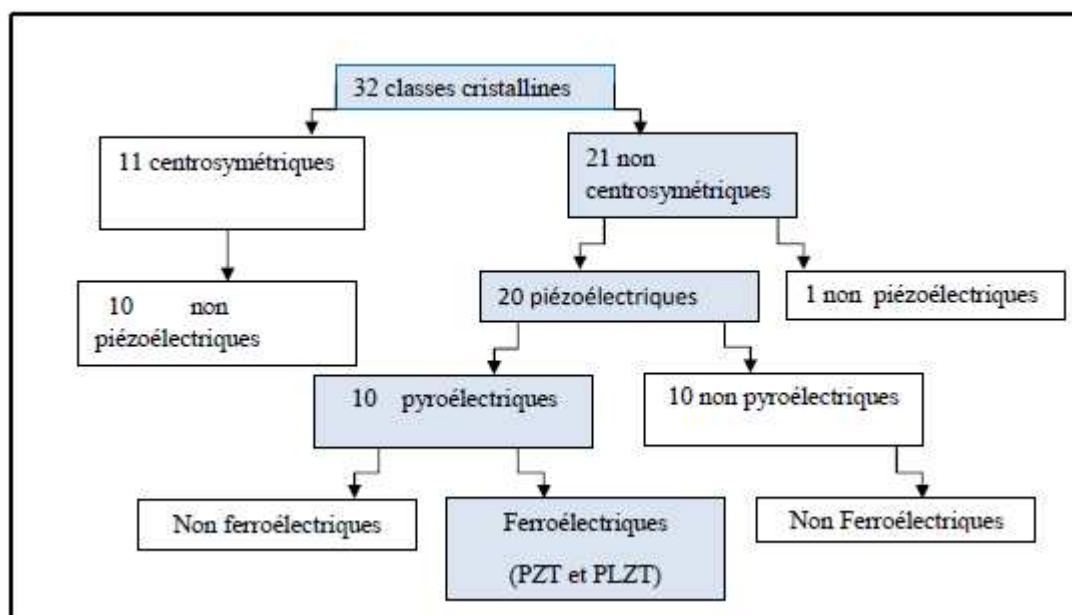
## I. 6. 2. Matériau ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique présente en l'absence de champ électrique extérieur, une polarisation rémanente spontanée qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique supérieur à une valeur critique  $E_c$  appelé champ coercitif. Au-delà de  $E_c$  tous les dipôles intrinsèques au matériau seront orientés dans la direction de polarisation. Plusieurs types de matériaux inorganiques et organiques possèdent cette propriété.

## I. 6. 3. Symétrie et propriétés

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). Les matériaux présentant un centre de symétrie ne peuvent pas être piézoélectriques alors que ceux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être

La **figure.I.6** résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des cristaux [17].



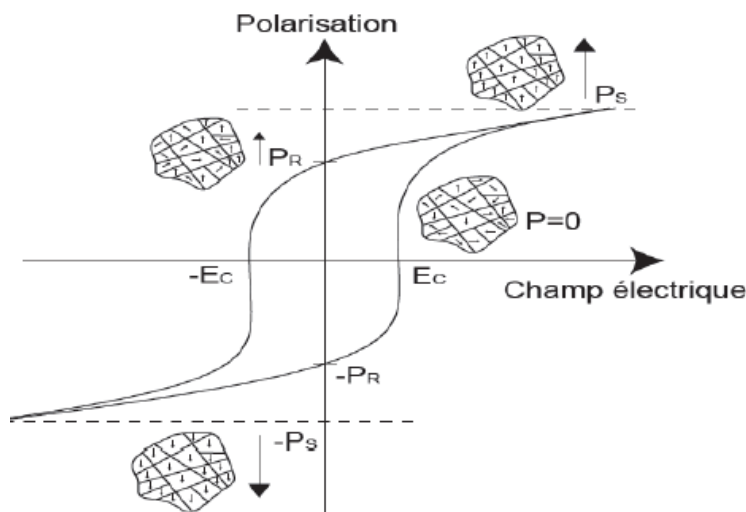
**Figure.I.6** : Classe cristallines et propriétés électriques.

# Chapitre I : Généralités

## I. 6. 4. Cycle d'hystérésis

Lorsqu'un matériau ferroélectrique est soumis à un champ électrique intense, la courbe d'excitation  $p=f(E)$  atteint une valeur maximale  $p_s$ , (**Figure.I.7**), cette valeur correspond à la polarisation de saturation.

Lorsqu'on diminue son intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur nulle, une polarisation rémanente  $P_r$  subsiste dans le matériau. Ceci permet de définir un champ coercitif noté ( $E_c$ ), champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique [18].



**Figure.I.7:** Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Avec :

$P_s$  : polarisation spontanée.

$P_r$  : polarisation rémanente.

$E_c$  : Champ coercitif.

## I. 6. 5. Température de Curie :

La température de curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase d'un état polaire vers un état non polaire . La transition de phase correspond à un changement dans la structure cristalline.

Au point de curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ ) atteint une valeur maximal. Au delà de la température de curie, le matériau ferroélectrique devient para électrique et  $\epsilon_r$  suit la loi de curie Weiss [19] :

$$\epsilon_r = C / (T - T_0)$$

# Chapitre I : Généralités

Avec :

C : constante de curie

T : température absolue (K)

$T_0$  : température de curie –Weiss (K)

## I. 6. 6. Ferroélectriques classiques et ferroélectriques relaxeurs

Selon les caractéristiques de leur transition de phase, et de leur comportement en fréquence, les matériaux ferroélectriques sont divisés en deux classes importantes : les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

- **Les ferroélectriques classiques** : ils sont caractérisés par une transition de phase abrupte de la phase ferroélectrique vers la phase para électrique à  $T_c$  (figure .8.a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de  $T_c$ , la permittivité diélectrique suit la loi de Curie-Weiss.
- **Les ferroélectriques relaxeurs** : ils sont caractérisés par une transition de phase diffuse. La température de maximum de la permittivité ( $\epsilon'$ ) se déplace vers les températures élevées lorsque la fréquence augmente (figure.8.b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, elle est notée  $T_m$  (température de maximum de permittivité) [20].

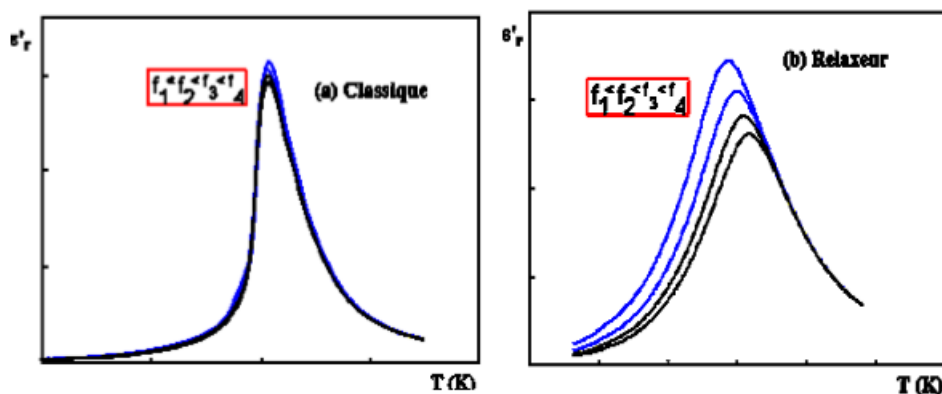


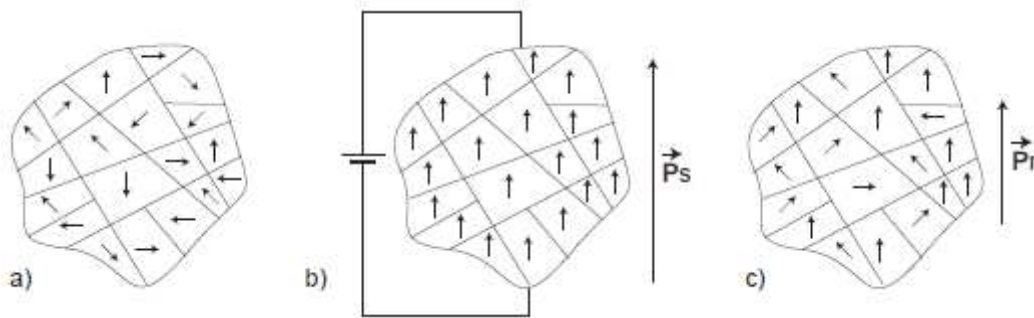
Figure.I.8 : Différences entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b) [21].

## I. 6. 7. polarisation et domaines

Les ferroélectriques sont des matériaux dont il est possible de réorienter l'axe de polarisation en les soumettant à un champ électrique suffisamment fort [19]. Il s'avère que d'un point de vue macroscopique le matériau ferroélectrique «non polarisé » est organisé en différents domaines de polarisation aléatoires dont il résulte une polarisation macroscopique nulle (figure.I.8.a) le matériau soumis à un champ électrique

## Chapitre I : Généralités

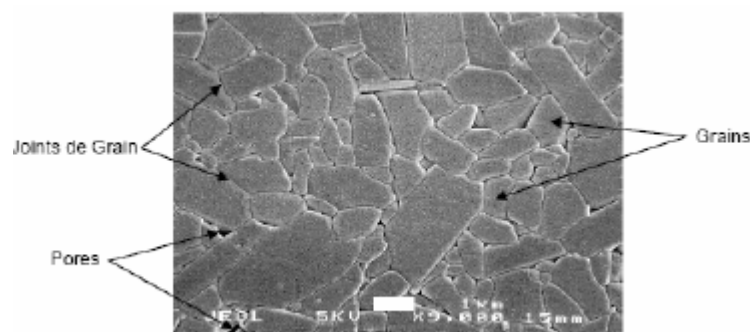
(Figure.I.9.b) aura pour tendance de réaligner ses différents domaines dans la direction d'application du champ, le matériau est alors macroscopiquement polarisé (polarisation  $\vec{P}_s$ ). Cet effet de polarisation est « rémanent », c'est-à-dire que lorsque que l'on supprime le champ électrique tous les domaines ne retournent pas dans un état d'orientation aléatoire et existe alors un état de polarisation macroscopique rémanent ( $\vec{P}_r$ ) du matériau (Figure.I.9.c).



**Figure.I.9:** Schéma de la polarisation des domaines : (a) avant polarisation, (b) pendant polarisation, (c) après polarisation.

### I.7. Les céramiques

Le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration [22]. La plus part des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme), et sont des matériaux polycristallin, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) comme illustré en **figure.I.10** [20] :



**Figure.I.10 :** Microstructure typique d'une céramique polie qui illustre les grains, joints de grains et pores.

## I. 8. Structure Pérovskite

La pérovskite est une structure cristalline tridimensionnelle de formule générale  $ABO_3$ . La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  [23], où les atomes A occupent les sommets des cubes, et les atomes B occupent les centres des cubes, et les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes (Figure.I.11).

### I. 8. 1. Les pérovskites simples

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ , ...)

### I. 8. 2. Les pérovskites complexes

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ( $Na_{10.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ,  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ ,  $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3...$ )

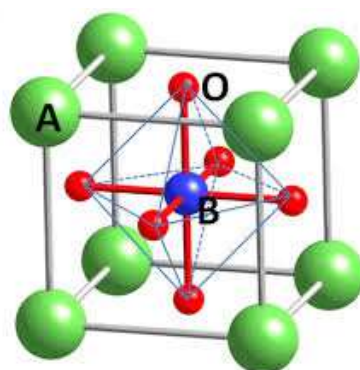


Figure.I.11: Représentation de la structure pérovskite  $ABO_3$

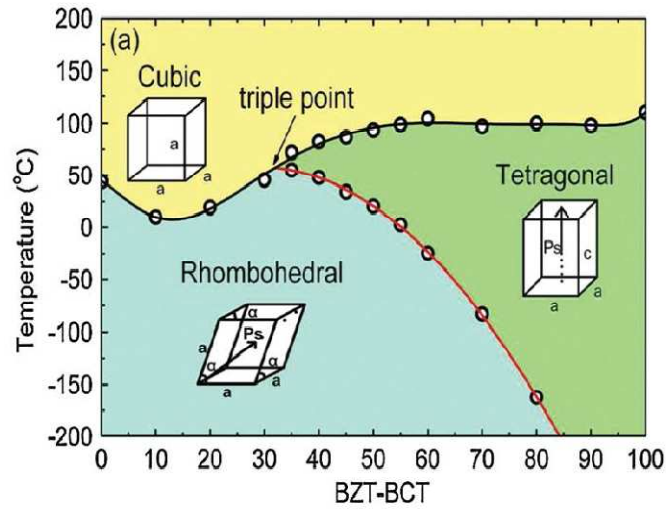
## 1. 9. (1-x) BZT-x (BCT) : BCTZ

BCTZ est un matériau piézoélectrique sans plomb, il possède des propriétés qui **dépassent** celles des PZT moux, pour certaines compositions ( $x=50\%$ ) : une constante piézoélectrique qui peut atteindre 600 PC/N, et une permittivité relative de 3500. Ces propriétés élevées sont liées à l'existence d'une frontière de phase morphotropique où les deux structures rhomboédrique et quadratique coexistent.

Le diagramme de phase de système (1-x) BZT-x (BCT) proposé par Liu et Ren est représenté sur la **figure.I.12** [24]. Il est divisé en trois régions : une région cubique paraélectrique (C) et deux régions ferroélectriques : rhomboédrique (R) et quadratique (Q), la frontière de phase morphotropique dépend fortement de la température et de la

# Chapitre I : Généralités

composition dans le système BCTZ, contrairement au système PZT où cette frontière est indépendante de la température.



**Figure.I.12** : Diagramme de phase de système (1-x) BZT-x (BCT) [25].

## *Chapitre. II*

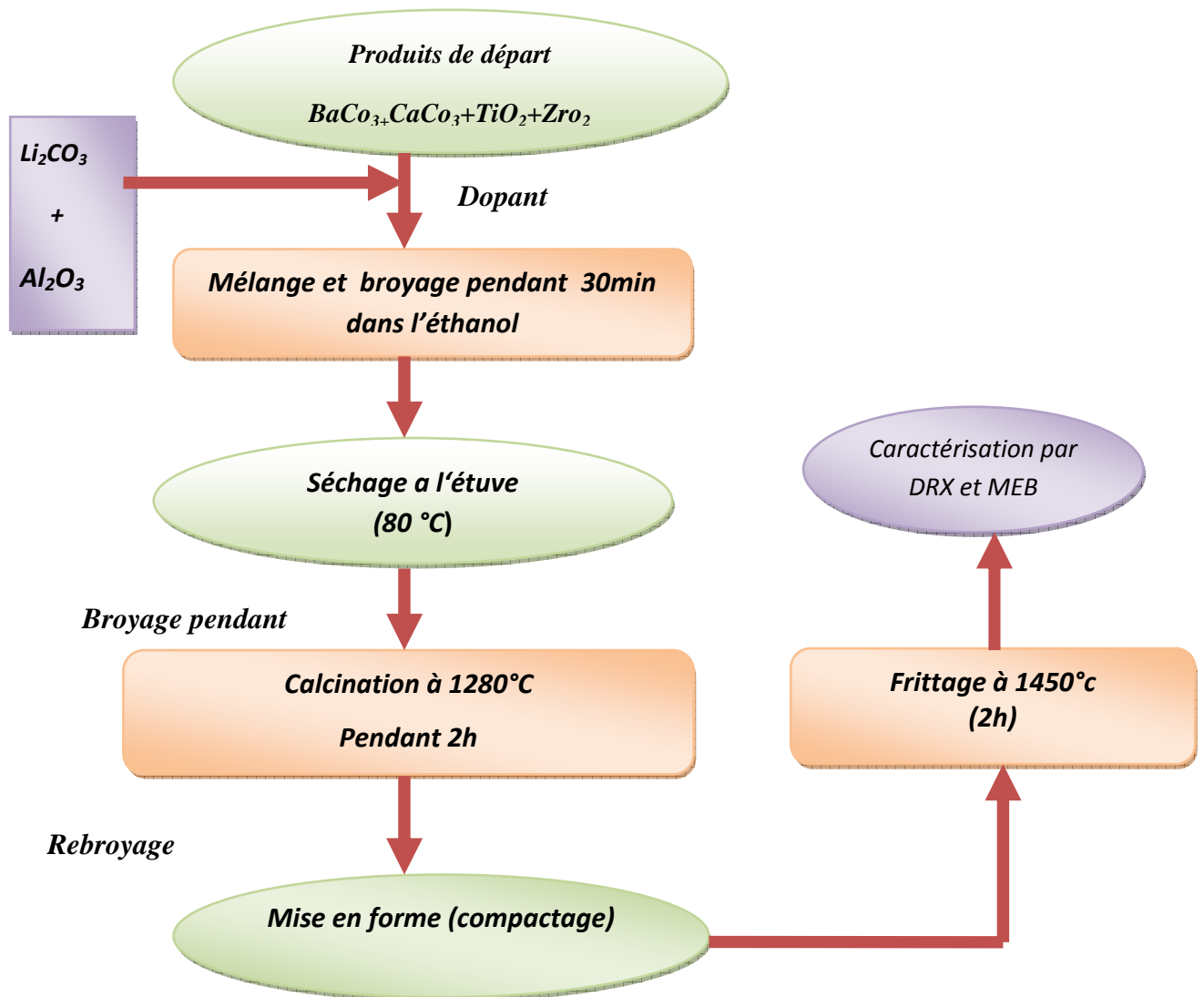
# **Techniques expérimentale**

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode qu'on a choisie pour synthétiser les poudres BCTZ, ainsi que les techniques utilisés pour explorer leurs propriétés structurales, microstructurales, et diélectriques.

### II. 1. Synthèse des poudres

La synthèse de la composition BCTZ-x% (Li-Al) a été faite par la voie solide dite «méthode classique », cette méthode est la plus utilisée au laboratoire et dans l'industrie, elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel [26,27], elle consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes ou de carbonate en proportions stoechiométriques.

Les différentes étapes de la méthode de synthèse peuvent être résumées dans l'organigramme suivant (**figure. II.1**) :



**Figure. II.1** : Organigramme des différentes étapes de synthèse par voie solide

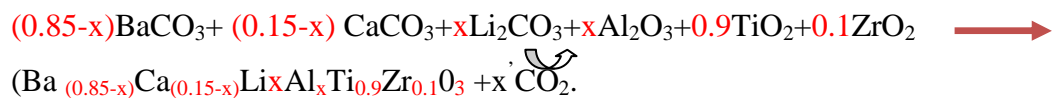
### II.1.1. Précurseurs utilisés

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres de la composition BCTZ-x% (Li-Al) avec (x=0, 0.1, 0.2, et 0.3%) sont : BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui sont des produits commerciaux, Les caractéristiques de ces produits dont la pureté et l'état physique sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau.II.1** : Caractéristique physico-chimique des précurseurs utilisés.

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Etat Physique
Carbonate de baryum	BaCO <sub>3</sub>	99	197.3359	Solide
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	96	100.0869	Solide
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	99	97.8658	Solide
Oxyde de Zirconium	ZrO <sub>2</sub>	99	123.2228	Solide
Carbonate de Lithium	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98	73.88	Solide
Oxyde D'aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	Solide
L'éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	96	6.07	Liquide

Pour préparer une masse de 6g de la composition BCTZ-xLi-Al avec (x=0,0.1, 0.2, 0.3), les masses des précurseurs utilisées ont été calculé suivant la réaction ci-dessous :



### II.1.2. Mélange et broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique [19]. Les produits de départ sont pesés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de la réaction (1), à l'aide d'une balance électronique de précision de +/- 10<sup>-4</sup> g (Figure.II.a). Le mélange des poudres est effectué par broyage planétaire (Figure.II.b) dans un milieu alcoolique (50 ml d'éthanol) dans un bol en agate avec 25 billes en agate

(**Figure.II.c**) de 20mm de diamètre, la vitesse, et la durée de broyage ont été fixées à 300 tour / min pendant 30 min pour toutes les compositions. La barbotine obtenu est séché dans une étuve à 80°C pendant 12 heures jusqu'à l'évaporation totale de l'éthanol [28], puis broyé pendant 15 min dans un mortier en agate (**figure. II. d**). On obtient ainsi une poudre de couleur blanche (**Figure. II. e**), la **figure. II.2** présente Les différentes étapes de broyage planétaire.



**Figure.II.a**



**Figure.II.b.**



**Figure.II.c**



**Figure.II.d**



Figure.II.e

Figure.II.2 : Les différentes étapes de broyage planétaire

### II.1.3. Calcination (chamottage)

La poudre obtenue après les étapes précédentes subit ensuite un traitement thermique appelé calcination ou chamottage, au cours de ce traitement les poudres vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et forment la phase cristalline recherchée. Cette étape est accompagnée d'une perte de masse due à la décomposition des précurseurs (carbonates), et dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette opération a été faite dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement thermique :

- La vitesse de montée en température.
- La température et la durée du palier thermique.
- La vitesse de refroidissement.

Le cycle thermique utilisé pour la calcination de la poudre BCTZ-x%(Li-Al) avec ( $x= 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3\%$ ) est illustré dans la **figure. II.3**.

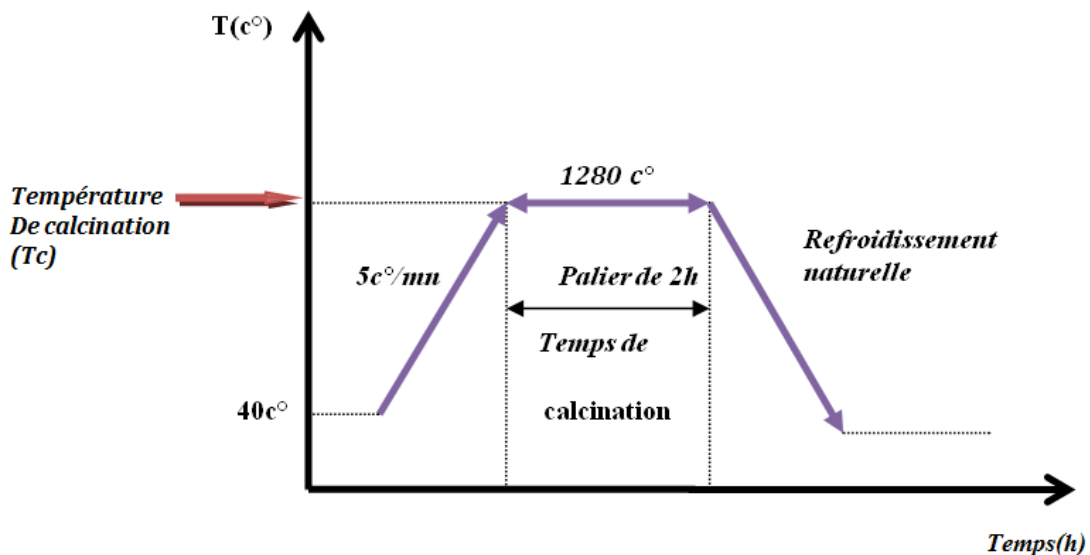


Figure.II.3 : Cycle thermique de calcination de la poudre.

### II.1.4. Rebroyage

La chamotte obtenue après calcination a subi un deuxième broyage pour réduire la taille des grains et augmenter leurs réactivité [16], cette étape permet aussi une meilleure homogénéisation de la poudre. Ce broyage est réalisé dans les mêmes conditions que le premier broyage.

### II. 1. 5. Mise en forme

La poudre obtenue après le deuxième broyage est alors mise en forme par pressage uni-axial. L'ajout d'une faible quantité de liant organique (PVA) était nécessaire pour augmenter la tenue à crue des céramiques, ensuite le mélange poudre - PVA est séché à 80°C dans une étuve pendant deux heures puis récupérée et broyée manuellement dans un mortier.

Ensuite, la poudre est versée dans un moule en acier puis compactée sous une force de 30 KN sous forme de disques de 13 mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur.

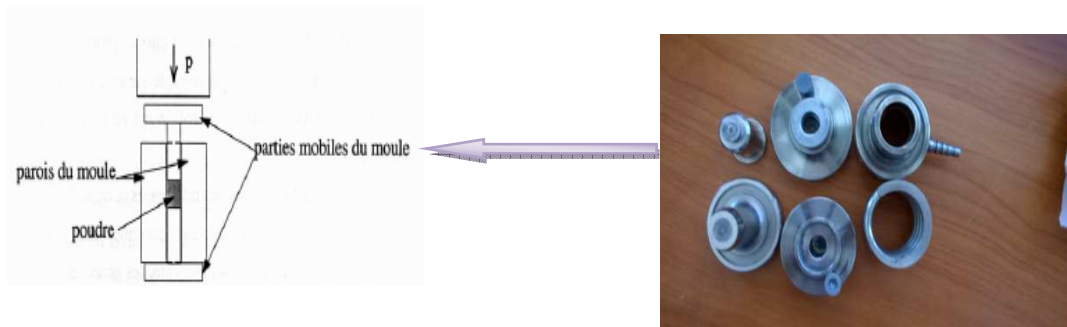
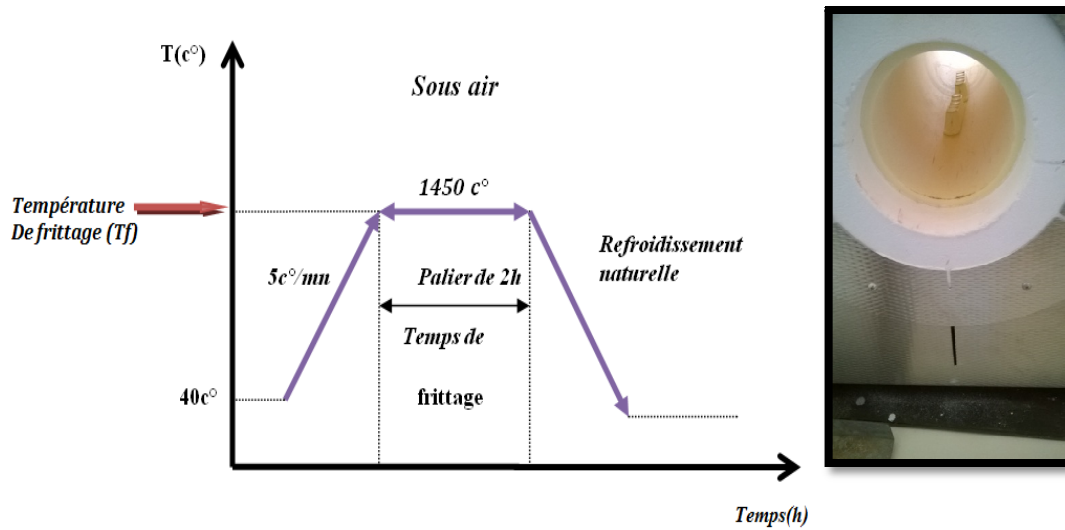


Figure.II.4 : presse uni-axial

### II. 1. 6. Frittage

Le frittage représente la dernière étape qui est la plus importante pour l'élaboration de la céramique, il est défini comme un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau dense et dur à partir d'une poudre compactée. Nos échantillons ont été frittés sous air à 1450°C pendant 2 heures dans des nacelles en alumine avec une vitesse de chauffe de 5°/min (Figure.II.5).

Cette étape est très délicate. Elle dépend essentiellement de la température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition [29].



**Figure.II.5** : Cycle thermique de frittage des céramiques BCTZ-x%(Li-Al).

### II.1.7. Polissage

Les pastilles frittées n'ont pas toutes la même épaisseur, elles présentent de légères déformations. Les pastilles sont polies à l'aide d'un papier abrasif très fin pour rendre les surfaces des pastilles planes. Après polissage, les pastilles ont été rincées à l'eau distillée, puis séchées.

### II.1.8. Argentage

Cette étape est nécessaire pour réaliser les mesures diélectriques. Les céramiques polies sont métallisées sur les deux faces par une couche fine de la pâte d'argent. Après séchage, les céramiques métallisées ont subi un traitement thermique à  $750^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes (**Figure.II.6**) pour former les électrodes de la céramique.

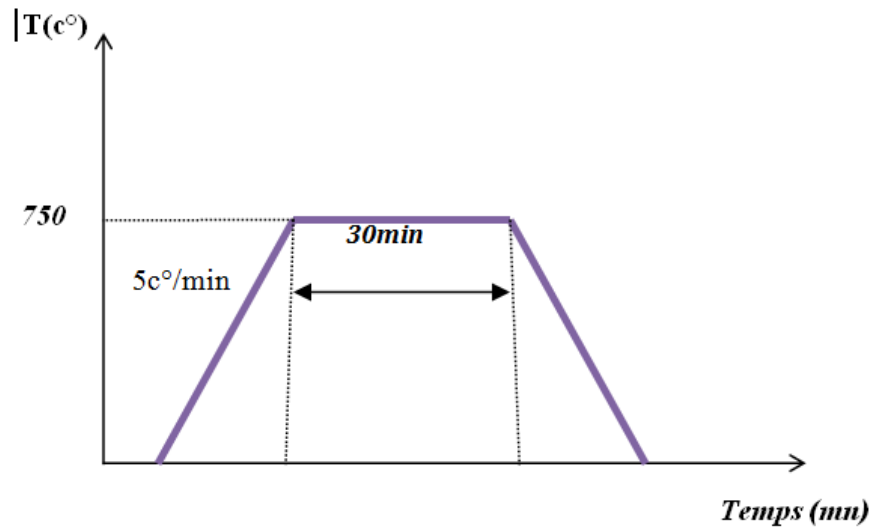


Figure.II.6 : Cycle thermique de l'électrodage.

## II. 2. Techniques de caractérisation

### II. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus utilisée pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux poly cristallins. Cette technique est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée ( $\lambda=1.5406nm$ ) et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [30].

$$n\lambda = 2d\sin \theta$$

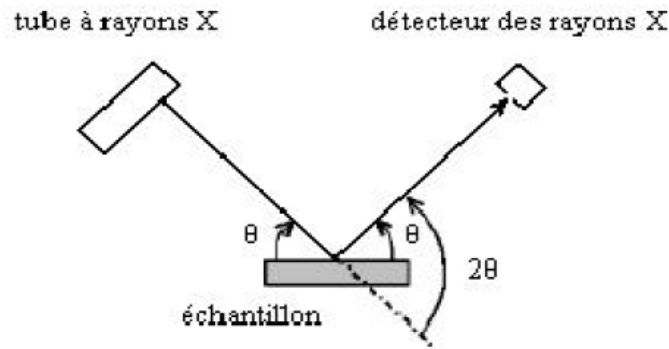
Où:

$d$  : Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

✚ n : nombre entier.



**Figure.II.7** : Schéma de principe de diffractomètre DR X

### II.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est utilisée pour étudier la morphologie et la taille des grains après frittage. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité [31] et des phases secondaires. Cette technique est basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon.

### II.2.3. Mesure de densité

Les densités expérimentales des céramiques frittées sont mesurées par la méthode d'Archimède, elle est calculé par la relation suivante :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \cdot \rho_{\text{eau}}$$

- $\rho_{\text{eau}}$  est la densité de l'eau à la température de l'essai.
- $m_s$  est la masse de l'échantillon à sec.
- $m_i$  est la masse de l'échantillon immergé dans l'eau (soumis à la poussée d'Archimède).
- $m_h$  est la masse de l'échantillon humide.

### II.2.4. Caractérisation diélectrique

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des céramiques métallisées, utilisant un impédance mètre HP4284A. Le principe de la mesure est de suivre l'évolution de la capacité des céramiques en fonction de la température pour différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, et 1 MHz), dans un intervalle de température allant de 25 °C à 250°C, les valeurs de la constante diélectriques sont ensuite calculées utilisant l'équation suivante [32] :

$$\epsilon_r = \frac{C.e}{\epsilon_0.S} \quad (\text{II.1})$$

Ou :

- c : est la capacité mesurée (F).
- e : épaisseur de la céramique (m).
- s : est la surface de l'électrode (m<sup>2</sup>).
- $\epsilon_0$ : est la permittivité du vide  $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$  F/m

Les valeurs des pertes diélectriques tg  $\delta$  sont données directement par l'impédance mètre

## *Chapitre. III*

### *Résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation, et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par la caractérisation des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), et par les mesures diélectriques.

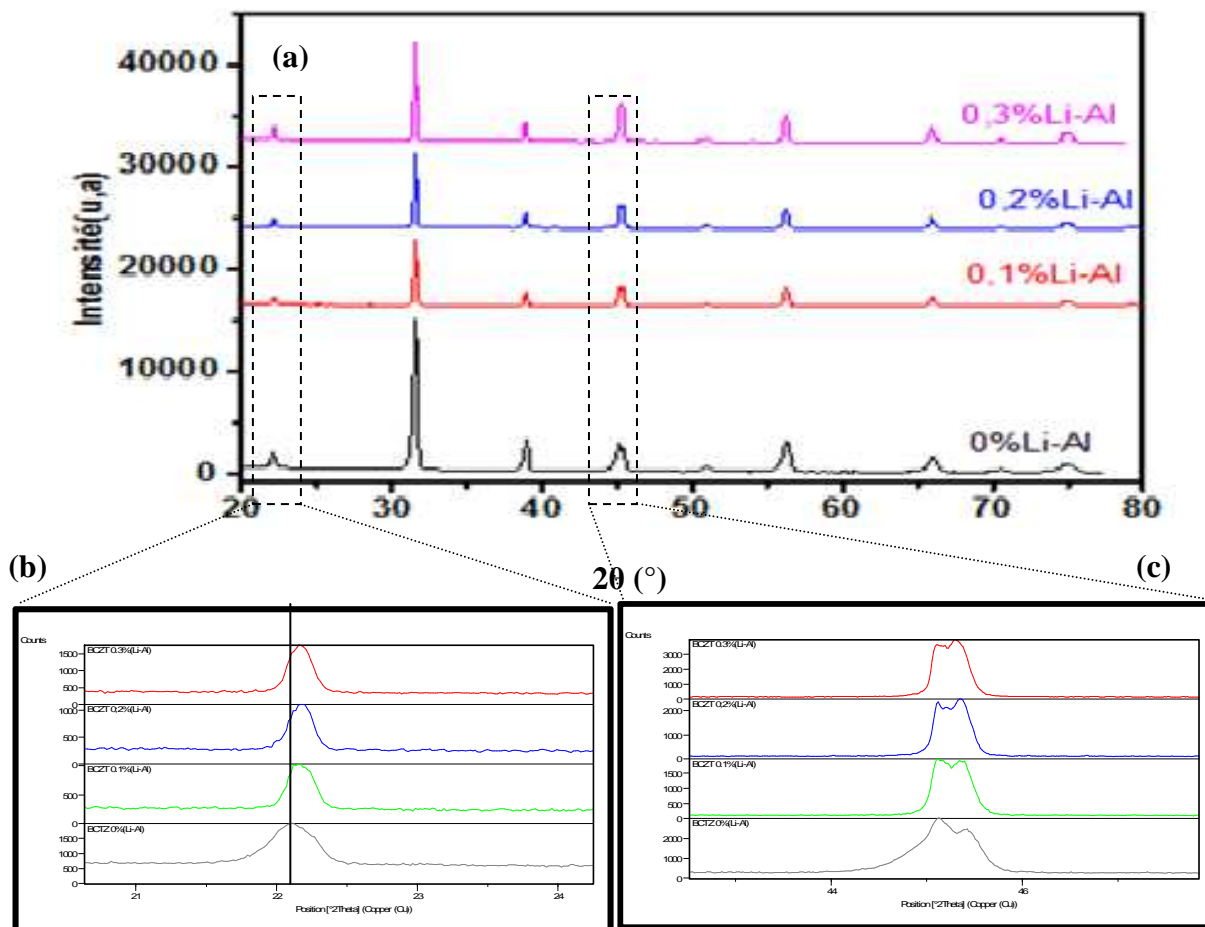
### III.2. Caractérisation de la composition BCTZ-x% (Li-Al)

#### III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

les diffractogrammes de rayons X obtenus pour BCTZ-x% (Li-Al) avec ( $x=0, 0.1, 0.2,$  et  $0.3\%$ ) sur céramiques frittées à  $1450^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures sont représentés sur la figure. III. 1. Ces diffractogrammes montrent la formation de phases pures de structure pérovskites et aucune phases secondaire n'a été observée, ce qui confirme que  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont incorporés dans le réseau et ont formés une solution solide avec BCTZ (**figure. III. 1 (a)**).

La figure.III.1.(b) montre les diffractogrammes de rayons X élargis dans l'intervalle angulaire  $2\theta$  ( $21^{\circ}$ - $24^{\circ}$ ) pour toutes les compositions étudiées. On Remarque que les pics de DRX se déplacent légèrement vers les valeurs élevées de  $2\theta$  avec le dopage en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Ce décalage correspond à une diminution des paramètres de maille, cette diminution est probablement du à l'incorporation des atomes  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans le site A ( $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ) de BCTZ [33.34]. Comme les rayons des ions  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.675 \text{ \AA}$ ), et  $\text{Li}^+$  ( $0.73 \text{ \AA}$ ), sont plus faibles que ceux des ions  $\text{Ba}^{+2}$  ( $1.42 \text{ \AA}$ ), et  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.34 \text{ \AA}$ ), cette substitution conduit à une compression de la maille.

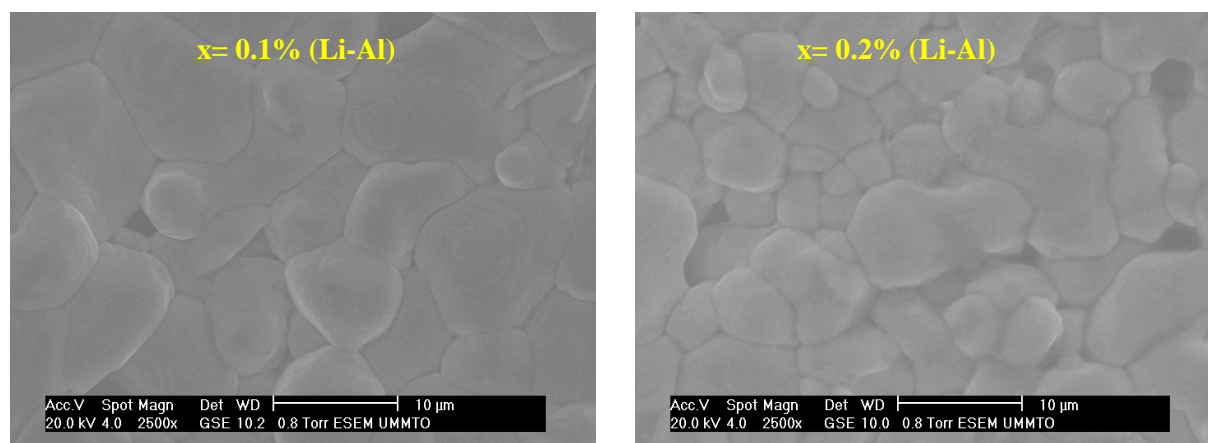
La figure. III.1(c), montre un élargissement du pic à  $45^{\circ}$  ce qui est dû à l'existence d'un mélange de phases quadratique- rhomboédrique [35]



**Figure.III.1** : Diffraction des rayons X sur céramiques BCTZ-x%(Li-Al) frittées à 1450°C /2H

### III. 2. 2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

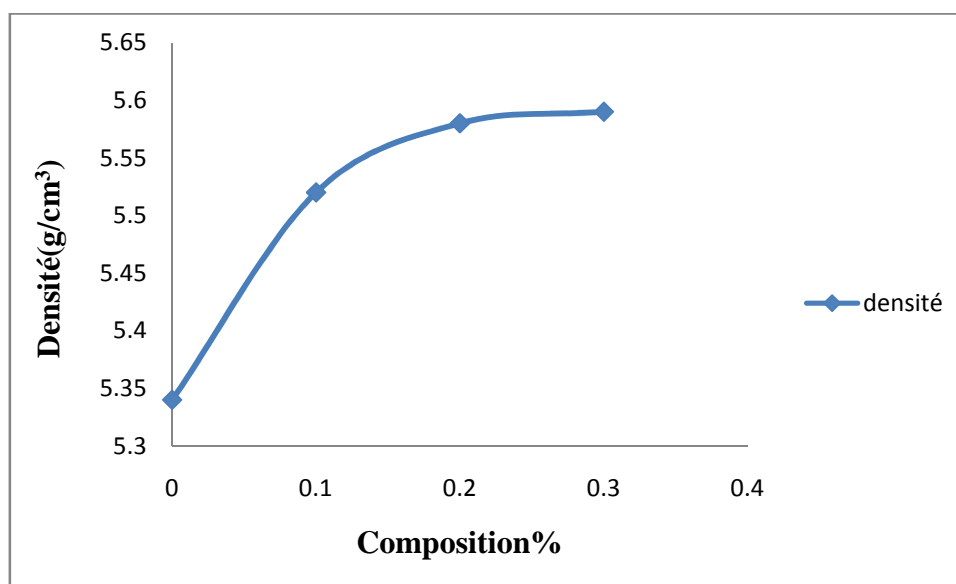
la figure.III.2, présente les images MEB des céramique BCTZ-0.1% , et 0.2% (Li-Al), frittées à 1450°C pendant deux heures. Ces microstructures sont denses et homogènes avec une très faible porosité, On remarque aussi que la taille des grains diminue avec l'augmentation du taux de dopage, cette diminution est attribué à la création de lacunes d'oxygène pour concerver l'électroneutralité, ces lacunes empêchent la croissance des grains au cours de frittage [36].



**Figure.III.2 :** Images MEB des céramique BCTZ-x% (Li-Al) avec x=0.1% et 0.2%

### III.3. Densité

La figure.III.3, présente l'évolution de la densité des céramiques frittés à 1450°C pendant 2 heures en fonction de taux de dopants, on constate que la densité augmente avec l'augmentation de taux de dopants, elle atteint 98% de la densité théorique ( $5.68 \text{ g/cm}^3$ ) pour 0.2 et 0.3% (Li-Al), tandis que la phase pur présente un taux de densification de 94%. Le dopage par (Li-Al), accélère le frittage à basse température et augmente la densité des céramiques.



**Figure.III.3 :** Densité de BCTZ-x% (Li-Al) en fonction de taux de dopants.

### III.4. Etude des propriétés diélectriques

#### III.4.1. Variation de la permittivité diélectrique avec la température

Les figures.III.4 présentent l'évolution des constantes diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences (1kHz, 10 kHz, 100 kHz, et 1MHz) pour les différentes compositions étudiées.

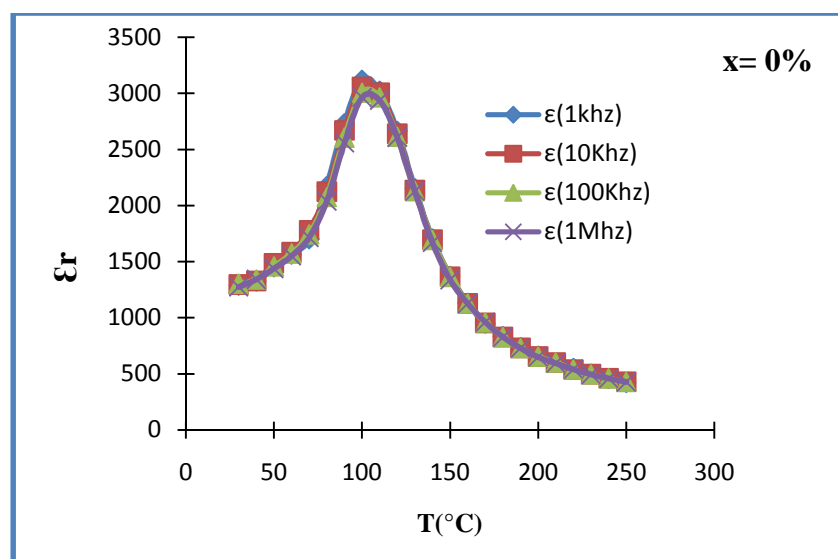
Les courbes  $\epsilon_r=f(T)$ , présentent une anomalie diélectrique à haute température pour toutes les compositions, cette anomalie est attribuée à la transition de phase quadratique –cubique, qui correspond aussi à la transition ferroélectrique- para électrique [35].

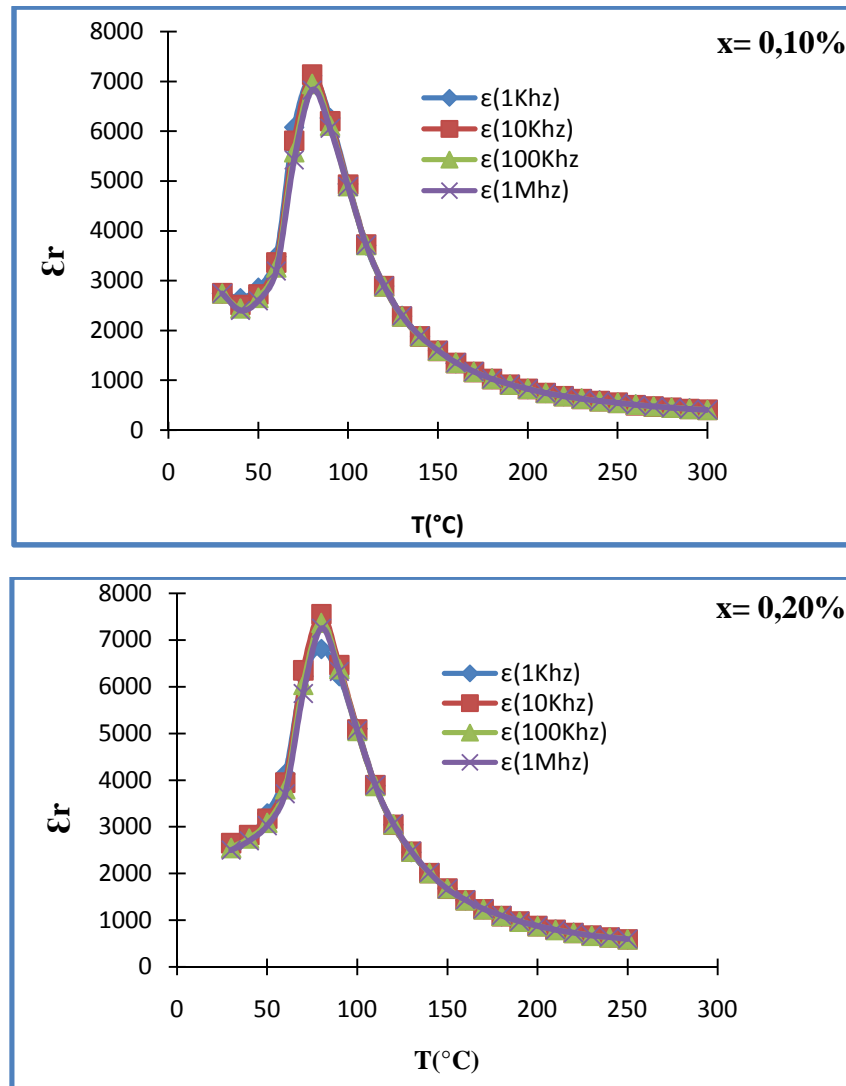
Une deuxième transition (rhomboédrique-quadratique) à basse température (40°C) n'est observable que pour la composition  $x=0.1\%$ , ce qui est probablement du au déplacement de cette transition à des températures plus basses pour les deux autres compositions (0, et 0.2% (Li-Al)).

Les céramiques BCTZ montrent un comportement diffus de la transition de phase ferroélectrique-para électrique caractérisé par un élargissement du pic de la constante diélectrique  $\epsilon_r(T)$ , et une dispersion en fréquence dans la région de transition [30].

La température qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique est appelée la température de curie  $T_c$  [3], cette dernière diminue avec l'ajout de Li-Al dans la composition elle passe de 100°C pour  $x=0\%$  à 80°C pour 0.1et 0.2%.

On remarque aussi une augmentation de la permittivité diélectrique avec le taux de dopage ce qui est du à l'augmentation de la densité et à l'existence de plusieurs directions de polarisation en raison de l'existence d'un mélange de phases [37,38].





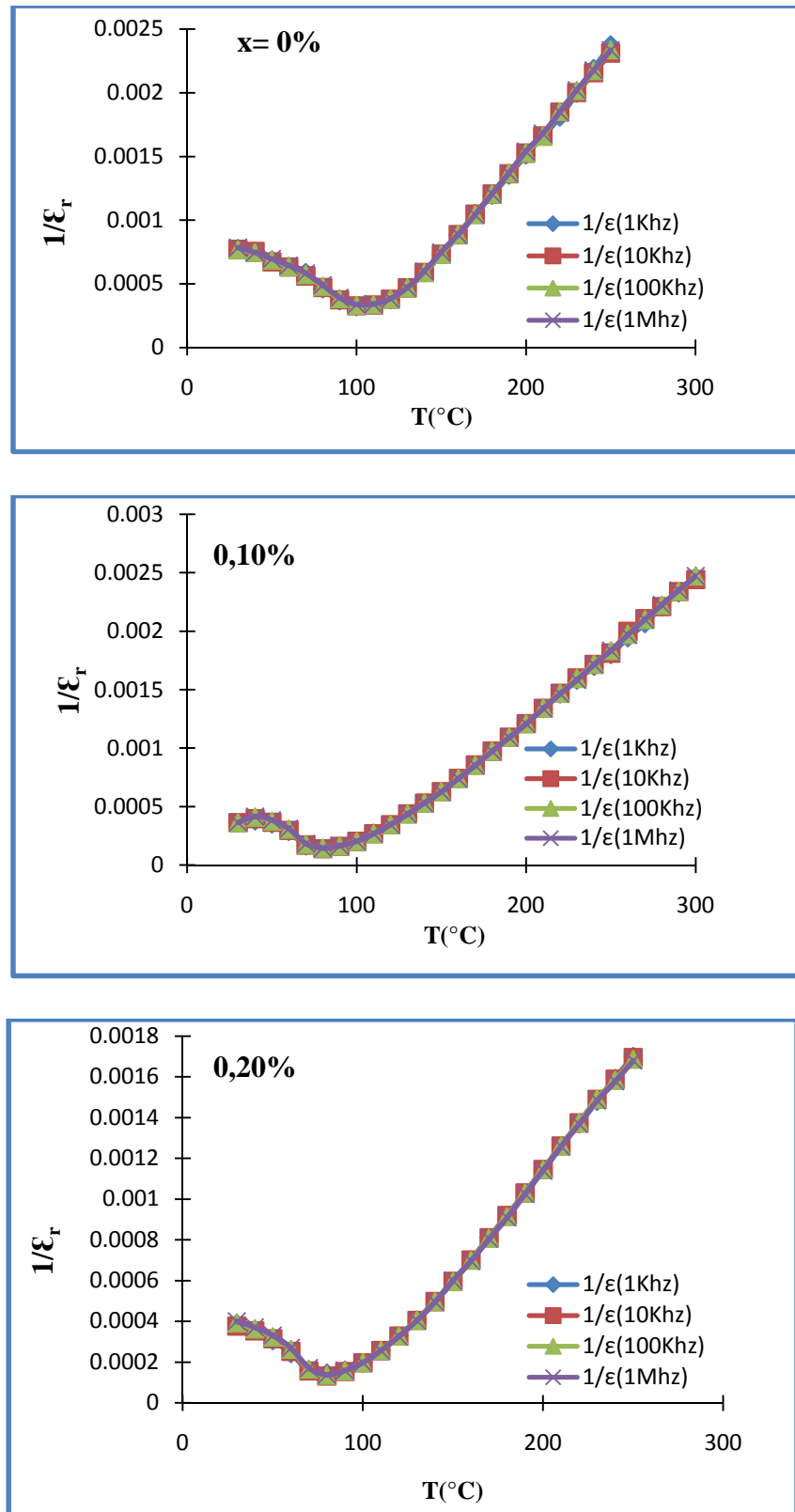
**Figure.III.4 :** Variation de permittivité diélectrique en fonction de la température  
À différentes fréquences pour BCTZ-x%(Li-Al) avec  $x= 0, 0.1, 0.2\%$

La figure.III.5, présente les courbes de l'inverse de la permittivité en fonction de la température à différentes fréquences. On remarque que ces courbes présentent une déviation à la loi de Curie- Weiss, Le degré de déviation à la loi de curie –Weiss est calculé en utilisant l'équation :

$$\Delta T_m = T_m - T_d$$

$T_m$  : la température au maximum de la permittivité ( $\epsilon_{\text{max}}$ ).

$T_d$  : désigne la température pour laquelle le constant diélectrique commence à suivre la loi du curie –Weiss.



**Figure.III.5 :** Variation de l'inverse de permittivité en fonction de la température à (1kHz, 10kHz, 100kHz, 1MHz)

## Chapitre III : Résultats et discussions

Pour la caractérisation de la dispersion diélectrique et la diffusivité de la transition de phase dans les matériaux ferroélectrique complexes, nous avons utilisé la loi de curie-Weiss modifiée qui est une expression empirique proposée par K.Uchino et Nomura [39]. Elle s'écrit sous la forme suivante :

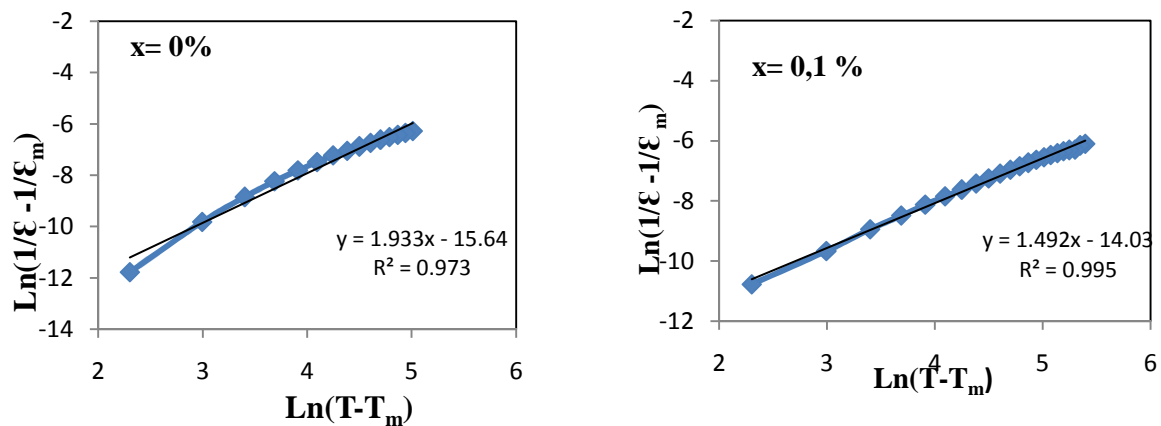
$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C}$$

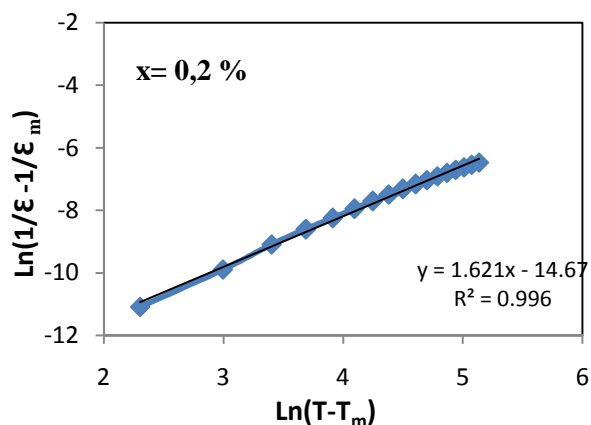
$$1 \leq \gamma \leq 2$$

- ✚ **C** : la constante de curie –Weiss.
- ✚  **$\gamma$** : le coefficient de diffusion, il donne des informations sur la nature de transition de phase de matériau étudié.
- ✚ Pour  **$\gamma = 1$**  on obtient la loi de curie-Weiss normale (transition de phase de 1<sup>er</sup> ordre pour un ferroélectrique classique).
- ✚ Pour  **$\gamma = 2$**  décrit une transition de phase diffuse (Transition de phase de 2<sup>ème</sup> ordre pour un ferroélectrique relaxeur).

Les courbes  $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$  en fonction de  $\ln(T-T_m)$  à 1 kHz sont représentées dans les figures.III.6.

Une relation linéaire est obtenue pour toutes les compositions, les valeurs de  $\gamma$  sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe.





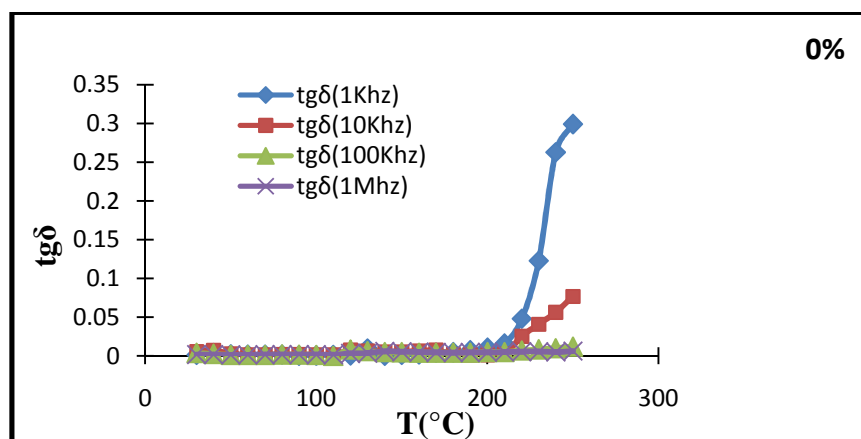
**Figure.III.6 :** Variation de  $\text{Ln}\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$  en fonction de  $\text{Ln}(T-T_m)$  à 1kHz

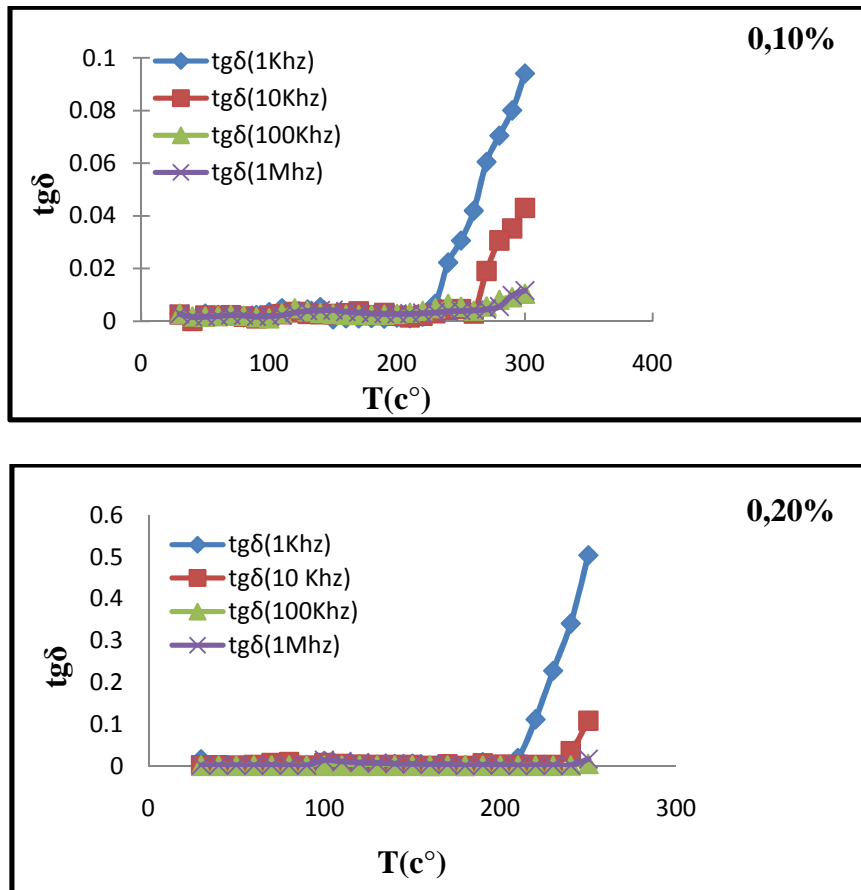
Pour les céramiques BCTZ-x%(Li-Al)

Les valeurs de  $\gamma$  calculées sont égales à : 1.94, 1.49, et 1.62 pour  $x=0, 0.1, 0.2$  respectivement. Ainsi les échantillons étudiés présentent une transition de phase diffuse. Le comportement diffus attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et B [5].

### III.4.2. Variation des pertes diélectriques avec la température

La figure.III.7, présente Les courbes des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences, pour toutes les compositions les pertes diélectriques sont faibles à température ambiante, ce qui confirme la bonne densification des céramiques [40]. On remarque aussi qu'au –delà de  $T_c$ , les pertes diélectriques augmentent avec la température ce qui est du à l'augmentation de défauts dans le matériau.





**Figure.III.7 :** Pertes diélectriques en fonction de température à différentes fréquences

## CONCLUSION

---

Au cours de ce travail nous avons étudié l'effet des dopants ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sur les propriétés structurales, microstructurales, et diélectriques de la composition  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ).

Les différentes compositions BCTZ.-x%(Li-Al) avec  $x = 0, 0.1, 0.2$ , et  $0.3\%$  ont été synthétisées par la voie solide, les céramiques ont été frittées à  $1450^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Les mesures de densités par poussée d'Archimède, ont montrées une amélioration de densité relative des céramiques avec le dopage, l'ajout de  $0.1\%$  ( $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+}$ ) conduit à l'augmentation de taux de densification de  $94$  à  $97\%$ , et atteint  $98\%$  pour la composition  $x=0.3\%$ .

L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation de phases pures et bien cristallisées de structure pérovskite, ce qui confirme l'incorporation des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans le réseau de BCTZ, Le déplacement des pics vers les angles élevés confirme aussi ce résultat.

Le dédoublement des pics à  $45^\circ$  montre que notre composition se situe dans la zone morpho tropique (FMP) ou les deux phases quadratiques et rhomboédrique coexistent.

L'ajout des dopants  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Li}^+$  limite la croissance des grains et mène à une microstructure plus fine.

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique, et pertes diélectriques) réalisées entre  $25^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  à différentes fréquences, montrent que la substitution par  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  augmente le maximum de permittivité et diminue les pertes diélectriques, ce qui est attribué à la bonne densification, et à la cristallisation des phases dans la zone morpho tropique.

## CONCLUSION

---

De là on peut conclure l'importance d'avoir des céramiques denses et de structure bi phasique (quadratique-rhomboédrique), pour avoir une forte réponse diélectrique.

## Références bibliographiques

---

- [1]. **Y. Feng, Weiss-Li, D. Xu, Y-L. Qiao, Y. Yu, Y. Zhao, W-D.Fei,** " Defect Engineering of Lead-Free Piezoelectric with High Piezoelectric Properties and Temperature-Stability.8(2015) 9231-9241.
- [2]. **Pr. Welter,** Matériaux Diélectriques, Institut Le Bel, 9ème étage nord.
- [3]. **K. Khalfaoui,** Effet de CuO sur la densification et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition  $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.06}\text{Ta}_{0.04})\text{O}_3$ , mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2014).
- [4]. **T. Tawara, I. Suemune and H. Kumano,** Strong coupling of Cds Quantum Dots to Confined Photonic Modes in ZnSe-based Microcavities, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 13, (2002), 403-407.
- [5]. **E.R. La Serra, Y. Charbouillot, P. Baudry and M.A. Aegerter,** Preparation and characterization of thin films of  $\text{TiO}_2\text{-PbO}$  and  $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  compositions, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 121, (1990), 323–328.
- [6]. **S. Orłowska,** Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Thèse de doctorat de l'École Centrale, Lyon (2003).
- [7]. **P. Robert,** Matériaux pour l'électronique, Ed. Dunod, Vol. 2, (1987), 225.
- [8]. **You JH, Kim DH, Lee YH, Lee IH, Lee SH, Kim IS, et al.** *Intergr Ferroelectr* 2009, 105,p. 18.
- [9]. **T. Amar,** matériaux diélectriques, chapitre 7.
- [10]. **S. Malika,** l'effet de dopage d'élément sur les propriétés diélectrique et piézoélectrique de la composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  synthésée par la technique Sol-Gel, Mmoire de magister, Université de tizi ouzou, 2012.
- [11]. **M. Soumiya,** Synthèse et caractérisation physicochimique de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  avec:  $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ . Mémoire de Master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès (2014).
- [12]. **Z. P. Yang, Y.F. Chang, L.L. Wei,** *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007).
- [13]. **Jaeger. RE, Egerton.L.** *Am Ceram Soc* 1962, 45, p.209-13.
- [14]. **M. Arshad, A. S. Ahmed, A. Azam, A.H. Naqvi,** Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, 577 (2013) 469–474.
- [15]. **G. Frèdiric,** Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doctorat, (2002).

## Références bibliographiques

---

- [16]. **A.BENAYAD**, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application. Thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005. 159p.
- [17]. **F.Z. Fadil**, « Synthèse et Caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines », thèse de doctorat, l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès- Maroc ; Université de Lorraine-France, (2012).
- [18]. **A.Parent**, Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des microgyromètres vibrants. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Orsay – Université de Paris-Sud, 2008. 167p.
- [19]. **B. Philippe**, propriétés et applications des céramiques. Paris, Hermès Science Publication, P 178-180, 2001.
- [20]. **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  ( $M = \text{Ba, Ca}$ ), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005.
- [21]. **M. Khachane**, Etudes des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalio-terreux et multicouche ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Univ. Toulon (France), 2008.
- [22]. **B. Noheda, D. E. Cox, G. SHIRAN and al**, Appl. Phys. Lett, vol.74, (1999), 2059-2061
- [23]. **C. Huber**, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences. Thèse de doctorat, Université BORDEAUX I (2003).
- [24]. **Liu W**, Ren X Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. Phys Rev Lett 103 (2009) 257602.
- [25]. **Jinghui Gao, Dezheng Xue, Yu Wang, Dong Wang, Lixue Zhang et al**, Applied Physics Letters. 99 (2011) 092901.
- [26]. **T. B. Weston, A. H. Webster et ses coll**, "variation in propriétés with composition in lead zirconate Titanate ceramics", J. Canad ceramic Soc, vol. 36, 1967, pp. 15-20.
- [27]. **L. Benguigui**, "Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhombohedral in the perovskite ferroelectric", J. solid sc, vol.11, 1972, pp. 825-828.
- [28]. **L. Hamzioui**, « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  effet du dopage, thèse de Doctorat, université Mohamed khaidar Biskra, Algérie (2013).
- [29]. **A. Boutarfaia**, Thèse de Magister. Université de Constantine (1992).

## Références bibliographiques

---

- [30]. **F. Benabdallah**, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et Électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  ) Corrélations structures et propriétés », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France (2013).
- [31]. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy, Volume 324, Issue 4, February 1997, Pages 239-255.
- [32]. **A. Chaouchi**, Recherche de formulations diélectriques compatible avec un cofrittage Argent, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2006).
- [33]. **X. Chen, X. Ruan, K. Zhao, X. He, J.Zeng, Y. Li, L. Zheng, C. H. Park, G. Li**," Low sintering temperature and high piezoelectric properties of Li-doped  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  lead-free ceramic", Journal of Alloys and Compounds. 632 (2015) 103-109.
- [34]. **Y. Feng, Weiss-Li, D. Xu, Y-L. Qiao, Y.Yu, Y. Zhao, W-D.Fei**," Defect Engineering of Lead-Free Piezoelectric with High Piezoelectric Properties and Temperature-Stability.8(2015) 9231-9241.
- [35]. **Z. Naima**, Recherche de nouvelle composition céramique piézoélectrique performante exempte de plomb, thèse de doctorat, université mouloud Mammeri de tizi ouzo, 2016.
- [36]. **F.Kahoul, L.Hamzioui**," Dopage, étude des propriétés physiques des céramiques : PZT-SFN", Département de chimie industrielle de chimie appliquée, Revue Algérienne de Physique, université de Biskra, Algérie, 04(2010) 52-57.
- [37]. **S. Sen, P. Pramanik, R.N.P. Choudhary**, Ceram. Int. 33 (2007) 579–587.
- [38]. **W.D. Kingery, H.K. Browen, D.R. Uhlman**, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1976. pp. 516–532.
- [39]. **K. Uchino, S. Nomura**, Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase transition crystals, Ferroelectric. Lett. Sect. 44 (1982) 55-61.
- [40]. **Z.Yao, H. M.Cao**, Hao Effects of Nb doping on the microstructures and electrical properties of  $\text{Bi}_{0.44}(\text{Sc}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3-0.56\text{pbTiO}_3$  piezoelectric system, Journal of Alloys and Compounds, 2010,p 281-285.

## Références bibliographiques

---

## ***Résumé***

L'objectif principal de ce travail repose sur l'étude de l'effet des dopants sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques d'un matériau ferroélectrique de structure pérovskite. Pour cela une série de compositions de formule générale  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-x}\%(\text{Li-Al})$  avec  $x = 0, 0.1, 0.2, \text{ et } 0.3\%$  ont été synthétisées par voie solide. La caractérisation par DRX sur céramiques frittées à  $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$ , a montrée la formation de phases pures de structures pérovskites, Les mesures diélectriques effectuées en fonction de la température et la fréquence ont montrées que l'incorporation des ions  $\text{Li}^+$   $\text{Al}^{3+}$  augmentent la réponse diélectrique et diminue le facteur de dissipation notamment pour la composition  $x=0.1\%$ .

**Mot clés :** Céramique BCTZ, DRX, voie solide, mesures diélectriques.

## ***Abstract***

The main objective of this work is the study of the effects of dopants on structural, microstructural and dielectric properties of a ferroelectric material with a perovskite structure. A series of compositions of general formula  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-x}\%(\text{Li-Al})$  with  $x = 0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3\%$  were synthesized by solid state reaction. Characterization of sintered ceramics by XRD, showed that all compositions studied have pure perovskite structure with no detectable second phase. The temperature and frequency dependence of dielectric properties showed that substitution by  $(\text{Li}^+, \text{Al}^{3+})$  ions increase the dielectric response and decrease the dissipation factor especially for the composition  $x = 0.1\%$ .

**Keywords:** BCTZ ceramic, DRX, solid state, dielectric properties.