

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

## MEMOIRE

*De fin d'études*

## MASTER 2

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie et Physique des matériaux

Présenté par :

Hakima BELKADI

Sujet :

Etude des propriétés électrique et diélectrique de la  
composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (en présence d'agent  
LiF)

Présenté devant le jury :

Mr. A.ELIAS	Professeur	UMMTO	Président
Mr. A. CHAOUCHI	Maitre de conférence/A	UMMTO	Promoteur
Mme. H. IBOUKHOULAF	Maitre de conférence /A	UMMTO	Examinatrice
Mme. O.HOCINE	Maitre de conférence/B	UMMTO	Examinatrice

Promotion 2011-2012

## **Remerciements :**

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

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Ahcene CHAOUCHI, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a été mon guide, pour sa disponibilité, sa rigueur, son soutien et son engagement durant la réalisation de ce mémoire.*

*Je présente mes grands remerciements à madame Naima ZAYDI pour son aide dans le domaine d'expérience*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur S. TEZKRATT, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, de m'avoir accepté dans son laboratoire (LCAGC).*

*J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

# Dédicaces :

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant sa gratitude et sa reconnaissance durant toute notre existence.*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents.*

*À mon très cher mari*

*Ma grande mère*

*À mes beau parents : Mokrane et Oirdia*

*Mes très chers frères : Mehdi, Ali, Ghani et Tahar*

*Mes très chères sœurs : Hassina, Hasima et Dahbia*

*À ma sœur Nacira et son mari Mohamed*

*À mes belles sœurs : Rzika et Karmen*

*Mes nièces et neveux : Ayham, Kinda, Nelia*

*À mes très chères amies : Salima et Lohra.*

*À qui m'ont apporté affection et soutien lors de la réalisation de ce travail*

## Liste des figures :

Figure I.1 : Les bandes d'énergies .....	5
Figure I.2 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergies indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et la bande d'énergie.....	6
Figure I.3 : Diagramme de Fresnel.....	10
Figure I.4 : Représentation de l'effet direct et l'effet inverse de matériau piézoélectrique.....	14
Figure I.5 : Les piézoélectriques naturelles.....	15
Figure I.6 : Cristal possède un centre de symétrie .....	15
Figure I.7 : Cristal ne possède pas de centre de symétrie .....	16
Figure I.8 : Classement cristallines selon leurs propriétés .....	20
Figure I.9 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique .....	21
Figure I.10 : Illustration de la notion de domaines ferroélectriques .....	22
Figure I.11 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique .....	22
Figure I.12 : Le cycle d'hystérésis à différentes températures.....	23
Figure I.13 : Une des représentations de la structure pérovskite .....	25
Figure I.14 : Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	25
Figure I.15 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes .....	26
Figure I.16 : Structure pérovskite cubique de $BaTiO_3$ .....	27
Figure I.17 : Différentes phases de $BaTiO_3$ .....	29
Figure I.18 : Représentation de la structure de NBT.....	30
Figure I.19 : Représentation des axes de la maille hexagonale de NBT .....	31
Figure I.20 : Schéma des différentes transitions de phase dans NBT .....	32
Figure I.21 : Représentation de l'ordre entre $Na^+$ et $Bi^{3+}$ dans la maille tetragonale (Pointillés verts) définie par Petzelt et al.....	32
Figure I.22 : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température.....	34

Figure I.23 : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de NBT à différentes températures .....	34
Figure I.24 : Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux .....	36
Figure I.25 : Représentation de Nyquist d'un solide réel.....	37
Figure II.1 : Schéma d'un attritor de laboratoire.....	41
Figure II.2 : Pulvérisette (broyeur planétaire).....	41
Figure II.3 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel .....	43
Figure II.4 : Représentation schématique de la transition sol-gel et obtention de xérogel .....	44
Figure II.5 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores .....	47
Figure II.6 : Principales étapes de fabrication d'une céramique .....	48
Figure II.7: Schéma d'un moule de pressage uni-axiale .....	50
Figure II.8 : Mise en forme par pressage isostatique, pressage isotrope.....	51
Figure II.7 : Cycle thermique de calcination.....	53
Figure II.8 : Cycle thermique de frittage.....	55
Figure III.1: La spectroscopie d'impédance mètre.....	58
Figure III.2 : Les électrodes de platine.....	58
Figure III.3 : $Z'$ en fonction de la fréquence de NBT (0.25% de LiF).....	60
Figure III.4 : $Z'$ en fonction de la fréquence de NBT (0.75 % de LiF).....	61
Figure III.5 : $Z''$ en fonction de la fréquence de NBT (0.25% de LiF) .....	62
Figure III.6 : $Z''$ en fonction de la fréquence de NBT (0.75% de LiF) .....	63
Figure III.7 : $Z''$ en fonction de $Z'$ de NBT (0.25% de LiF) .....	65
Figure III.8 : $Z''$ en fonction de $Z'$ (0.75% de LiF) .....	66
Figure III.9 : Evolution de la permittivité relative de NBT (0.25% LiF) en fonction de la température.....	67
Figure III.10 : $\text{tg } \delta$ en fonction de la température (0.25% LiF).....	69
Figure III.11 : $\text{tg } \delta$ en fonction de la température (0.75% LiF).....	69

Figure III.12 : Variation de $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ en fonction de $\text{Ln}(f)$ (0.25% LiF).....	71
Figure III.13: Variation de $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ en fonction de $\text{Ln}(f)$ (0.75%LiF).....	72
Figure III.14 : Variation de $\text{Ln}(\sigma_{ac})$ en fonction de $\text{Ln}(10^3/T)$ .....	73
Figure III.15 : Diffractomètre Philips X'pert .....	73
Figure III.16: Diagramme de diffraction des rayons X du matériau NBT en présence de 0.25% de LiF .....	75

## Liste des tableaux :

<b>Tableau I.1 :</b> Les différents types de polarisation.....	8
<b>Tableau I.2 :</b> Les permittivités relatives de quelques matériaux .....	9
<b>Tableau I.3 :</b> Les équations piézoélectriques .....	17
<b>Tableau II.1:</b> Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés .....	53
<b>Tableau III. 1 :</b> Notations des grandeurs physiques que l'on peut mesurer sur HP 4284 A ...	57

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES .....</b>	<b>4</b>
I.1. Structure des matériaux.....	5
I.2. Les matériaux diélectriques .....	6
I.2.1. Définition .....	6
I.2.2. Phénomène de polarisation .....	7
I.2.3. Les types de polarisation.....	7
I.2.3.a. Polarisation ionique.....	7
I.2.3.b. Polarisation d'interface .....	7
I.2.3.c. Polarisation dipolaire .....	7
I.2.3.d Polarisation électrique.....	8
I.2.4. Les propriétés diélectriques .....	8
I.2.4.a. La constante diélectrique.....	8
I.2.4.b. Les pertes diélectriques.....	9
I.2.4.c. La résistivité d'isolement .....	11
I.2.4.d. La rigidité diélectrique .....	11
I.2.5. Classement des diélectriques .....	12
I.2.5.a. Quelques milieux solides usuels .....	12
I.2.5.b. Diélectriques liquides.....	12
I.2.6. L'utilisation des matériaux diélectriques .....	13
I.3. La piézoélectricité.....	13
I.3.1. Définition .....	13
I.3.2. Les piézoélectriques naturelles .....	14
I.3.3. Les matériaux piézoélectriques.....	15
I.3.4. Les propriétés des matériaux piézoélectriques .....	16

I.3.4.a. Les équations piézoélectriques.....	16
I.3.4.b Les constantes piézoélectriques .....	17
I.4. les matériaux ferroélectriques .....	19
I.4.1. Rappel .....	19
I.4.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques .....	20
I.4.3. Domaine ferroélectrique .....	21
I.4.4. Cycle d'hystérésis .....	22
I.4.5. Vieillessement .....	22
I.4.6. Température de Curie et transition de phase.....	23
I.4.7. Les principaux matériaux ferroélectriques.....	23
I.4.7.a. Les monocristaux .....	23
I.4.7.b. Les polymères .....	23
I.4.7.c. Les céramiques massives .....	24
I.4.8. Cristaux ferroélectriques pérovskites.....	24
I.5. Titane de baryum $BaTiO_3$ .....	27
I.6. Le titane de sodium et de bismuth $Na_{0.5} Ba_{0.5} TiO_3$ .....	29
I.6.1 La structure de NBT.....	29
I.6.2. Evolution de la symétrie cristalline.....	31
I.6.3 Propriété ferroélectriques et diélectriques .....	33
I.7. Généralités et principe de Spectroscopie d'impédance électriques (SIE).....	35
I.8. Conclusion .....	39
<b>CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES CERAMIQUES.....</b>	<b>40</b>
II.1. Les différentes techniques de synthèse des céramiques .....	41
II.1.1. Les synthèses par voie solide « mélangeage-broyage » .....	41
II.1.1.a. Le broyage par attrition.....	41
II.1.1.b Le broyeur planétaire (pulvérisette) .....	42
II.1.1.c. Les inconvénients et les avantages de la voie solide .....	43

II.1.2. Les synthèses par voie liquide (chimique) .....	43
II.1.2.1. Le procédé de coprécipitation d'oxalates et d'hydroxyde.....	43
II.1.2.2. Synthèse par voie hydrothermale .....	43
II.1.2.3. Le procédé sol-gel .....	44
II.1.2.3.a. Le sol.....	45
II.1.2.3.b. Le gel et le xérogel .....	45
II.1.2.3.c. Mécanismes réactionnels .....	45
II.1.2.3.d. Avantages et les inconvénients de procédé sol-gel .....	48
II.2. Les céramiques .....	48
II.2.1. Fabrication d'une céramique .....	49
II.2.1.a. La matière première .....	49
II.2.1.b. Mélange. Broyage.....	50
II.2.1.c. Chamottage ou calcination.....	50
II.2.1.d. Broyage de chamotte .....	51
II.2.1.e. Mise en forme .....	51
II.2.1.f. Le frittage .....	52
II.3. Mode d'opérateur .....	55
II.3.1 Choix des précurseurs.....	55
II.3.2 La technique d'élaboration .....	55
<b><u>CHAPITRE III</u> : CARACTERISATION DES CERAMIQUES .....</b>	<b>58</b>
III.1.Introduction .....	59
III.2. Les propriétés diélectriques.....	59
III.2.1. Conditions expérimentale.....	59
III.2.2. Résultat et discussions.....	61
III.2.2.a. La spectroscopie d'impédance .....	61
III.2.2.b. Les mesures diélectriques.....	65
III.2.2.c. La conductivité diélectrique .....	70
III.3 Analyse de la structure cristalline, diffraction des rayons X.....	73
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>79</b>

## I.1. Structure des matériaux :

Dans un solide cristallin, les électrons occupent des états quantiques, chacun de ces états est caractérisé par une énergie, l'ensemble des énergies accessibles par les électrons est appelé le spectre. Pour tous les solides cristallins, ce spectre est constitué de plusieurs bandes d'énergies accessibles et séparées par des bandes interdites.

Conformément au principe d'exclusion de Pauli, les électrons d'un cristal se répartissent sur des états quantiques distincts. A basses températures et à température ambiante, tous les états de basse énergie sont occupés; les bandes se remplissent ainsi par niveaux d'énergies croissants. Les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons, qui restent localisé autour de chaque atome. Des états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins) ont une énergie dans une bande appelée **bande de valence** (Figure I.1).

Les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la **bande de conduction**, les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres, la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est appelée la bande interdite ( $E_g$ ) du matériau. Si cet intervalle est très important, aucun électron ne peuple la bande de conduction : **le matériau est isolant**. A l'inverse, si ce dernier est nul, des électrons peuvent circuler librement dans le cristal : **le solide est conducteur**.

D'un autre coté, si la valeur de la bande interdite est faible (de l'ordre de quelques eV), un électron peut facilement, s'il est excité (chaleur, rayonnement lumineux...), passer de la bande de valence à la bande de conduction : **le matériau est dit semi-conducteur** [1] (Figure I.2).

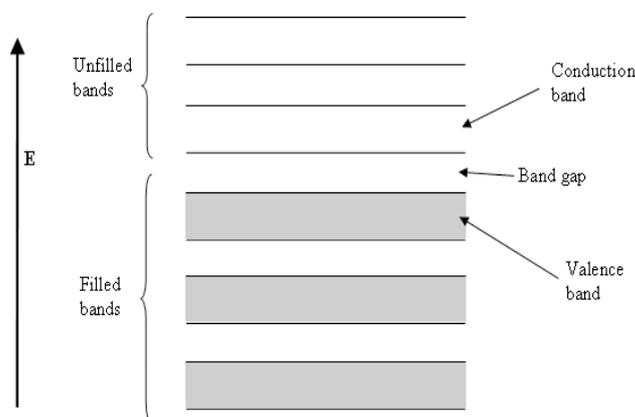
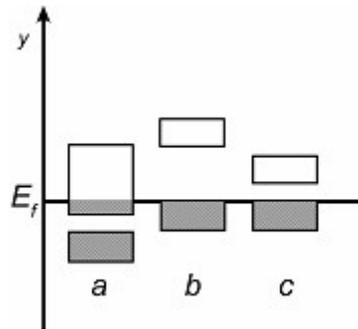


Figure I.1 : Les bandes d'énergie



**Figure I.2 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction a) Métal ; b) Isolant ; c) Semi-conducteur ; y) Energie. La valeur  $E_f$  s'appelle Energie de Fermi et correspond a l'énergie limite qui séparé, au zéro absolu, les niveaux occupés des niveaux vides. Cette énergie est caractéristique du matériau.**

## I.2. Les matériaux diélectriques :

### I.2.1. Définition :

Un isolant possède peu de charges libres, elles y sont piégées, contrairement à un matériau conducteur où les charges sont nombreuses et libres de se déplacer sous l'action d'un champ électromagnétique.

Un matériau est **diélectrique** s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois **isolant électrique** [2], ayant une résistivité élevée :  $10^8$  à  $10^{16} \Omega.m$  [3].

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique.

Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à notre échelle, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [2].

### I.2.2. Phénomène de polarisation :

En soumettant le matériau à un champ électrique des dipôles peuvent être créés. S'ils existaient déjà, cela peut avoir comme effet de tous les aligner dans le même sens. D'un point de vue microscopique, on peut relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome. Il est cependant impossible de mesurer de telles grandeurs microscopiques. On préfère utiliser une grandeur macroscopique, la polarisation, qui vaut la somme de tous les dipôles du matériau.

La polarisation  $P$  est souvent proportionnelle au champ électrique  $E$  qui l'a créé (ce cas est dit linéaire) :

$$P = \epsilon \chi \cdot E \quad (I-1)$$

Avec  $\epsilon$  est la constante diélectrique et  $\chi$  est la susceptibilité électrique du matériau, qui est un nombre complexe.

### I.2.3. Les types de polarisation :

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

#### I.2.3.a. Polarisation ionique :

Soit un solide ionique formé des ions  $A^+$  et  $B^-$ : les ions  $A^+$  et  $B^-$  sont placés sur deux sous-réseaux. En l'absence de champ électrique appliqué, les barycentres des charges positives et négatives coïncident dans chaque maille et le moment dipolaire électrique est nul. Si le champ électrique  $E$  est appliqué, les ions  $A^+$  et  $B^-$  se déplacent et un dipôle électrique apparaît dans chaque maille élémentaire. Le déplacement mutuel des ions a lieu dans un temps de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  seconde.

#### I.2.3.b. Polarisation d'interface (macroscopique ou de charge d'espace) :

Elle est due aux différents défauts où il peut y avoir accumulation de charges électriques: lacunes, centres d'impuretés, dislocations, interface de matériaux hétérogènes.

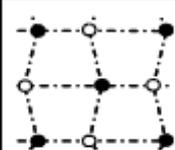
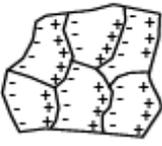
#### I.2.3.c. Polarisation dipolaire ou d'orientation :

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 et liée avec l'agitation thermique des molécules, la température exerce un effet appréciable sur ce type de polarisation.

## I.2.3.d. Polarisation électronique :

Tous les matériaux présentent le phénomène de polarisation électronique. Sous l'effet d'un champ électrique, les nuages électroniques se déplacent par rapport aux noyaux, et une polarisation électrique  $P$  apparaît cette polarisation se produit rapidement durant un bref moment (de l'ordre de  $10^{-15}$ s). Les électrons ont une faible inertie (masse) et réagissent très bien à des champs oscillants. Le mécanisme de polarisation électronique reste actif jusqu'à de très hautes fréquences,  $10^{16}$  à  $10^{17}$  Hertz [4].

**Tableau. I.1 : Les différents types de polarisation**

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.2.4. Les propriétés diélectriques :

### I.2.4.a. Constante diélectrique:

La constante diélectrique, appelée aussi la permittivité relative. Elle est définie à celle du vide (ou à l'air) :

Sa capacité est :  $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$  (I-2)

Où :

- $\epsilon_0$  est la permittivité absolue de vide ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m)
- $e$  : l'épaisseur du matériau
- $S$  : la surface du matériau

Si le même matériau est rempli par un isolant, sa capacité devient :

$$C = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (I-3)$$

La permittivité relative est définie par le rapport :  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  (I-4)

La permittivité absolue est :  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = (Q \times C) / S$  (I-5)

La permittivité dépend de la température et de la fréquence

Pour l'air, les gaz et le vide,  $\epsilon_r = 1$ . Donc  $\epsilon = \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F / m

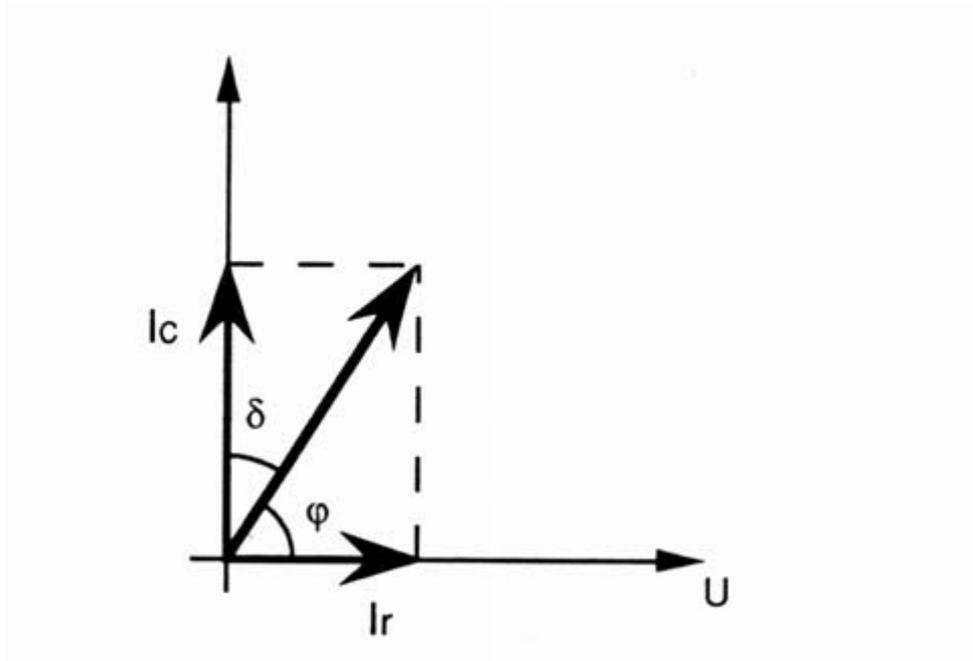
Pour tous les autres diélectriques,  $\epsilon_r > 1$ .

**Tableau I-2: Les permittivités relatives de quelques matériaux**

Matériau	$\epsilon_r$
Mylar	3
Papier	4.6
Micas	4.8
Verre	3.7 à 19
Aluminium	9
TiO <sub>2</sub>	150
BaTiO <sub>3</sub>	1500 à 4000

### I.2.4.b Les pertes diélectriques :

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [5]. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un matériau, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.



**Figure I-3 : Diagramme de Fresnel**

Lorsqu'une tension alternative  $U = U_0 \cos(\omega t)$  est appliquée aux bornes d'un matériau, le circuit est alors traversé par un courant d'intensité  $I = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$ . L'énergie qui est dissipée dans le matériau est de la forme  $UI \cos \varphi$ .

Si l'on considère un matériau parfait, l'angle  $\varphi$  est égal à  $90^\circ$ , d'où  $\cos \varphi = 0$ , et l'énergie dissipée par celui-ci est nulle. L'angle  $\varphi$ , ou  $\cos \varphi$ , caractérise donc les pertes subies dans le matériau. Dans le domaine de l'électronique,  $\varphi$  est très proche de  $\pi/2$  et l'habitude a été prise de représenter les pertes par le complément de l'angle  $\varphi$  noté  $\delta$ .

Les pertes diélectriques d'un matériau sont donc caractérisées par la tangente de l'angle des pertes  $\delta$ . Si les pertes sont très faibles (cas le plus fréquent rencontré en électronique), on peut appliquer l'approximation  $\tan \delta \approx \cos \varphi$ . En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'ohm, la tangente de l'angle des pertes s'exprime par la relation :

$$\tan \delta = I_r / I_c \quad (\text{I.6})$$

- ✚  $\delta$  : l'angle des pertes.
- ✚  $R$  : la résistance du composant.
- ✚  $X$  : la réactance du composant.

Les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté  $Q$ , est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q = 1 / \tan \delta \quad (\text{I.7})$$

Ce facteur de surtension est surtout utilisé pour la caractérisation des résonatrices hyperfréquences. On définit ainsi le facteur de mérite  $Q.f$  qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de résonance. Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence de résonance, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelle que soit la fréquence [6]. En pratique,  $Q.f$  est constant pour des fréquences supérieures à 5 GHz.

### I.2.4.c. La résistivité d'isolement :

La résistivité d'isolement  $\rho_i$  est le deuxième paramètre avec  $\tan \delta$  qui prend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [7]. Idéalement, elle devra être infinie pour qu'un courant dit de fuite ne puisse circuler dans le matériau. Ce cas limite, qui n'est jamais rencontré dans les matériaux réels, correspondrait à un isolant parfait, exempt de tout défaut.

Dans un tel cas, la largeur de la bande interdite serait infinie pour éviter la circulation de courants par effet tunnel.

Cette grandeur traduit donc une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité ionique et électrique. La résistance d'isolement dépend de la température, qui contribue à augmenter la mobilité et la concentration des porteurs de charges, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau. Des facteurs techniques peuvent également modifier ce paramètre, les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord [8].

La résistivité électrique  $\rho_i$  est déduite directement de la valeur de la résistance  $R_i$  par la relation :

$$R_i = \rho_i \frac{e}{S} \quad (\text{I-8})$$

✚  $R_i$  : résistance d'isolement.

✚  $\rho_i$  : résistivité d'isolement.

✚  $e$  : épaisseur du diélectrique.

✚  $S$  : la surface de l'électrode.

### I.2.4.d. La rigidité diélectrique :

Si on augmente la tension à laquelle est soumis un isolant au delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparaît un arc électrique dans l'isolant : courant intense traversant l'isolant en suivant un chemin formé par l'arc lui-même. Dans ce cas, l'isolant est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage, destruction de l'isolant, irréversible pour les isolants solides (carbonisation), réversible pour les isolants gazeux et liquides (recombinaison des ions avec des électrons).

Par rapport aux positions relatives de la direction du champ électrique et des surfaces principales de l'isolant, la rigidité diélectrique peut être transversale ou longitudinale.

La rigidité diélectrique dépend de :

- ❖ la fréquence,
- ❖ la forme
- ❖ la durée d'application de la tension.
- ❖ la température,
- ❖ la pression
- ❖ l'humidité de l'atmosphère ;
- ❖ la présence d'impuretés dans l'isolant (bulles d'air, humidité, ...).

### I.2.5. Classement des matériaux diélectriques :

Les diélectriques sont classés en deux types :

- Solide
- Liquide

#### I.2.5.a. Quelques milieux diélectriques solides usuels :

- Le verre, utilisé pour faire des isolateurs de lignes haute tension
- La céramique, très utilisée
- La plupart des plastiques
- Le Polypropylène, utilisé en particulier dans les condensateurs

#### I.2.5.b. Diélectriques liquides :

Ils présentent l'avantage de se régénérer après un claquage ; ils servent aussi au refroidissement par convection ou par évaporation (les isolants liquides ont généralement une bonne conductivité thermique), ils sont utilisés seuls ou bien ils imbibent un isolant solide dont ils remplissent les vides.

- **Huiles minérales** : Dérivés du pétrole, utilisées dans les transformateurs, les disjoncteurs, les condensateurs et les câbles.

-Rigidité diélectrique :  $G \approx 9 \text{ à } 10 \text{ kV/mm}$

- Facteur de dissipation :  $\tan \delta = 4.10^{-4}$

- Permittivité relative :  $\epsilon_r = 4 \text{ à } 6$ .

### ➤ Huiles synthétiques :

**Huiles chlorées** : inflammables (pas de risque d'incendies), utilisées pour les transformateurs, les disjoncteurs, les condensateurs.

**Huiles silicones** : résistent à des températures élevées.

**Huiles végétales (ricin)** : plastifiant dans la fabrication des vernis et des résines.

### I.2.6. L'utilisation des matériaux diélectriques :

Les diélectriques sont utilisés dans :

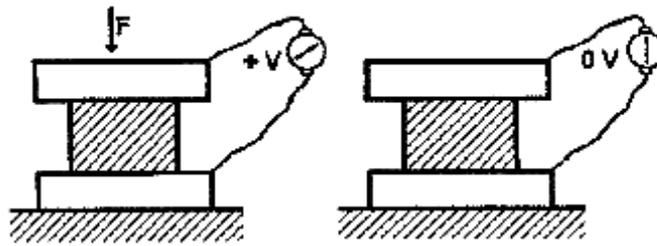
- ❖ Assurer une séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désires, protection des personnes et des équipements.
- ❖ Supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns des autres.
- ❖ Remplir les fonctions de diélectrique d'un condensateur.

### I.3. La piézoélectricité :

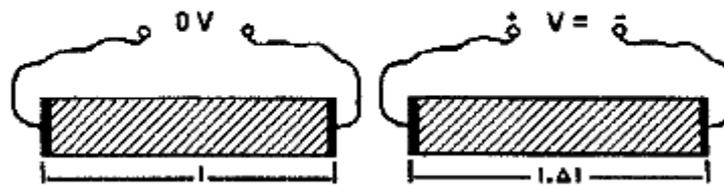
#### I.3.1 Définition :

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet s'appelle l'effet piézoélectrique direct (**figure I.4.a**). L'effet réciproque, est appelé effet piézoélectrique inverse (**figure I.4.b**); si l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [9]. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880, mais c'est Lippmann qui a déterminé théoriquement l'effet inverse qui est confirmé expérimentalement par les frères Curie. L'effet piézoélectrique est schématisé sur la (**figure I.4**).

**Énergie électrique <---> énergie mécanique**



a- On applique une force on récolte une tension (l'effet piézoélectrique direct)

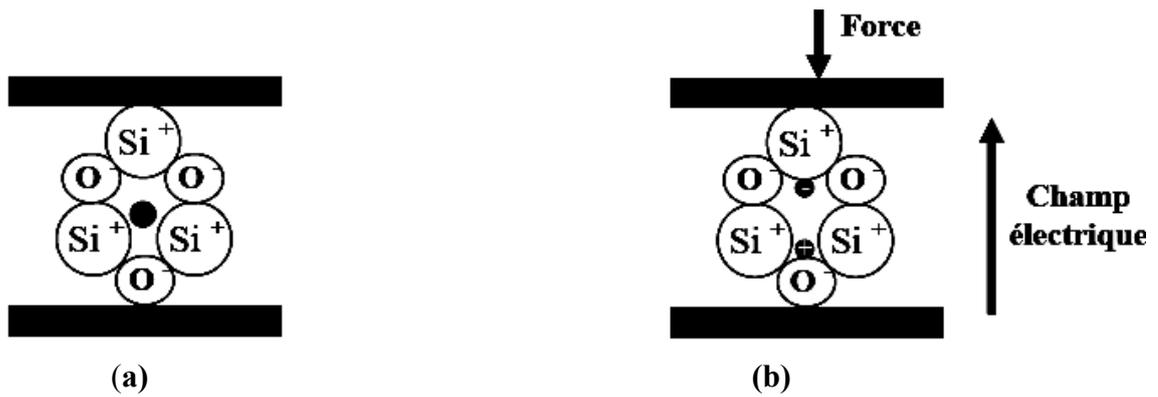


b- On applique une tension on récolte une déformation (l'effet piézoélectrique inverse)

**Figure I.4 : représentation de l'effet direct et l'effet inverse des matériaux piézoélectriques**

### I.3.2. Les piézoélectriques naturelles :

Certains cristaux naturels comme le quartz  $\text{SiO}_2$  sont piézoélectriques. Une maille de cristal de quartz est composée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative. On voit qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (le point noir) (**figure I.5.a**). Si on applique une force (compression), la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent, on crée ainsi un dipôle électrique, qui va faire apparaître des charges de signes opposés sur les électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Si au contraire, c'est-à-dire que l'on applique une différence de potentiel entre les électrodes, la maille cristalline qui se déforme, c'est l'effet inverse ou réciproque [10].



(a) Piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre, (b) avec une force appliquée.

Figure I.5 : Piézoélectricité naturelles

### I.3.3. Les matériaux piézoélectriques :

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier les propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique (absence de centre de symétrie) [11]. En effet, si l'application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle (figure I.6). Au contraire, dans le cristal, la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît (figure I.7) [12].

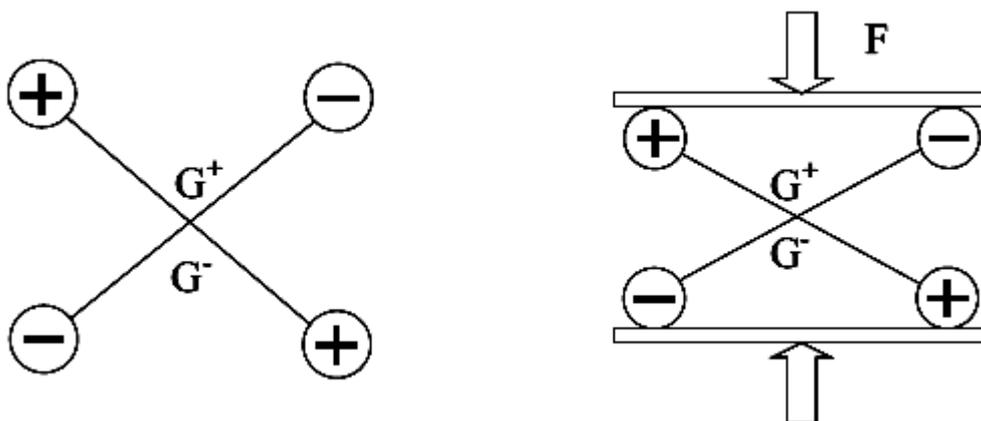


Figure I.6 : Cristal possédant un centre de symétrie

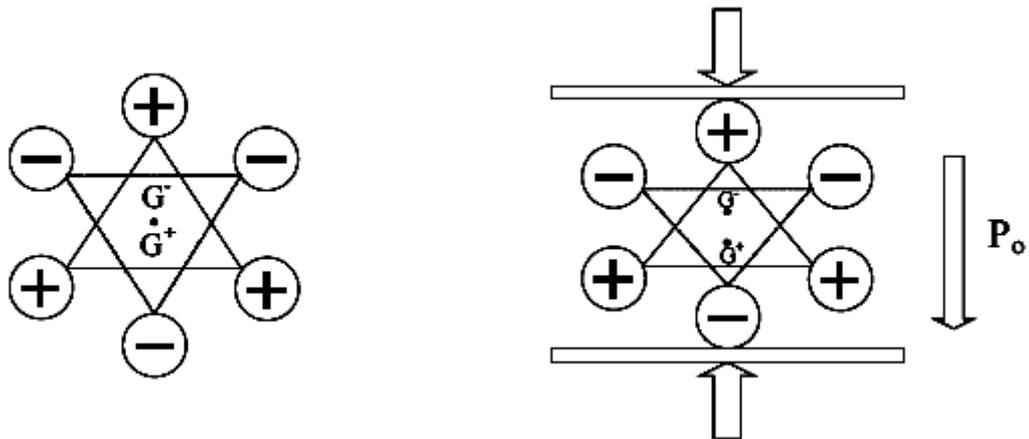


Figure I.7: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le barycentre des charges se déplace, créant une polarisation  $P_0$

### I.3.4. Les propriétés des matériaux piézoélectriques :

#### I.3.4.a. Les équations de la piézoélectricité :

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique) et vice-versa. Pour décrire le couplage entre les deux formes d'énergie dans un matériau piézoélectrique (mécanique et électrique), des équations piézoélectriques sont démontrées en reliant toutes les variables. Trois types de variables interviennent :

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

Soient  $S$  et  $T$ , respectivement la déformation et la contrainte et soient  $D$  et  $E$  respectivement l'induction électrique et le champ électrique. On peut alors dire que pour un matériau piézoélectrique on a :  $S$  ou  $T$  qui peut être fonction de  $D$  ou  $E$ .

**Tableau I.3 : Les équations piézoélectriques**

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = d T + \epsilon^T E$	$S = S^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - G^t T$	$S = S^D T + g^t D$
E, S	$D = e^S E + e S$	$T = C^E S - e^t E$
D, S	$E = \beta^S D - h^t S$	$T = C^D S - h^t D$

**Avec :**

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

$( )$  : Indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul.

D (C/m<sup>2</sup>) Déplacement électrique ou induction.

E (V/m) Champ électrique

T (N/m<sup>2</sup>) Contrainte mécanique

S (m/m) Déformation relative

s (m<sup>2</sup>/N) Compliance ou susceptibilité élastique

c (N/m<sup>2</sup>) Raideur ou constante élastique

$\epsilon$  (F/m) Permittivité électrique

$\beta$  (m/F) Constante d'imperméabilité diélectrique

d (C/N ou m/ V), e (C/m<sup>2</sup> ou N/V.m), g (V.m/N ou m<sup>2</sup>/C), h (V/m ou N/C) sont des constantes piézoélectriques.

### I.3.4.b. Les constantes piézoélectriques :

L'intensité des effets piézoélectriques est caractérisée par les constantes piézoélectriques : La constante de charge (d) traduit la proportionnalité entre la contrainte et l'induction à champ électrique nul ou constant.

La constante piézoélectrique (e) traduit la proportionnalité entre la déformation et le déplacement électrique à champ électrique nul ou constant.

La constante de tension (g) traduit la proportionnalité entre la contrainte mécanique et le champ électrique à déplacement électrique nul ou constant.

La constante piézoélectrique ( $h$ ) traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ électrique à déplacement électrique nul ou constant [13].

Il est possible d'écrire des relations matricielles entre les différentes constantes piézoélectriques :

$$\left\{ \begin{array}{l} d = s^T \cdot g = e \cdot S^E \\ e = s^S \cdot h = d \cdot c^E \\ g = \beta^T \cdot d = h \cdot s^D \\ h = \beta^S \cdot e = g \cdot c^D \end{array} \right. \quad (I-9)$$

La constante la plus utilisée est  $d$  avec :

$$d = \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = \frac{\partial^2 G}{\partial E \partial T} \quad (I-10)$$

Où  $G$  est l'énergie libre,  $D$  est le déplacement diélectrique :

$$D = \epsilon_0 \epsilon_T E + P \quad (I-11)$$

$P$  est la polarisation,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_T$  sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité diélectrique relative du matériau

On peut écrire :

$$d = S/E \quad (I-12)$$

Où :

$S$  : est la déformation mécanique

$E$  : le champ électrique.

Le coefficient piézoélectrique de charge  $d$  et en fait un tenseur qui peut être représenté suivant les trois axes  $d_{ijk}$ . En notation simplifiée, on utilisera par exemple le coefficient piézoélectrique  $d_{31}$ , dans lequel 1 indique la direction de la contrainte suivant l'axe 1 et 3 la direction du champ électrique suivant l'axe 3. La constante  $d$  est importante pour les systèmes devant produire du mouvement ou des vibrations par application d'une tension électrique.

La constante  $g$  :

$$g = E/T = d/\epsilon_0 \epsilon_T \quad (\epsilon_T \text{ la constante diélectrique}) \quad (I-13)$$

Les coefficients  $g$  sont importants pour les matériaux devant fournir de tension en réponse à une contrainte mécanique, tel que les détecteurs ultrasonores (hydrophones, sonars).

Les coefficients de couplage électromécaniques  $k$  ( $k_{33}$ ,  $k_{31}$ , ...) caractérisent l'efficacité de la transformation d'énergie entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique de déformation dans un piézoélectrique. Il s'exprime en pour cent.

Les matériaux piézoélectriques ayant les constantes  $d$  et les coefficients  $k$  les plus élevés sont PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) ou le PMN-PT ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ) pour lequel certaines constantes  $d$  atteignent  $1500 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  et le coefficient  $k \sim 90\%$

La piézoélectricité apparaît dans les matériaux ferroélectriques, mais elle n'est pas nécessairement liée à la ferroélectricité ; ainsi, le quartz non ferroélectrique est piézoélectrique. La seule condition imposée pour l'existence du piézoélectrique est l'absence de centre de symétrie. Un ferroélectrique est donc nécessairement piézoélectrique en dessous de la température de Curie.

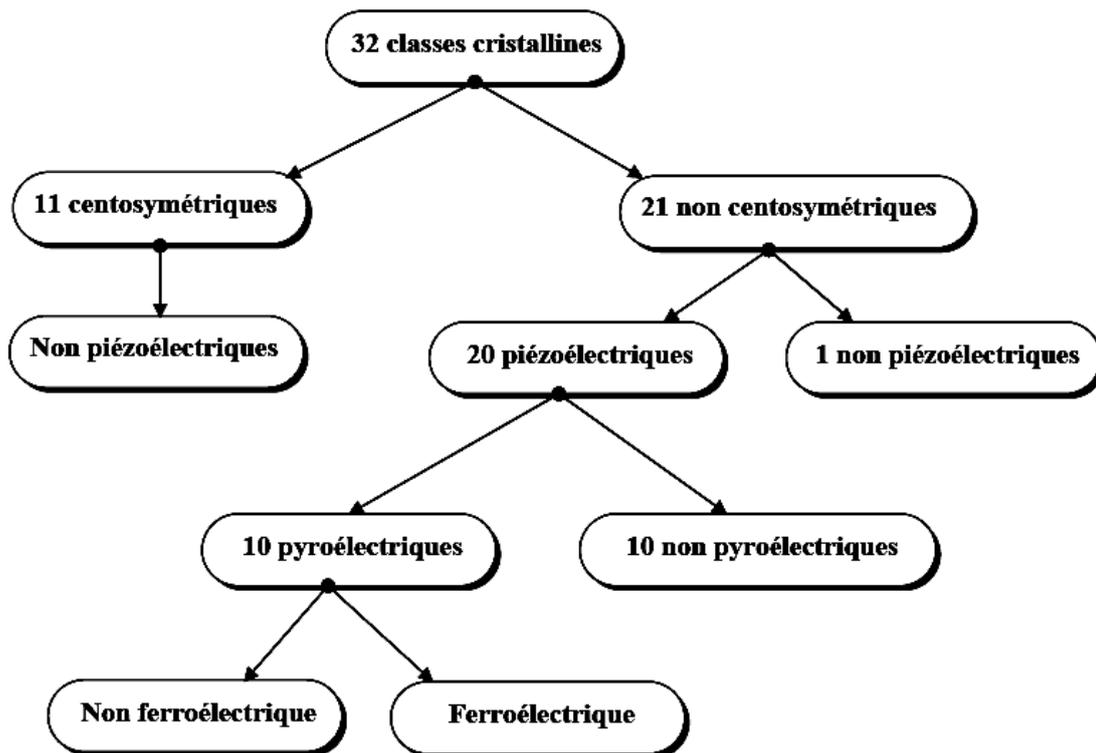
Les matériaux piézoélectriques sont également utilisés en traitement du signal pour réaliser des résonateurs, des filtres ou des lignes à retard. Le principe consiste à convertir le signal électrique en signal acoustique, traiter le signal acoustique, puis reconvertir le signal acoustique en signal électrique [14].

### I.4. Matériaux ferroélectriques :

#### I.4.1. Rappel :

Le phénomène appelé ferroélectricité, par analogie au ferromagnétisme, a été observé pour la première fois dans le sel de Rochelle en 1920 [15]. La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la **figure I.8**, la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense.

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un matériau est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives. La courbe de polarisation du matériau présente alors un cycle d'hystérésis, signature de l'état ferroélectrique. La ferroélectricité disparaît au dessus d'une certaine température appelée point de Curie, par analogie au ferromagnétisme. Au dessus de cette température, le matériau ne possède plus de polarisation spontanée, il est dans l'état para électrique. L'évolution de la polarisation est alors linéaire avec le champ électrique appliqué.



**Figure I.8 : Classement cristallines selon leurs propriétés.**

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique polycristallin ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [16]. Les céramiques polycristallines sont composées par des grains et joints des grains, un grain est composé par des domaines, chaque domaine peut avoir des dipôles orientés dans la même direction, chaque domaine présente donc une polarisation spontanée, deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [17].

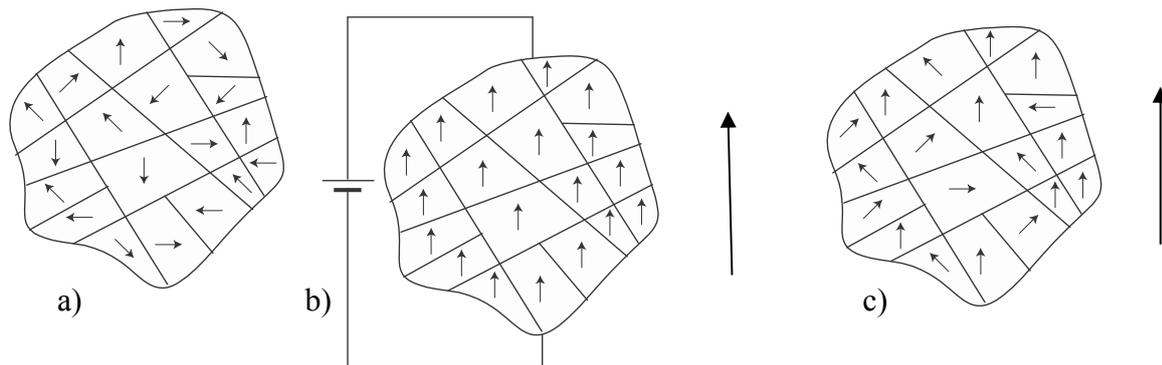
Un matériau ferroélectrique ne présente pas de propriété macroscopique piézoélectrique avant polarisation. Une fois polarisé il devient alors piézoélectrique.

## **I.4.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques :**

Les ferroélectriques sont des matériaux dont il est possible de réorienter l'axe de polarisation en les soumettant à un champ électrique suffisamment fort. Il s'avère que d'un point de vue macroscopique, le matériau ferroélectrique "non polarisé" est organisé en

différents domaines de polarisations aléatoires dont il résulte une polarisation macroscopique nulle (**figure I.9.a**).

Le matériau soumis à un champ électrique (**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  $P_s$ ). Cet effet de polarisation est "rémanent", c'est-à-dire lorsque on le supprime le champ électrique de tous les domaines ne retournent pas dans un état d'orientation aléatoire et il existe alors un état de polarisation macroscopique rémanent ( $P_r$ ) du matériau (**figure I.9.c**) [18].



**Figure I.9 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.**

### I.4.3. Domaines ferroélectriques:

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou polycristallins pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (**Figure I.10**). La forme et le nombre de ces domaines dépendent des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. Par exemple, Matthias [19] a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans  $\text{BaTiO}_3$  dépend fortement du champ électrique appliqué.

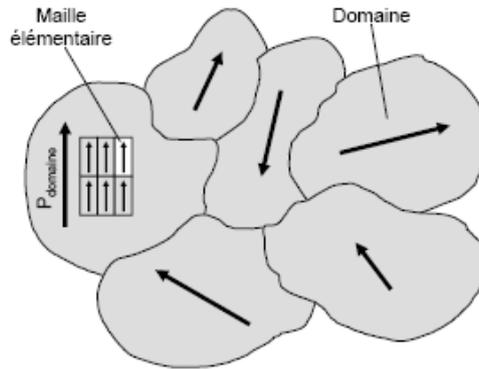


Figure I.10: Illustration de la notion de domaines ferroélectriques

#### I.4.4. Cycle d'hystérésis :

L'état de polarisation du matériau est donc hystérétique. C'est-à-dire qu'on peut le caractériser par un cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  (figure I.11). La polarisation est saturée à  $\pm P_s$  pour des valeurs de champ importantes (supérieures au champ coercitif  $E_c$ ) et la polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la polarisation à champ nul

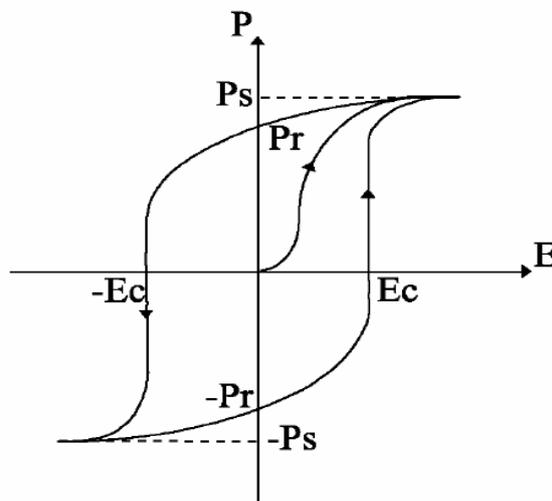


Figure I.11 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Un matériau ferroélectrique peut être polarisé si on le soumet à un champ électrique supérieur au champ coercitif. Un matériau ferroélectrique polarisé présente alors des propriétés piézoélectriques.

#### I.4.5. Vieillessement :

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la

configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne  $E_i$  de direction opposée à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

### I.4.6. Température de Curie et transition de phase :

Au-delà d'une certaine température (température de Curie) un matériau piézoélectrique perd ses propriétés. Pour les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques il s'agit d'un changement de phase structurale qui a pour conséquence de supprimer la polarisation rémanente. Le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique.

Dans le cas des matériaux piézoélectriques non ferroélectriques, cette notion existe et correspond aussi à un changement de structure cristalline. Par exemple à  $573\text{ °C}$  le quartz  $\alpha$  (structure trigonale) piézoélectrique se transforme en quartz  $\beta$  (structure hexagonale) non piézoélectrique.

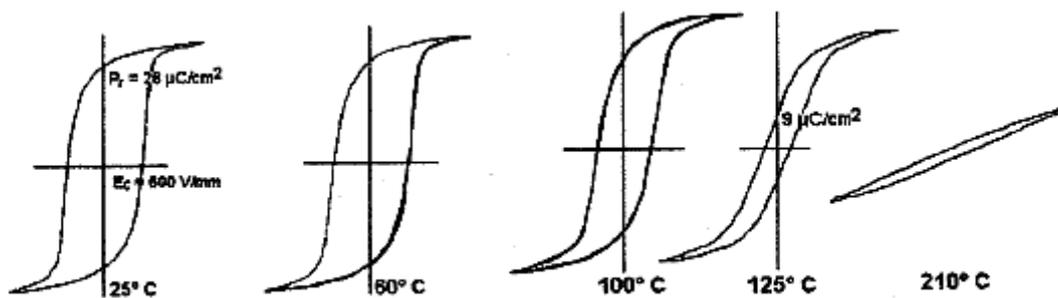


Figure I.12: Le cycle d'hystérésis à différentes températures

### I.4.7. Les principaux matériaux ferroélectriques :

Certains matériaux ferroélectriques ont des constantes diélectriques importantes. Parmi ces matériaux, trois types sont distingués : les monocristaux, les polymères et les céramiques.

**I.4.7.a. Les monocristaux :** dont le plus connu est le quartz, mais les monocristaux ferroélectriques sont difficiles à réaliser et les techniques mise en jeu sont délicates et coûteuses.

**I.4.7.b. Les polymères :** ont été découverts par Kawai en 1969, comme le Poly fluorure de vinilydène ou PVDF. Ces matériaux sont faciles à mettre en forme mais leur couplage électromécanique est faible (leurs coefficients de couplage étaient bien plus faibles que ceux des céramiques). Les applications industrielles des polymères piézoélectriques sont dans des domaines tels que les capteurs et les transducteurs.

**I.4.7.c. Les céramiques massives :** Elles présentent l'avantage de s'usiner facilement et il est possible d'obtenir des formes géométriques particulières destinées à des applications spécifiques. Les céramiques massives sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite, ces céramiques polycristallin sont fabriquées par plusieurs méthodes et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications. La famille des céramiques comporte de nombreux éléments, il y a par exemple les titanates de baryum  $\text{BaTiO}_3$  qui sont les ancêtres des céramiques actuelles, les titanates de plomb, et la famille de PZT (Zirconate Titanate de Plomb)

### **I.4.8. Cristaux ferroélectriques pérovskites :**

La pérovskite est un minéral de formule  $\text{CaTiO}_3$  nommée en hommage au minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski. On appelle structure pérovskite l'ensemble des cristaux présentant la même structure cristalline que la pérovskite.

La structure pérovskite est de type  $\text{ABO}_3$ . Elle est dite pseudo-cubique car dans sa forme la plus simple cette structure est cubique. Dans cette structure, O est invariablement un anion oxygène  $\text{O}^{2-}$  (divalent), le site A est rempli par un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ...) et le site B est rempli par un cation tétravalent ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ...)

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie

**Pm3m** où:

- les atomes **A** occupent les sommets des cubes,
- les atomes **B** occupent les centres des cubes,
- les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube. (**Figure I.13**)

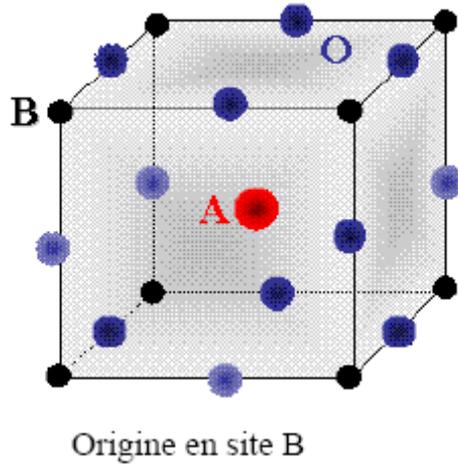


Figure I.13 : Une des représentations de la structure pérovskite

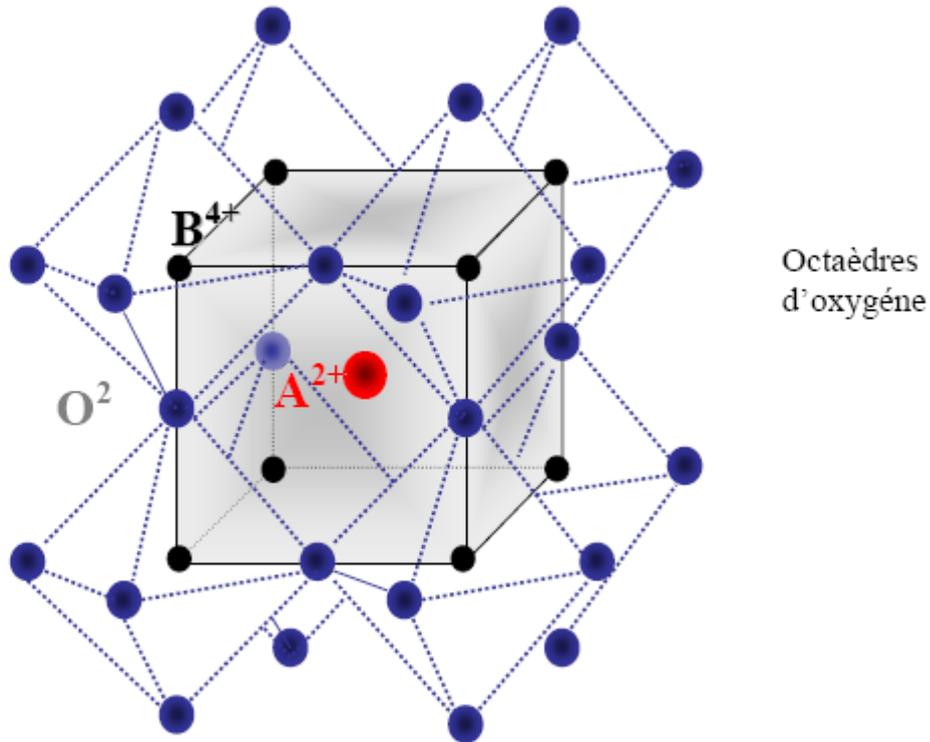


Figure I.14 : Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$

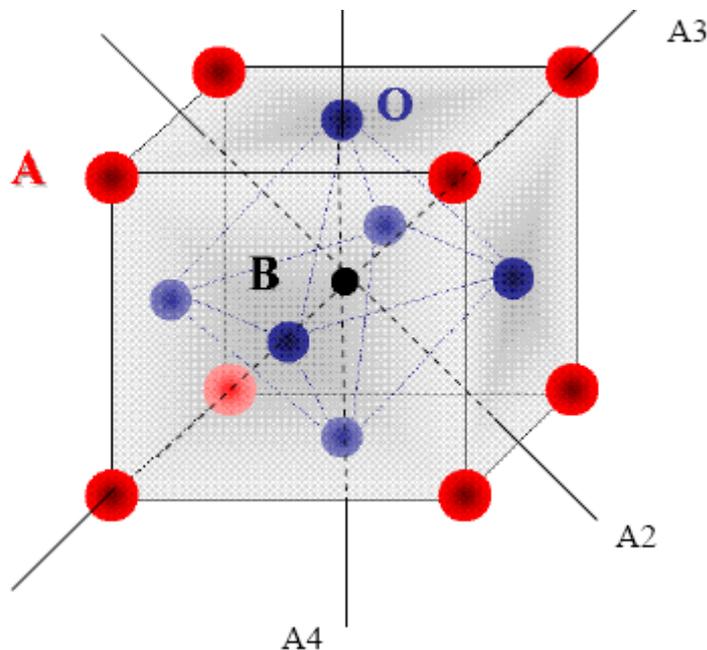
On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B** :

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ , ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites **A** ou **B** est /ou sont occupés par différents types de cations ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ , ...)

Dans la symétrie  $Pm\bar{3}m$  les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (Dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex.:  $\text{CaSnO}_3$ ).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion **B**) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la **figure I.15**

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique



**Figure I.15 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes**

Les déplacements des ions B selon ces directions sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison B-O dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion A le baryum on obtient avec le titane, comme ion B, le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) dont la structure est tetragonale à température ambiante parce que l'ion  $\text{Ti}^{+4}$  est assez petit pour pouvoir « bouger » à l'intérieur de l'octaèdre et prend une position décalée par rapport au centre, de ce fait, les matériaux et ferroélectrique.

A l'opposé,  $\text{BaSnO}_3$  est cubique et para électrique parce que l'ion  $\text{Sn}^{+4}$  plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut, cependant, y avoir des pivotements d'octaèdres avec des

symétries non cubiques mais para électriques comme c'est le cas dans le  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ , etc) [20].

### I.5. Titanate de baryum $\text{BaTiO}_3$ :

Le titanate de baryum est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. Par ailleurs,  $\text{BaTiO}_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques [21].

Ces différentes caractéristiques ont fait de lui « l'équivalent du fer » des matériaux ferroélectrique et jusqu'à présent le nombre de travaux qui s'effectuent dans le monde sur l'influence de différents paramètres sur les propriétés du titanate de baryum est impressionnant.

$\text{BaTiO}_3$  fait partie de la famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$ . Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie ( $T_C$ ), voisine de  $134^\circ\text{C}$  dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline.

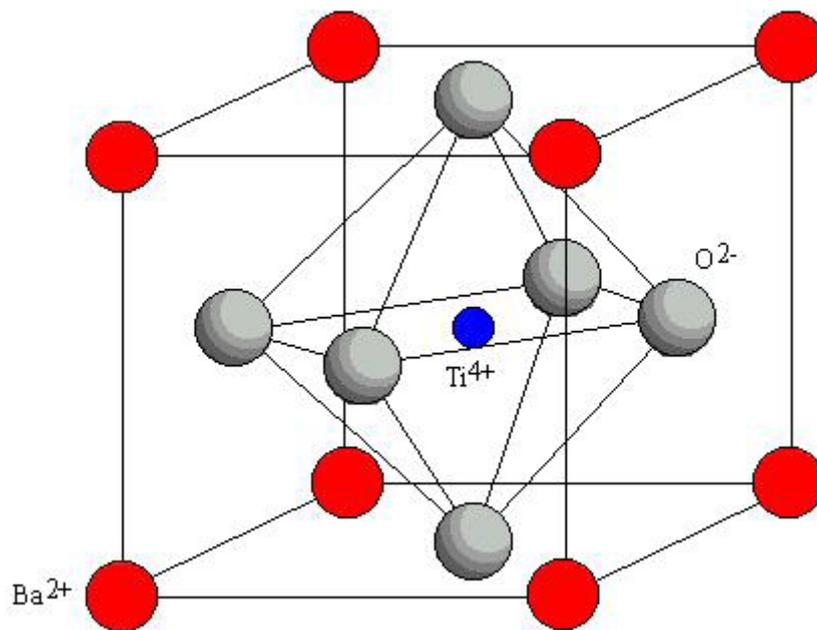


Figure I.16 : Structure pérovskite cubique de  $\text{BaTiO}_3$ .

Le point de curie d'un poly cristal du  $\text{BaTiO}_3$  est d'environ  $120^\circ\text{C}$  [22]. Au-dessus de cette température le  $\text{BaTiO}_3$  devient para électrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique ( $a = 4,009 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  centrosymétrique, non polaire et

non-piézoélectrique. En dessous du point de curie le BaTiO<sub>3</sub> est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tetragonale ( $a = 3,992 \text{ \AA}$  et  $c = 4,032 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace **P4mm**, stable jusqu'aux environs de 5°C. L'axe 4 de rotation est donc la direction polaire, assimilé à l'axe quadratique  $c$  de la maille cristalline. La direction de polarisation est donc parallèle à la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube de départ. Comme il existe six axes  $\langle 100 \rangle$  équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe  $c$ , les deux autres axes étant comprimés.

C'est le décalage du cation Ti<sup>4+</sup> par rapport au centre de l'octaèdre constitué par les six anions d'oxygènes qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique.

En dessous de 5°C, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace **Pmm**. Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire  $a$  et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique  $b$ . Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est dans ce cas parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions  $\langle 110 \rangle$  équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique.

Enfin à -90°C, une troisième transition de phase a lieu et le BaTiO<sub>3</sub> présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace **P3m** en dessous de -90°C. L'axe polaire est alors situé le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$  du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une élongation du cube le long d'une diagonale principale.

La maille cubique présentant quatre axes  $\langle 111 \rangle$  équivalents, il existe autant de directions de polarisation possibles dans la phase rhomboédrique. La **Figure I.17** représente les quatre phases du BaTiO<sub>3</sub> ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.

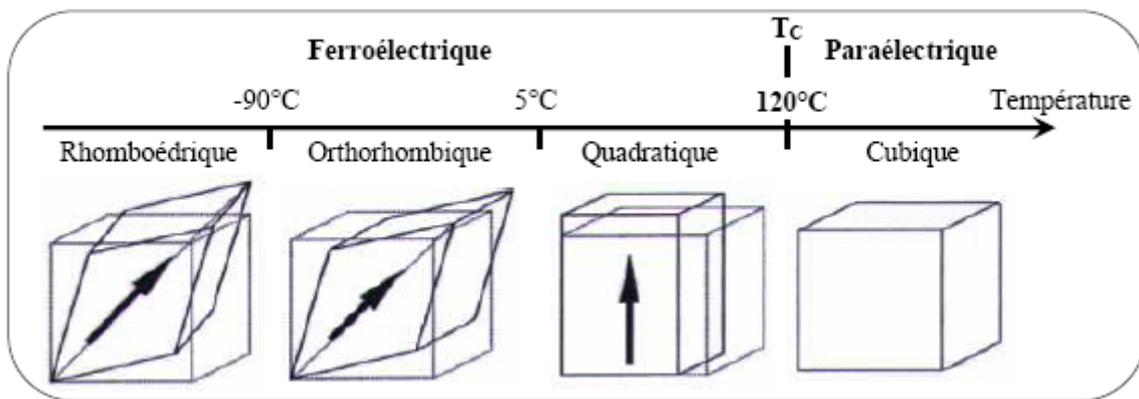


Figure I.17 : Différentes phases de BaTiO<sub>3</sub> [7]

## I.6. Le titane de sodium et de bismuth Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT) :

### I.6.1. La structure de NBT :

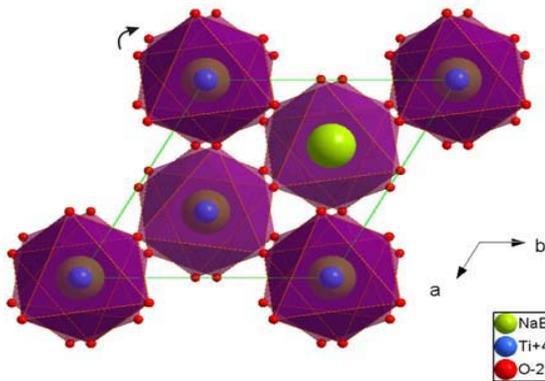
Le composé Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenskii [23]. Il est alors décrit comme une structure pérovskite dans laquelle, le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B. La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique R3m [24], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur monocristal [25] a permis de préciser que le groupe d'espace était R3c. Une étude plus récente réalisée également par diffraction des neutrons confirme ce résultat [26]. Les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante, ont été établis comme suit :  $a_H = 5.4887 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13.5048 \text{ \AA}$ .

La **figure I.18** présente cette structure vue selon l'axe  $[001]_H$  et selon l'axe perpendiculaire  $[210]_H$ .

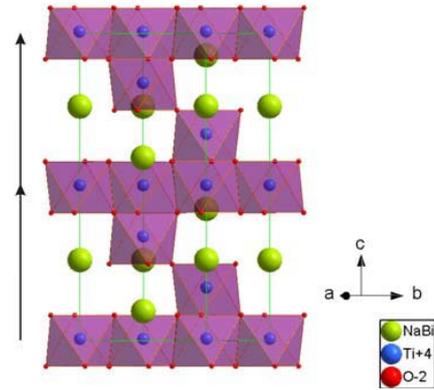
Partant de la structure prototype cubique, le facteur de Goldsmidt 't' de NBT, calculé à partir des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt [27], est légèrement inférieur à 1, ( $t=0.9$ ). En conséquence, une légère distorsion est attendue par rapport à la pérovskite prototype. Deux différences sont en fait observées :

- Les octaèdres d'oxygène présentent des rotations correspondant au système de tilts  $a^-a^-a^-$  dans la notation de Glazer [28]. Ces trois rotations autour des trois axes principaux de la pérovskite sont équivalents et correspondent par conséquent à une seule rotation autour de l'axe  $[111]_p$  de la structure prototype (grande diagonale du cube) (**figure I .18.a**). Du fait de la rotation, la maille cristalline de NBT est doublée suivant l'axe  $[111]_p$  équivalent à l'axe 'c' dans la maille hexagonale (**figure I 18.b**)

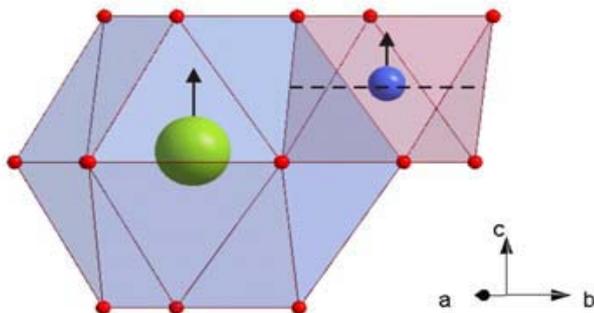
- Les cations A ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ), tout comme les cations B ( $\text{Ti}^{4+}$ ), ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont tout deux déplacés selon la direction de l'axe d'ordre 3 ( $[111]_p$  dans la maille pseudo cubique) (**figure I.18.c**). Ce déplacement confère à la structure de NBT un caractère polaire et les propriétés qui en découlent



a) Vue suivant  $[001]_H$  (axe d'ordre 3). La rotation des octaédres est symbolisée par la flèche.



b) Vue suivant  $[210]_H$  (perpendiculairement à l'axe d'ordres 3). Le doublement de la maille suivant l'axe ' $c_H$ ' est visualisé par les flèches.

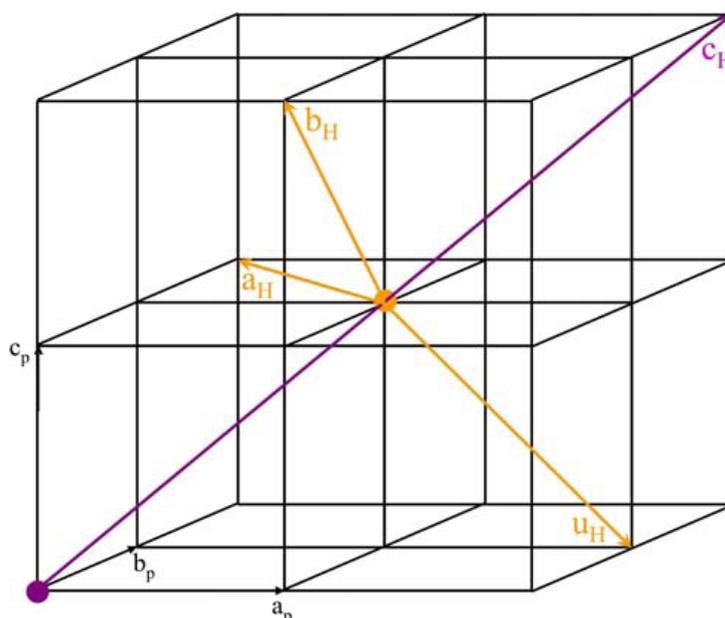


c) Représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet). Les cations A et B sont déplacés hors du centre de leur cavité suivant ' $c_H$ '

Figure I.18 : Représentation de la structure de NBT

Cependant, pour des raisons de représentation et pour certaines commodités de calculs, une maille hexagonale multiple est généralement utilisée pour décrire la maille rhomboédrique.

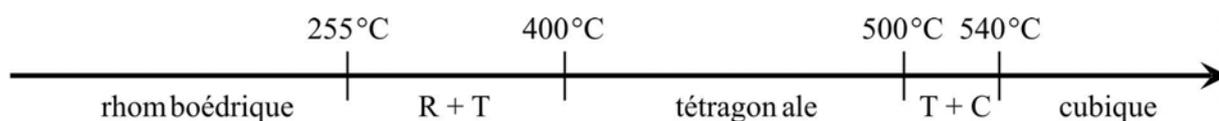
Les relations entre la maille hexagonale et la maille pseudo-cubique sont reportées sur la **figure I.19** ( $u_H = -a_H - b_H$ ). Afin de pouvoir appréhender simplement la déformation structurale de NBT par rapport à la maille prototype, il est utile de connaître le paramètre angulaire  $\alpha_p$  de la maille pseudo-cubique rhomboédrique ( $\alpha_p = 90^\circ$  pour une maille sans distorsion).



**Figure I.19 : Représentation des axes de la maille hexagonale de NBT**

### I.6.2. Evolution de la symétrie cristalline de NBT :

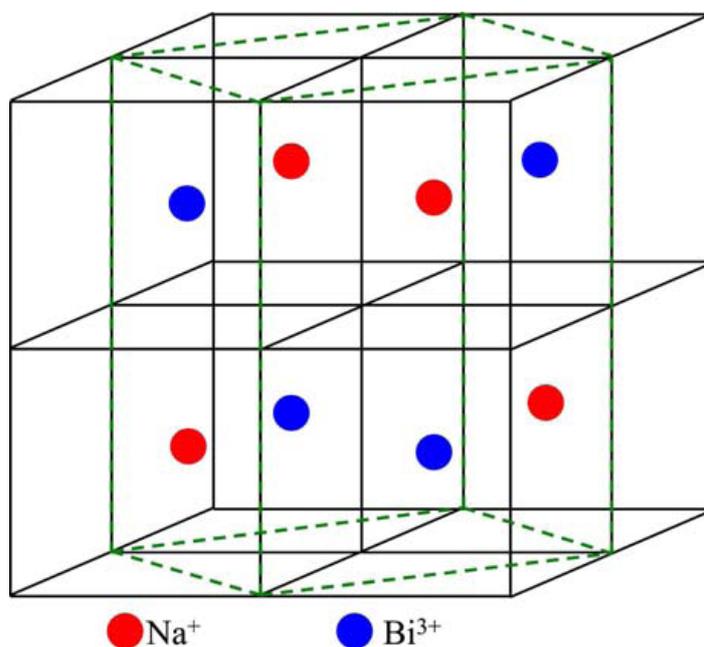
Les travaux portant sur l'étude en température de NBT s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Il existe donc trois variétés polymorphiques de NBT : une rhomboédrique (R), une tetragonale (T) et une cubique (C) (**figure I.20**). La transition  $C \rightarrow T$  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 ferroélectriques [29]. En revanche, la transition  $T \rightarrow R$  est beaucoup plus étalée en température et elle est jusqu'alors encore mal comprise. La **figure I.20** schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées.



**Figure I.20 : Schéma des différentes transitions de phase dans NBT**

Les différentes expériences in-situ menées en température par diffraction des rayons X et des neutrons sur des poudres ont montré la présence d'un désordre structural entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$ . En revanche, d'autres travaux menés par spectroscopie Raman et infrarouge, ainsi que par diffusion inélastique des neutrons [25] ont montré l'existence d'un ordre local entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sur une large gamme de température, incluant les trois variétés polymorphiques de NBT. Sur la base des travaux de Jones et al [26] ont déterminé d'autres groupes d'espace pour les variétés ordonnées rhomboédrique, tétragonale et cubique :  $R3$ ,  $P42nm$  et  $Fm3m$  respectivement. Dans les mailles correspondantes, les rotations d'octaèdres et les déplacements cationiques sont identiques à ceux observés dans les mailles désordonnées.

La **figure I.21** montre la maille tétragonale ordonnée. Dans ce cas, l'ordre entraîne un doublement supplémentaire de la périodicité de la maille suivant l'axe d'ordre 4 ( $c'_T = 2a_p$ ). Dans la maille rhomboédrique, l'ordre n'entraîne pas de doublement de périodicité de la maille, en revanche, le paramètre est doublé dans la maille cubique.



**Figure I.21 : Représentation de l'ordre entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  dans la maille tétragonale (Pointillés verts) définie par Petzelt et al.**

Enfin, signalons qu'une étude par spectrométrie Raman à très haute pression [30] a montré l'existence d'une autre variété polymorphique de NBT, dont la symétrie est orthorhombique et le groupe d'espace est Pnma. Dans cette variété, les octaèdres sont basculés suivant le système  $a^-b^+a^-$ , les cations B sont au centre des octaèdres et les cations A sont déplacés suivant  $[100]_p$ .

### I.6.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques de NBT :

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  $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 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, alors qu'il est plus faible sur monocristal (2.8 kV/mm [31]). En qualité de matériau ferroélectrique, NBT possède également des propriétés piézoélectriques. Ses coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de  $d_{33} = 65 \text{ pC/N}$ ,  $d_{31} = 15 \text{ pC/N}$ . [32]

En fonction de la température, NBT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. Plusieurs auteurs ont montré grâce à des mesures de courant pyroélectriques, que NBT est ferroélectrique jusqu'à 200-230°C (**figure I.22**). 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 (équivalent à un double maximum sur le cycle de courant présenté sur la (**figure I.23**)). Toutefois, les études par diffraction des rayons X et des neutrons 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, attestant de la présence d'une phase non centrosymétrique. C'est pourquoi Suchanicz, [33] a émis l'hypothèse que ce phénomène (double boucle) serait la réponse d'un système où plusieurs phases coexisteraient (rhomboédrique et tetragonale) sous l'action d'un champ électrique fort.

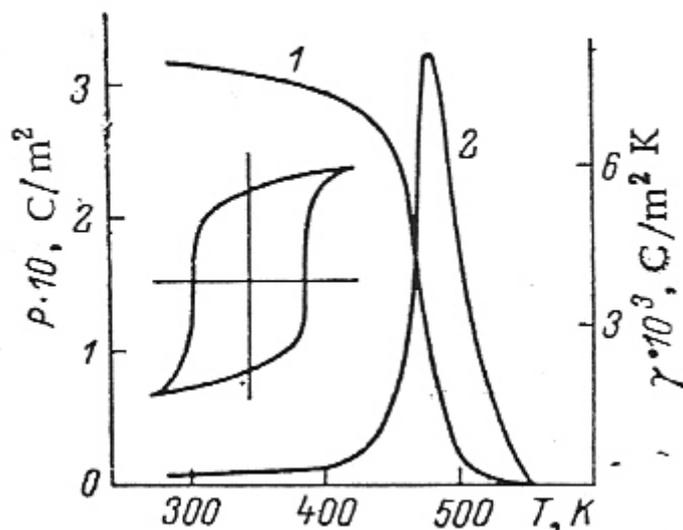


Figure I.22 : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température

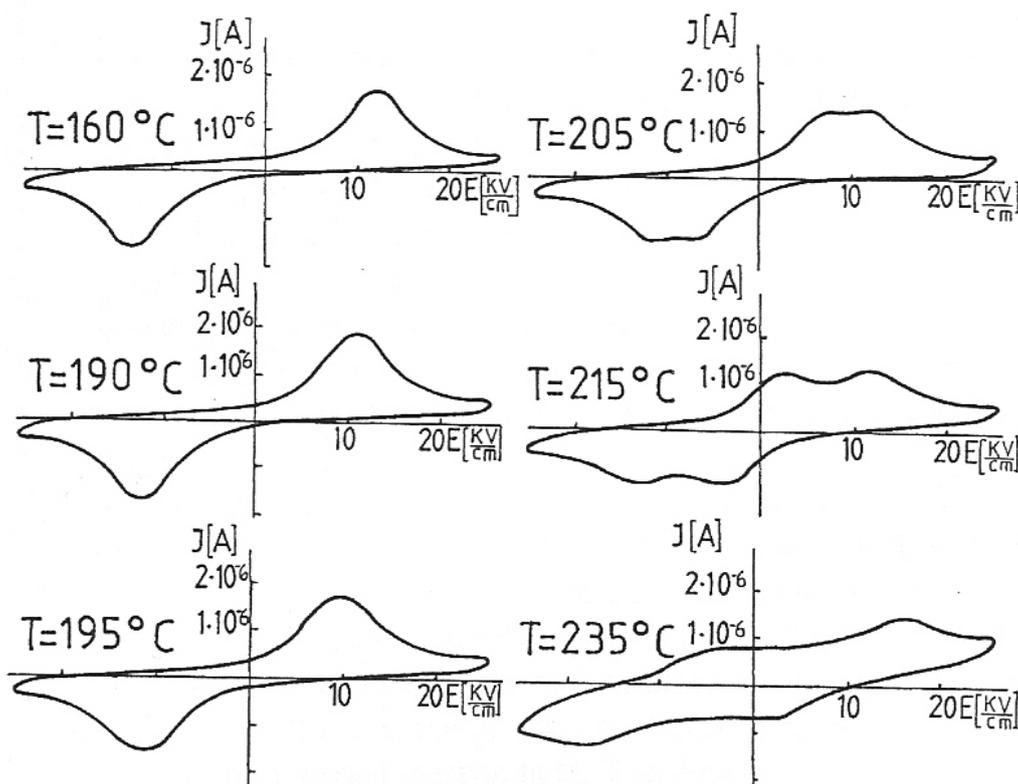


Figure I.23 : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différentes températures

**I.7. Généralités et principe de la spectroscopie d'impédancemètre (SIM) :**

La spectroscopie d'impédancemètre (SIM) est une méthode permettant d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique. Les mesures de conductivité sont en général réalisées en courant alternatif, sur une large bande de fréquence.

En théorie, lorsque l'on applique une tension alternative de la forme  $U(t) = U_0 \exp(\omega j t)$ ; ou  $\omega$  est la pulsation tel que  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence, la réponse de la forme :

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t + \varphi) \tag{I.13}$$

Où  $\varphi$  est le déphasage courant/tension.

L'impédance complexe se définit par:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \exp j\varphi = |Z'| \exp j\varphi = Z' + jZ'' \tag{I-14}$$

La partie réelle  $|Z'| = |Z| \cos(j)$  est la résistance, et la partie imaginaire  $|Z''| = |Z| \sin(j)$  est la réactance du dipôle. La SIM permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, les variations de  $Z''(\omega)$  en fonction de  $Z'(\omega)$  pour différentes valeurs de la pulsation  $\omega$ . Cette représentation dans le plan complexe est appelée diagramme de Nyquist.

L'interprétation des courbes de spectroscopie d'impédancemètre se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Elle permet ainsi d'attribuer un phénomène physique à chaque élément de ce circuit.

Dans le cas d'un matériau conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle :  $Z = R$  avec  $Z' = R$  et  $Z'' = 0$ . La représentation de Nyquist est alors, dans le cas idéal, une succession de points confondus sur l'axe des réels, à la valeur  $R$ .

Dans le cas d'un matériau inductif (en général fortement conducteur) la représentation met en jeu une inductance  $L$  :

$$Z = R + jL\omega \text{ avec } Z' = R \text{ et } Z'' = L\omega \tag{I-15}$$

Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{1}{j\omega C}, Z' = 0 \text{ et } Z'' = \frac{-j}{C\omega} \tag{I-16}$$

La représentation se traduit par une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs.

Dans le cas d'un matériau semi conducteur, le schéma équivalent peut être représenté par un circuit RC en parallèle. Avec :

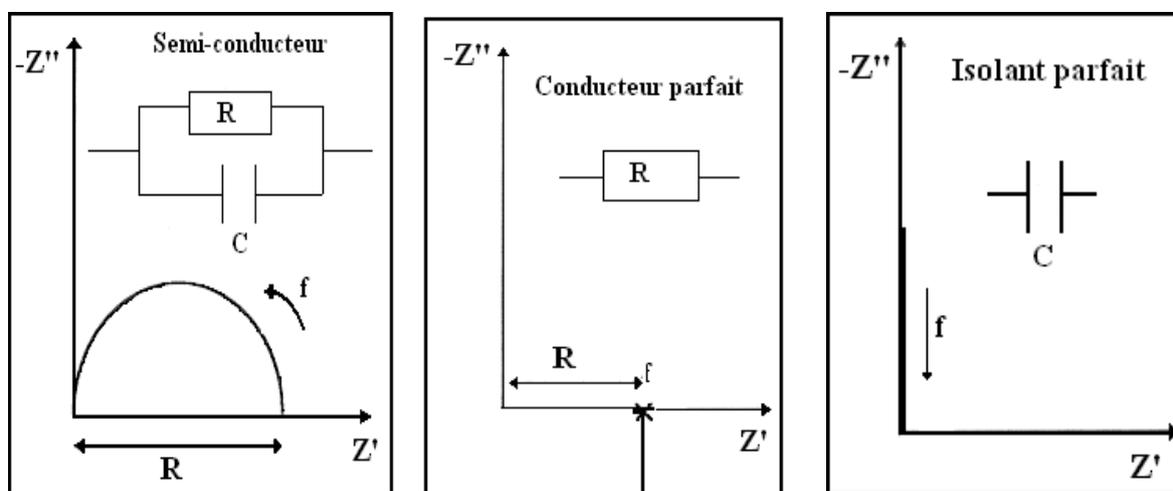
$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad I-17$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad Z' = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad Z'' = \frac{RC\omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad I-18$$

En regroupant  $Z'$  et  $Z''$ , on obtient une équation ( $Z''$ ,  $Z'$ ) :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4} \quad I-19$$

Ceci est l'équation cartésienne d'un demi-cercle de rayon  $R/2$  et de centre  $(R/2, 0)$ . La figure suivante illustre les diagrammes de Nyquist théoriques pour des matériaux semi-conducteurs, conducteurs parfait et isolants parfaits.



**Figure I.24 : Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux**

Expérimentalement, dans le cas des matériaux réels, le cercle n'est pas toujours centré sur l'axe des réels, mais peut être décalé d'un angle, dit angle de dépression (**Figure I.25**) est noté  $\delta$ .

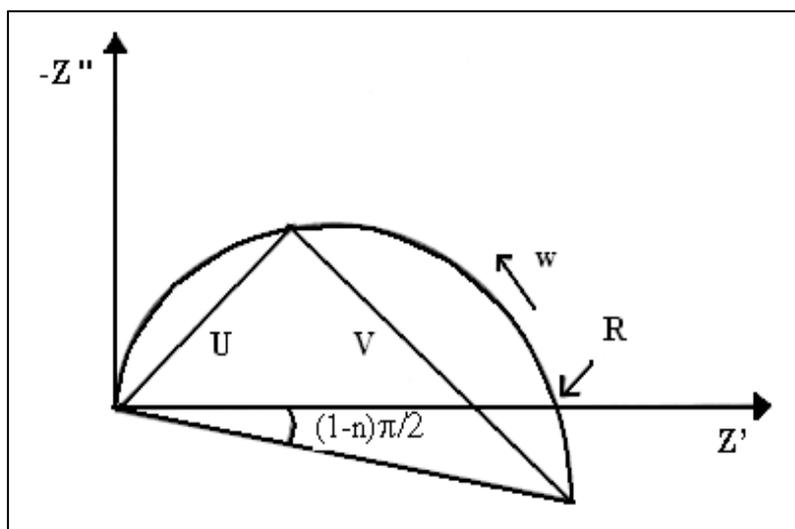


Figure I.25 : Représentation de Nyquist d'un solide réel

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter cette rotation dans le plan complexe. De multiples approches théoriques ont ensuite été proposées afin de donner un sens aux divers modèles mathématiques utilisés pour décrire ces observations [34]:

- Le modèle le plus fréquemment utilisé est le modèle dit CPE ou « Constant Phase Element » ou « élément de phase constante » qui correspond à l'impédance :

$$\frac{1}{Z(CPE)} = (A_{CPE})(j\omega)^n \quad I - 20$$

Où n désigne un exposant lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) :

$$\delta = (1-n)\pi/2 \quad I - 21$$

L'angle  $\delta = (1-n)\pi/2$  est généralement lié au caractère hétérogène des matériaux.

Dans ce modèle, la constante  $A_{CPE}$  qui remplace la capacité du circuit classique, n'a la dimension d'une capacité (Farad) que pour  $n=1$ . L'unité de la constante  $A_{CPE}$  notée  $[A_{CPE}]$  du terme CPE est une fonction de l'exposant n :  $[A_{CPE}] = (HZ)^{-n}(\Omega)^{-1}$

L'impédance équivalente pour un circuit R//CPE aurait pour expression :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + (A_{CPE})(j\omega)^n \quad I - 22$$

D'où :

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{R}}{[\mathbf{1} + \mathbf{R} (\mathbf{A}_{\text{CTE}})(\mathbf{j}\omega)^n]} \quad \mathbf{I} - \mathbf{23}$$

- Un autre modèle a été proposé par Jonsher pour calculer les valeurs de R et C dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression :

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{1} + (\mathbf{j} \mathbf{R} \mathbf{C} \omega)} \quad \mathbf{I} - \mathbf{24}$$

Dans ce dernier modèle la capacité C et la résistance R sont directement corrélées.

Enfin l'approche de Warburg a été développée dans le domaine de l'électrochimie : elle associe à un coefficient  $n=1/2$  des phénomènes de diffusion aux électrodes, et peut être exprimée selon les auteurs comme suit :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{R}_{\text{warb}} \cdot \mathbf{Tanh} \left[ \frac{(\mathbf{j} \mathbf{A} \omega)^n}{\mathbf{j} \mathbf{A} \omega} \right] \quad \mathbf{I} - \mathbf{25}$$

Dans cette expression  $\omega$  est la fréquence, A est lié à la constante de diffusion chimique avec  $A = \ell^2 / D$  (ou  $\ell$  est une longueur caractéristique de la diffusion et D est le coefficient de diffusion) ; le terme  $R_{\text{Warb}}$  est une résistance exprimée en  $\Omega$ .

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité  $\sigma$  du matériau à l'aide de l'expression :

$$\sigma = \frac{\mathbf{1} \mathbf{e}}{\mathbf{R} \mathbf{S}} \quad \mathbf{I} - \mathbf{26}$$

Avec : e : épaisseur de la pastille

S : surface de pastille en contact avec l'électrode.

Cette conductivité suit, dans la plupart des cas, une loi de type Arrhenius [35]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\mathbf{E}_a}{\mathbf{RT}}\right) \quad \mathbf{I} - \mathbf{27}$$

Avec  $\sigma_0$  facteur pré-exponentiel,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , et  $E_a$  énergie d'activation (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ). Dans le cas de conduction ionique pure l'expression deviendrait:

$$\sigma T = A_0 \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad I - 28$$

$A_0$  étant aussi un facteur pré-exponentiel.

Donc :

Cette technique a permis de séparer la contribution des grains et des joints de grains aux parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe globale du matériau. Ainsi, les résistivités des grains et des joints de grains ont pu être déterminées, mettant en évidence le caractère semi-conducteur des grains et le caractère isolant des joints de grain.

### **I.8. Conclusion :**

Ce premier chapitre présente des définitions générales sur les matériaux diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Nous avons aussi fait un rappel sur quelques structures cristallines, ainsi que leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques. Et on a terminé ce chapitre par des généralités et le principe de la spectroscopie d'impédance électrique.

### Références bibliographique de chapitre I :

- [1] : stabilité des sols nanométriques d'oxydes de titane lors de l'induction d'une précipitation de type sol-gel. Epreuve commune de tipe 2008- partie D
- [2] : Master matériau. Pr Water. Institut Bel, 9<sup>ème</sup> étage nord. Université de Starsbog
- [3] : Chapitre 7. Matériaux diélectriques. Amar TILMATINE
- [4] : C. Kittel, " Physique de l'état solide", Dunod, Paris, (1983) 399-433.
- [5] : D. Chateigner, P. Germi, M. Ingold, M. Pernet: 185-189 (1991) Physica C, 2411
- [6]: D. Chateigner, H.-R. Wenk & M. Pernet 30 (1997) J. Applied Crystallography 43.
- [7]: D. Chateigner 2004 Combined Analysis, [http://www. Ecole. Ensicaen. Fr/chateign/texture /combined. Pdf](http://www.Ecole.Ensicaen.Fr/chateign/texture/combined.Pdf)
- [8] : H.R. Wenk, F. Heidelbach, D. Chateigner and F. Zontone, *J. Synchrotron Radiat.* 4 (1997) 95
- [9] : Matteo Bullo. Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive. Thèse doct. 2005.
- [10] : Boulila Mohamed. Modélisation d'une Micro Antenne a base de structure piézoélectrique. Thèse de Magistère .2006-2007.
- [11] : Thèse de magister Boulila Mohamed. Modélisation d'une micro antenne à base de structure piézoélectrique. 2006-2007
- [12] : Frédéric Giraud, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doct. 9 juillet 2002.
- [13] : ARNAUD Parent. Université de Paris sud UFR scientifique d'ORSAY. N° d'ordre 9081. Thèse de doctorat. Le 11 juillet 2008
- [14] : livre les matériaux émergent. Jean Paul Bailon et Jean Marie Dorlot. P 115-118
- [15]: J. Valasek, Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, The American Physical Society, Vol 15, (1920) 537.
- [16] : Gaël Sebald . Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation. Thèse doct. 20 Septembre 2004

- [17]: William Summer Oates. Fracture of ferroelectric materials, Thesis presented to The academic faculty, Georgia institute of technology. July, 2004.
- [18] : ARNAUD Parent. Université de Paris sud UFR scientifique d'ORSAY. N° d'ordre 9081. Thèse de doctorat. Le 11 juillet 2008
- [19] : B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystal, *Physical Review*, 73(11), (1948) 1378-1384.
- [20]: B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev*, Vol 100, (1955) 745.
- [21] V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London and New York, (1971).
- [22]: F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962).
- [23]: Smolenskii, G.A., et al., New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics – Solid State*, 2(11): p. 2651-2654, 1961.
- [24]: Zvirgzds, J.A., et al., X-ray study of phase transitions in ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Ferroelectrics*, 40: p. 75-77, 1982.
- [25]: Vakhrushev, S.B., et al., Phase transition in sodium-bismuth titanate. *JETP Letters*, 35: p. 134, 1982.
- [26]: Jones, G.O. and P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Acta Crystallographica*, B58: p. 168-178, 2002.
- [27]: Tan, X., H. He, and J.-K. Shang, In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics. *Journal of Materials Research*, 20(7): p. 1641-1653, 2005.
- [28]: Glazer, A.M., The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica*, B28: p. 3384-3392, 1972
- [29]: Geday, M., et al., Birefringence imaging of phase transitions: application to  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Journal of Applied Crystallography*, 33, p. 909-914, 2000.
- [30]: Kreisel, J., et al., High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite. *Physical Review B*, 63, p. 174106, 2001.
- [31]: Emel'yanov, S.M., et al., Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals. *Soviet Physical Solid State*, 26(6), p. 1151-1152, 1984.

[32]: Jaffe, B., W.R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics. London and New York: Academic Press, 1971.

[33]: Suchanicz, J., Behaviour of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics in the A.C. electric field. Ferroelectrics, 209, p. 561-568, 1998.

[34]: J. F. Gouyet, "Physique des structures fractales"; MASSON Paris Milan Barcelone Bonn 1992.

[35]: T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, "Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films", Journal of Solid State Ionics, 151 (2002) 111.

### II.1 Les différentes techniques de synthèse des céramiques:

Elles peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode liquide.
- La synthèse par la méthode solide.

#### II.1.1 les synthèses par voie solide « mélangeage-broyage »:

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides.

L'opération de broyage permet l'homogénéisation de la préparation. Elle combine une désagglomération puis un mélange intime des constituants. Le broyage permet d'affiner la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne plus petite de l'ordre de micron. Une taille réduite de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée de produit [36].

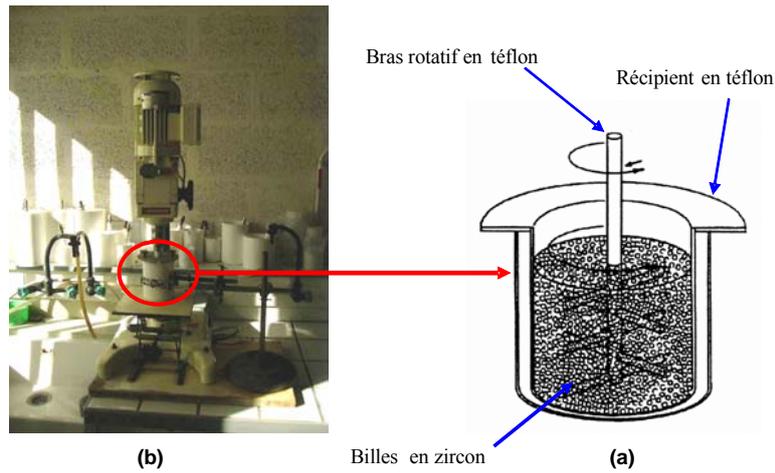
En effet, lorsque l'action mécanique divise une particule en deux ; il y a création de nouvelle surface ce qui augmente la surface de contact et donc la réaction au cours de frittage.

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

On peut distinguer deux appareils les plus utilisées en broyage :

##### II.1.1.a Le broyage par attrition :

Le broyage par attrition est une méthode de broyage qui utilise des petites billes très dures et de petit diamètre (de l'ordre du millimètre). Les billes sont mises en rotation avec la poudre à broyer en milieu humide. Les produits s'homogénéisent par convection et des forces d'écrasement et de cisaillement réduisent la taille des grains de poudre jusqu'à obtention d'une granulométrie faible et homogène. Cette méthode de broyage met en jeu des énergies conséquentes [37], ce qui fait que l'attrition est l'une des méthodes de broyage les plus efficaces par comparaison aux méthodes conventionnelles utilisant des billes de taille supérieure (comme la pulvérisette par exemple). De plus, des tailles de grains submicroniques sont atteintes en utilisant des durées d'expérimentation très réduites. Il convient toutefois d'être prudent en contrôlant la pollution qui est susceptible d'intervenir lors de cette étape de fabrication

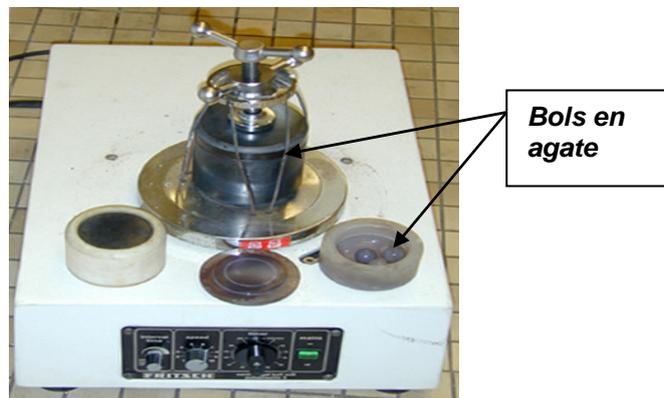


**Figure II.1 : Schéma d'un attritor de laboratoire**

La Figure II.1, est constituée d'un bol en téflon dans lequel est placé le mélange poudre/liquide, appelé barbotine, ainsi que les billes (généralement en zircone  $ZrSiO_4$ ). Le contenu est mis en mouvement grâce à un bras mélangeur constitué d'un axe vertical muni de bras, (lui-même recouvert de téflon pour éviter toute pollution métallique), animé d'un mouvement de rotation assuré par un moteur.

### **II.1.1.b Le broyeur planétaire (pulvérisette) :**

Un broyeur planétaire appelé encore pulvérisette (figure II.2) permet de mélanger des produits aussi bien à sec, qu'en milieu humide, a été utilisé. Il consiste en un bol en agate dans lequel il est introduit les constituants à mélanger et les billes en agate. Ce bol est animé d'un mouvement semi planétaire dans le plan horizontal. On opère en milieu humide (éthanol) pour rendre le broyage plus efficace. Il est suivi d'une phase de séchage sous épiradiateur destinée à éliminer le solvant.



**Figure II.2 : pulvérisette (broyeur planétaire)**

Cette technique permet une réduction plus grossière de la taille des grains que dans le cas de l'attritor. La granulométrie de la poudre obtenue après cette opération est de l'ordre de micromètre.

### **II.1.1.c. Les inconvénients et les avantages de la voie solide :**

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais elle présente quelques inconvénients:

- ✚ La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérations.
- ✚ Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination.

### **II.1.2. Les synthèses par voie liquide (chimique) :**

La synthèse par voie liquide permet d'obtention des poudres à répartition chimique homogène, il est défini par transformation d'une solution organométallique en un matériau solide les techniques diffèrent principalement par la façon de réalisation.

- ✚ Le mélange de précurseurs à décomposer.
- ✚ L'élimination de solvant avant et après la calcination.

La synthèse par voie liquide présente plusieurs techniques : le procédé de sol gel, le procédé de coprécipitation, la synthèse hydrothermale, la synthèse par émulsion et la technique de précipitation.

#### **II.1.2.a. Le procédé de coprécipitation d'oxalates et d'hydroxyde :**

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxyde mixte [38]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effet d'ions communs.

Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxyde, d'oxalates et/ou de dioxydes [39]. Ce procédé de synthèse a été développé par L. Eyraud and al [40]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèce soluble dans l'eau

#### **II.1.2.b. synthèse par voie hydrothermale :**

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

15MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux :

- L'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température.
- L'utilisation de matière première relativement peu coûteuse.

### II.1.2.c. Le procédé sol-gel :

La synthèse de matériaux par voie sol-gel (**figure II.3**) peut être définie comme une façon de préparer des verres et des céramiques, à partir des solutions, il y a formation progressive d'un réseau solide par l'intermédiaire de réactions de polymérisation. Ce processus peut être décrit comme la succession de la précipitation d'une suspension de colloïdes ou sol, de leur agglomération ou de leur réticulation en un gel, puis d'une extraction du solvant. La précipitation peut avoir lieu par ajout d'une base à un sel ou un oxyde métallique, appelé précurseur, en solution aqueuse, conduisant à des hydrolyses successives puis à la précipitation par condensation ; c'est la voie inorganique. Une seconde voie est la précipitation par ajout d'une solution alcoolique d'eau à une solution alcoolique d'alcoxydes métallique qui, dans ce cas, est le précurseur. Elle amènera aussi à des hydrolyses successives puis à la condensation ; c'est la voie organique [1]

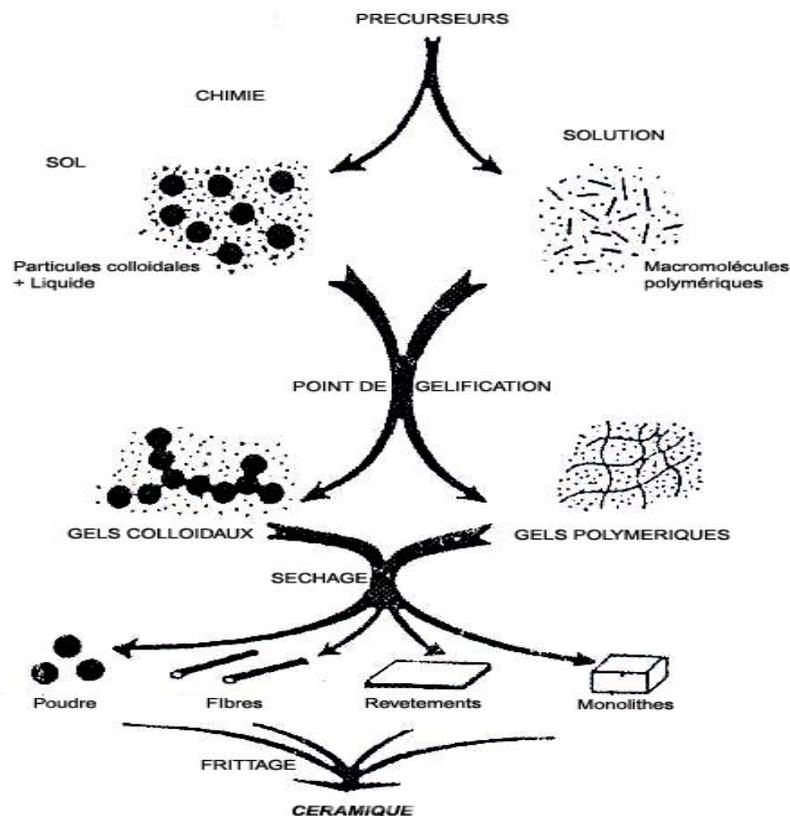


Figure II.3 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel

### II.1.2.3.a. Le sol :

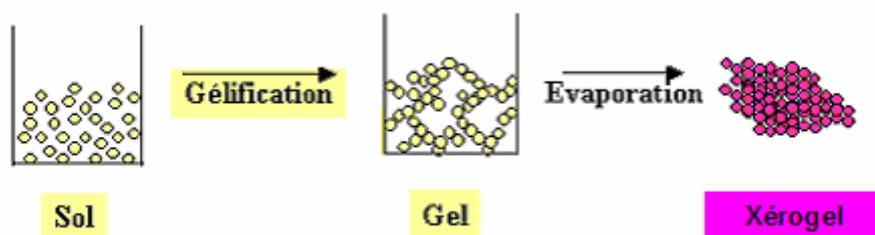
On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal

Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène,) et physiques faibles (forces de Van der Waals).

### II.1.2.3.b. Le gel et le xérogel :

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique.

Après évaporation du solvant dans des conditions normales de température et de pression, il y a effondrement de la structure et on obtient un xérogel (**Figure II.4**). La distribution homogène des éléments au niveau du sol est conservée lors de la transition sol-gel. La calcination du gel permet ainsi d'obtenir une poudre de l'oxyde désiré.



**Figure II.4 : Représentation schématique de la transition sol-gel et obtention de xérogel**

### II.1.2.4. Mécanismes réactionnels :

La synthèse sol-gel se déroule selon deux étapes consécutives, l'hydrolyse et la condensation d'un alcoxydes métallique par oxolation ou alcoxolation.

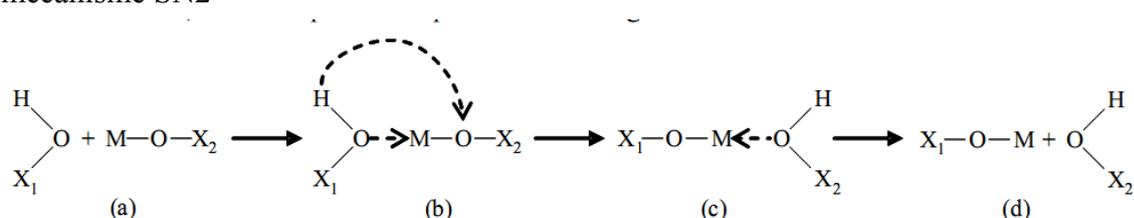
- Hydrolyse :  $-M-OR + H_2O \rightleftharpoons -M-OH + ROH$
- Condensation:  $-M-OH + HO-M- \rightleftharpoons -M-O-M- + H_2O$  (oxolation)  
 $-M-OR + HO-M- \rightleftharpoons -M-O-M- + ROH$  (alcoxolation)

Ou M désigne l'atome métallique et R la chaîne carbonée.

Les processus peuvent être décrits de la façon suivante :

Les monomères,  $M-(OR)_n$ , sont partiellement hydrolysés puis se condensent entre eux pour créer des polymères branches avec un squelette d'oxydes métalliques,  $-M-O-M-$ , et des groupements alkyles,  $-OR$ , de surface ; c'est un sol. Ensuite, ces groupements alkyles sont à leur tour hydrolysés pour donner des groupements actifs hydroxyles. Le contact entre deux groupements hydrolyse ou un groupement hydrolyse et un groupement alkyle de deux polymères différents conduit à une nouvelle condensation et la liaison entre deux polymères. Cette condensation peut conduire, en milieu stagnant et en fonction des conditions expérimentales, à la formation de polymères de taille macroscopique envahissant tout le volume réactionnel. Cette structure s'appelle le gel. Pourtant, comme il sera vu plus loin, le gel n'est pas le seul état final possible du processus. L'appellation sol-gel décrit donc l'ensemble des voies conduisant soit au sol uniquement, soit au gel avec passage intermédiaire par l'état de sol, soit à des précipités de particules.

La connaissance des mécanismes réactionnels est utile pour la compréhension de la cinétique chimique des réactions et la proposition d'expressions cinétiques. Il est admis que l'hydrolyse et la condensation se déroulent par substitution nucléophile du second ordre, mécanisme  $SN_2$



Les trois étapes de l'hydrolyse:

- 1) attaque nucléophile de l'atome métallique par l'oxygène de l'eau (a→b)
- 2) transfert du proton (b→c)
- 3) évacuation du groupement forme ROH (c→d).

Celles de condensation sont :

- 1) attaque nucléophile de l'atome métallique par l'oxygène de l'alcool ( $a \rightarrow b$ )
- 2) transfert du proton ( $b \rightarrow c$ ),
- 3) évacuation du groupement forme HOH ( $c \rightarrow d$ ).

Lors de ce type de réaction, les alcoxydes de métaux présentent une particularité intéressante : leur réactivité chimique vis-à-vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend principalement de la charge partielle sur l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination. En effet, une faible électronégativité de l'atome métallique favorise l'attaque nucléophile (étape a). De plus, une instauration de coordinence facilite la formation de l'intermédiaire réactionnel (étape b) : si  $n$  est la coordinence du métal dans l'alcoxydes la coordinence de l'intermédiaire dans une réaction de type  $SN_2$  sera  $(n + 1)$

➤ **Etat de système en fin de réaction :**

Le gel n'est pas le seul produit final possible de la synthèse par voie sol-gel. Selon les conditions physiques et chimiques dans lesquelles la réaction se déroule, des solutions colloïdales ou des précipités peuvent être également obtenus.

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur l'état final du système :

- ✚ la concentration en alcoxydes métallique  $[M]$
- ✚ le taux d'hydrolyse  $H = [H_2O] / [M]$
- ✚ le pH de système

D'une manière générale, deux cas sont principalement constatés :

- Si la réaction d'hydrolyse est lente et la réaction de condensation est rapide (milieu basique), on obtient un gel. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable. Le gel formé est appelée gel colloïdal et possède une structure à large pore (clusters)
- Si la réaction d'hydrolyse est rapide et la réaction de condensation lente (milieu acide), on obtient plutôt des sols et des précipites, favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de métaux de transition sous conditions neutres conduisent à la formation de sols et de précipités

### II.1.2.5 Avantages et les inconvénients de procédé sol-gel :

#### Les avantages :

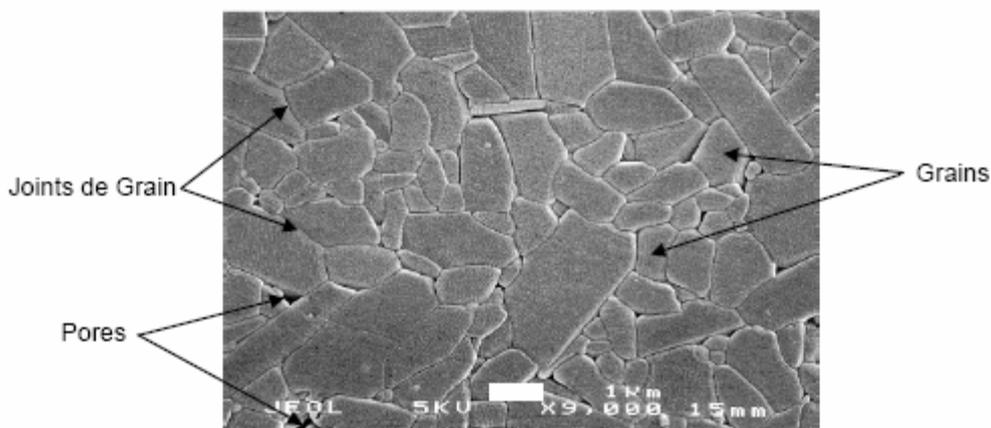
- ✚ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- ✚ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✚ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- ✚ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

#### Les inconvénients :

- ✚ Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- ✚ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs [41].

### II.2. Les céramiques :

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais 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. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [42]. La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallin, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en **figure II.5** [43].

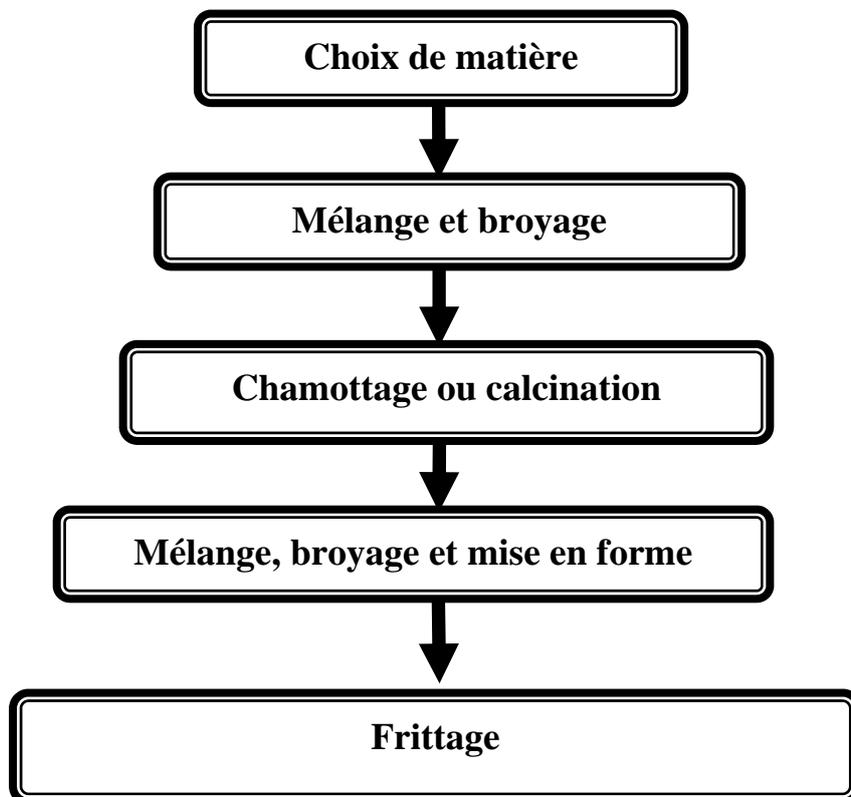


**Figure II.5 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.**

### II.2.1 Fabrication d'une céramique :

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, etc.)

L'organigramme général de fabrication d'une telle céramique peut être décrit en termes identiques à celui définissant la fabrication d'une céramique traditionnelle (**figure II.6**)



**Figure II.6 : Principales étapes de fabrication d'une céramique.**

#### II.2.1.a. La matière première :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du  $1\mu\text{m}$ ), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la

réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, les propriétés thermiques du matériau jouent ainsi un rôle très important.

### II.2.1.b. Mélange et broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

### II.2.1.c. Chamottage ou calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique.

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Dans le cas des mélanges d'oxydes et de carbonates l'atmosphère utilisée est enrichie en  $O_2$  pour obtenir des matériaux isolants électriques exempts de lacunes d'oxygène. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [44].

Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont : **la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement** ainsi que **la composition de l'atmosphère du four**. Cependant, un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir [45] :

- **Défauts d'homogénéité** : à cause de Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
- **Taille de grains trop élevée dans la chamotte** : à cause d'apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
- **Nombreuses phases parasites (impuretés)** : à cause de défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
- **Mauvaise distribution des constituants** : à cause de mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace

- **Impuretés extrinsèques** : à cause de Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

### II.2.1.d. Broyage de chamotte :

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des grains, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. Dans notre travail on a utilisé le broyage par attrition.

### II.2.1.e. Mise en forme :

Généralement un liant organique est ajouté à la poudre avant le pressage. Ce liant organique permet d'améliorer la coulabilité de la poudre lors du pressage et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule. La mise en forme des échantillons destinés à être frittés se fait par l'application d'une pression soit uni-axiale, soit isostatique

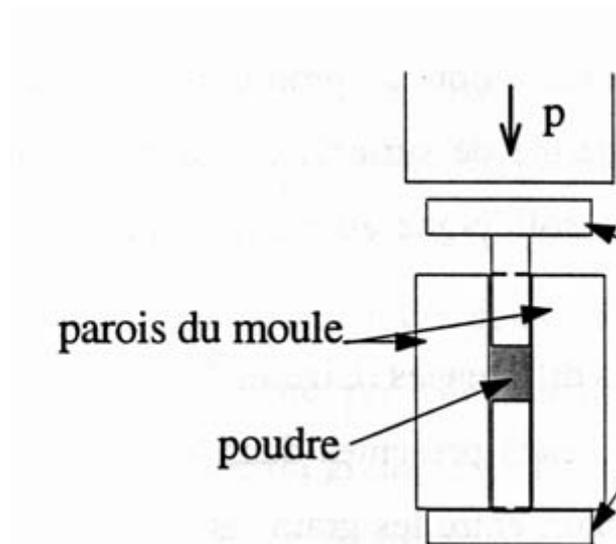
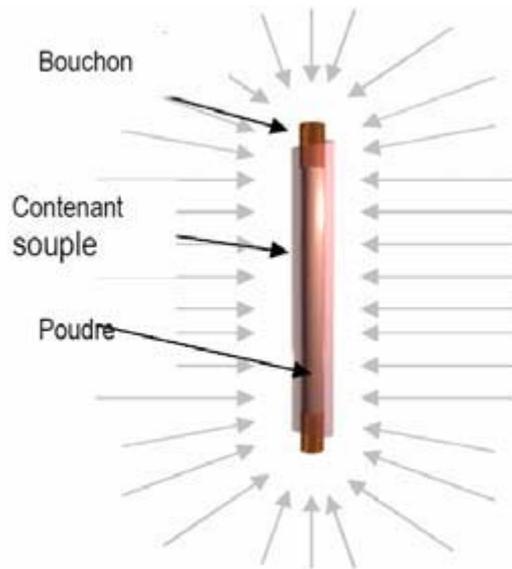


Figure II.7: Schéma d'un moule de pressage uni-axiale

Dans le cas de la pression uni-axiale (**Figure II.7**), la poudre, introduite dans un moule rigide en acier, est soumise à une pression constante exercée par l'intermédiaire d'un piston mobile. Les moules classiquement utilisés sont adaptés à la fabrication d'échantillons cylindriques ou parallélépipédiques



**Figure II.8 : Mise en forme par pressage isostatique, pressage isotrope**

La mise en forme par pression isostatique (**Figure II.8**) se fait quant à elle par l'application d'une charge strictement isotrope transmise par l'intermédiaire d'un liquide oléique sur un contenant souple renfermant la poudre. Cette seconde méthode permet généralement d'obtenir de meilleures compacités

### II.2.1.f. Le frittage :

#### ➤ Définitions :

Il est difficile de donner une définition du frittage faisant l'unanimité. Nous proposons deux définitions du frittage reportées dans la littérature :

- G. Cizeron [46] de l'Institut de céramique français donne une définition du frittage:  
« *Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.* »
- J.-M. Haussonne dans son article « Céramiques pour composants Electroniques [47] » donne une définition proposée lors d'une série de conférences prononcées en 1968 à l'Institut de Céramique Française et à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres :

« *Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants* ».

Ces définitions peuvent généralement se résumer ainsi : le frittage est la consolidation obtenue par l'apport d'énergie à un matériau, sans fusion d'au moins l'un des constituants, dans le but de minimiser l'énergie du système. (L'apport d'énergie peut être par exemple thermique, mécanique . . .)

Les facteurs influençant sur la frittabilité :

Le frittage peut être influencé de façon notable par plusieurs paramètres qu'il convient donc de choisir de façon judicieuse:

- **La granulométrie de la poudre** : le frittage sera d'autant plus rapide que celle-ci sera petite.
- **La température** : la diffusion en volume, capitale pour la densification sera favorisée par une élévation de température.
- **Le temps du palier** : la durée du palier de frittage aura une influence sur la porosité résiduelle de l'échantillon, mais pourra engendrer une porosité secondaire si celle-ci est trop longue.
- **L'atmosphère** : ce paramètre est important puisqu'il a un rôle généralement non négligeable sur la stœchiométrie des phases.

# Partie expérimental

### II.3. Mode d'opérateur :

#### II.3.1. Choix des réactifs :

Le choix des réactifs est orienté vers :

Oxyde de bismuth

Carbonate de baryum

Oxyde de titane

Carbonate de sodium

L'éthanol

**Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés.**

Nom commerciale	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire		fabricant	Etat physique
Oxyde de bismuth	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99	466		Merk	solide
Carbonate de baryum	$\text{BaCO}_3$	98	197		Biochem ChemoPharma	solide
Oxyde de titane	$\text{TiO}_2$	99	79.87		Ried de Haenag	solide
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99	106		Probabo	solide
L'éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99-100	46.07		organics	liquide

#### II.3.2. La technique d'élaboration :

La première étape consiste à mélanger des quantités des précurseurs (les produits commerciaux). La diminution de la granulométrie moyenne au cours d'un broyage ou d'attrition peut alors favoriser l'obtention d'un mélange plus intime, de ce fait la préparation a été soumise à une attrition durant 2 heures à l'aide de bille de zircone ( $\text{ZrSiO}_4$ ) en présence de l'éthanol, cette étape permette d'augmenter la réactivité du mélange de poudre en vue d'un frittage ultérieur. Le mélange est étuvé (séché) à  $50^\circ\text{C}$  pour évaporer l'alcool. La préparation est ensuite désagglomérée (broyer) dans un mortier en porcelaine pour obtenir une poudre homogène, puis chamotée (calcinée) à  $850^\circ\text{C}$  (**figure II.9**), la calcination des poudres s'effectue à l'aide d'un creuset d'alumine dans un four électrique programmable la calcination. Après ce chamottage, on robroyant une deuxième fois par attrition à l'aide des

billes de zircon et en présence de l'éthanol pendant 1 heure puis sécher dans une étuve à 50°C, après le séchage on fait broyage manuelle à l'aide d'un mortier.

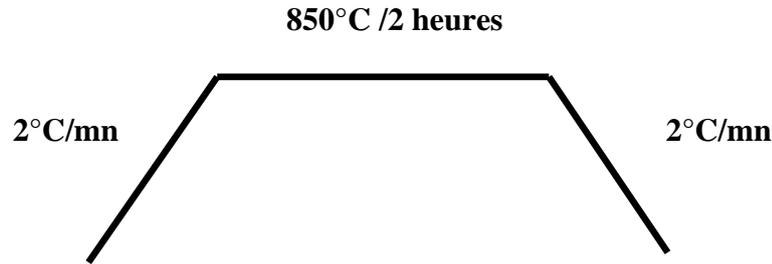


Figure II.9 : Cycle thermique de calcination

- **Procédure d'ajout de LiF:**

Les échantillons de deux compositions étudiés sont préparés de la façon suivante :

- On pèse des quantités de 4 g de la poudre calciné de  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$
- On ajoute l'agent de frittage LiF à des quantités de 0.25% et 0.75% LiF pour les deux compositions

NBT (0.25% LiF) de composition de :

- $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + 0.25\%$  d'ajout de LiF.

NBT (0.75% LiF) de composition de:

- $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + 0.75\%$  d'ajout de LiF.

Chaque poudre de ces deux dernières compositions a été mélangée et homogénéisée dans un mortier

- **La mise en forme des poudres :**

Avant la mise en forme, les poudres de composé  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  sont broyées manuellement à l'aide d'un mortier en porcelaine, après calcination de manière à éliminer les gros agglomérats, et rendre la poudre plus fine.

La poudre obtenue mise en forme est faite par ajout d'un liant organique à base d'un mélange polyvinylique (APV) commercialisé sous le nom de rodoviol qui facilite le compactage pendant cet opération et aide l'arrangement des particules. On pèse 0.5 g de poudre de NBT et on la mélange avec ce liant organique, le mélange obtenu est séché dans une étuve pendant 2 heures, puis broyé manuellement dans un mortier pour éliminer les agglomérats.

La poudre est enfin mise en forme et pressé sous forme de cylindre à l'aide d'une presse uni-axiale (**fig. II.6**). La pression exercée correspond à l'application d'une charge de 20 KN.

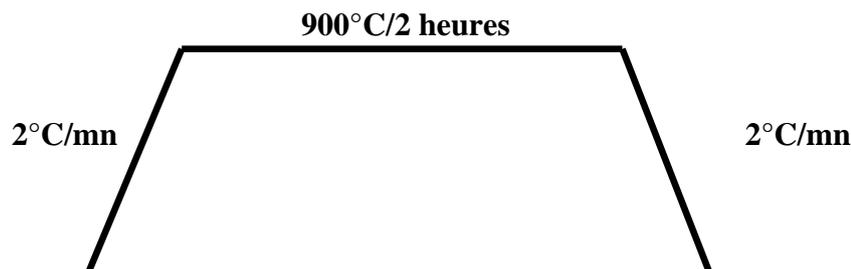
Ce type de mise en forme permet généralement d'atteindre des densités relatives à cru (avant frittage) de l'ordre de 60 à 70 % de la densité théorique.

- **Le frittage des pastilles :**

Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelée frittage, afin d'obtenir des céramiques denses.

L'opération de frittage consiste à consolider, par action de la chaleur un agglomérat de grains plus au moins compact. Pendant le frittage certains paramètres tels que la température et l'atmosphère du milieu dans lequel se déroule le traitement thermique influent sur la taille et la forme des grains ainsi que la densité des céramiques. Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température (vitesse de la montée et de la descente en température, durée des paliers pour chaque composition) permettent d'obtenir des céramiques aussi dense que possible

Les céramiques sont frittées à 900°C pendant 2 heures comme le montre le schéma ci-dessous.



**Figure II.10 : cycle thermique de frittage**

- **Métallisation des pastilles ou l'électrodage :**

Avant la polarisation, les céramiques massives obtenues après frittage sont rectifiées pour obtenir des céramiques de mêmes dimensions.

On procède ensuite à la métallisation des céramiques (ou électrodage) pour obtenir des pastilles plans pour réaliser les mesures diélectriques. Les faces planes des céramiques sont recouvertes d'une pâte d'argent puis séchées à 60°C pendant 30 minutes, ensuite ces céramiques sont soumises à un traitement thermique à 600°C pendant 15 minutes pour former les électrodes

### Référence bibliographique :

[36] : J.H. Haussonne, « ceramics for composants », tech. Ing. Electron, 1986, pp 1-16

[37]: D. Grossin, J.G. Noudem, *Solid State Sciences* **6** (2004) 939

[38]: E. R. Kip koech, F. Azough, R. Freer. the effect of Crand La on MgTiO<sub>3</sub>-and MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> micro wave dielectric ceramics. *J.Mater Res* 12 (1997) 3293-3299.

[39]: L.Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Bptista « solubility of Bismuth Oxide in Barium Titanate, *J.Am ceramic Soc* 82 [4] (1999) 1064-1066

[40]: H. Gleiter, « nanostructured materiels. Basic concepts and microstructure, *Acta Materialia* 48 [1] (2000) 1-29.

- [41]: RESCOLL centre technologique. Dossier technique .le procédé sol-gel
- [42] : Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre 1999.
- [43] : Les céramiques techniques. Rapport .Avril 2002
- [44] : Bruno Domenichini and Thierry Caillot, *Acta Materialia*, Volume 51, Issue 16, 15, p.4815-4821,( 2003)
- [45]: H.Mostaghaci, R.J.Brook, Kinetics of Hot-Pressing of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, *Br. Ceram.Trans.J*, 84, p203, (1985).
- [46]: P. Fox, E. Hardman, G.J. Tatlock, D.G. Mc Cartney, *Supercond. Sci. Technol.* 9 (1996) 1092.
- [47] : D.F. Lee, C.S. Partsinevelos, R.G. Presswood Jr., K. Salama, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 603.

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

### III.1.Introduction :

Le but de ce chapitre c'est d'étudier les propriétés diélectrique de NBT en présence de LiF (0.25% et 0.75%) on utilisant les mesures diélectriques (la permittivité  $\epsilon_r$  et les pertes diélectriques  $\tan \delta$ ) et spectroscopie d'impédance (la partie réelle  $Z'$  et la partie imaginaire  $Z''$ ), Nous avons aussi caractérisé ces échantillons de point de vue structural et en utilisant les diffractions des rayons X.

### III.2. Les propriétés diélectriques :

#### III.2.1. Conditions expérimentales :

Les études de spectroscopie d'impédance en courant alternatif ont été effectuées au moyen de spectroscopie d'impédance HP 4284 A (figure III.1), qui permet de mesurer à toute fréquence la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance d'un échantillon. Son fonctionnement est cependant un peu différent de celui d'un spectromètre d'impédance, car il fonctionne à des fréquences discrètes. Cet appareil nous fournit à chaque mesure, un couple de valeurs parmi les grandeurs citées dans le Tableau III.1, ce qui est très utile pour la visualisation en temps réel des grandeurs mesurées.

**Tableau III. 1 : Notations des grandeurs physiques que l'on peut mesurer sur HP 4284 A**

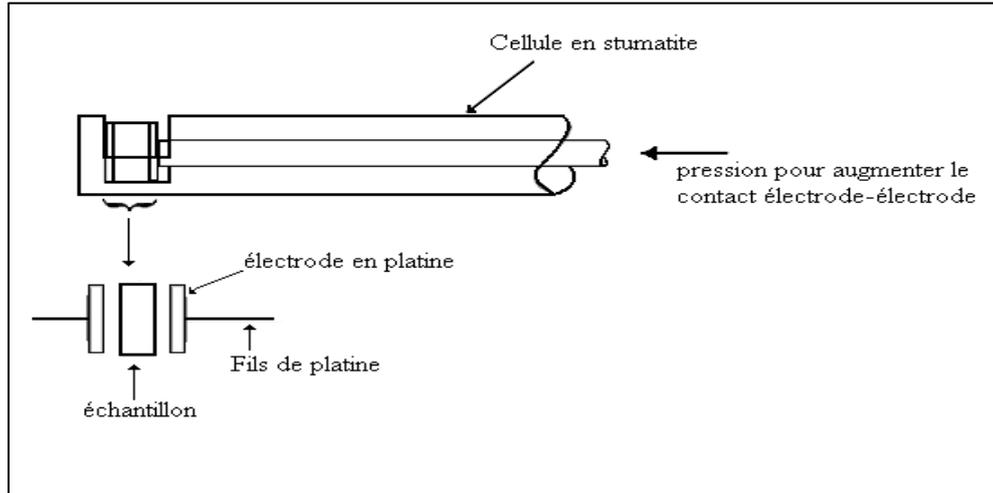
Grandeur mesurée	symbole	Grandeur mesurée	symbole
Module de l'impédance	<b> Z' </b>	Facteur de perte	D
Module de l'admittance	<b> Y' </b>	Facteur de qualité	Q
Inductance	L	Réactance	X
Capacité	C	Susceptance	B
Résistance	R	Angle de phase (impédance)	$\theta$
Conductance	G	Angle de phase (admittance)	$\Phi$
Résistance parallèle équivalente	$R_p$	Capacité parallèle équivalente	$C_p$
Resistance série équivalente	$R_s$	Capacité série équivalente	$C_s$

On utilise le mode impédance  $|Z|$  pour mesurer des valeurs inférieures ou égales à 100M $\Omega$ . Pour des valeurs plus élevées de l'impédance, il suffit de choisir le mode admittance  $|Y|$ . Dans le cas d'un modèle série, nous utiliserons l'indice "s" et pour un montage parallèle, l'indice "p"; ainsi on pourra écrire  $R_s, C_s, L_s$  dans le premier cas et  $R_p, C_p, L_p$  dans le deuxième cas.



**Figure III.1: La spectroscopie d'impédance**

L'échantillon de NBT est sous forme de pastille et est placé entre les deux électrodes de platine et maintenu par une légère pression mécanique assurant un contact stable et reproductible. La cellule de mesure est placée dans un four relié à la spectroscopie d'impédancemètre (la température varie de l'ambiante jusqu'à 500°C). Les mesures sont réalisées dans le domaine de fréquence variant de 100 Hz à 1 MHz sous une tension de 0.1 V comme le montre la figure III.2



**Figure III.2 : Schéma de La cellule de mesure**

### III.2.2. Résultat et discussions :

#### III.2.2.a. La spectroscopie d'impédance :

Les résultats de mesure de l'impédance mètre sont obtenues on utilisant les deux relations suivantes [48] :

$$Z' = [R_p / (1 + (\omega R_p C_p)^2)] + [R_s / (1 + (\omega R_s C_s)^2)] \quad \text{(III-1)}$$

$$Z'' = [\omega R_p^2 C_p / (1 + (\omega R_p C_p)^2)] + [\omega R_s^2 C_s / (1 + (\omega R_s C_s)^2)] \quad \text{(III-2)}$$

Avec :

$\omega = 2\pi f$ , ( $f$  : fréquence en Hz),

$R_p$  et  $C_p$  sont respectivement la résistance et capacité en parallèle,

$R_s$  et  $C_s$  sont respectivement la résistance et capacité en série.

Dans notre expérience, on mesure par impédancemètre les valeurs  $R_p$ ,  $C_p$ ,  $R_s$  et  $C_s$  pour chaque température et à différentes fréquences, on calcule ensuite les valeurs  $Z'$  et  $Z''$  à partir des deux relations ci-dessus.

Les figures III.3 et III.4 montrent, la variation de la partie réelle ( $Z'$ ) d'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures pour les deux compositions étudiées.

On observe de ces figures que la valeur de  $Z'$  diminue avec l'augmentation de la fréquence et ainsi que la température. Cette variation est due à une augmentation de la conductivité électrique (a.c -conductivity) avec l'augmentation de la température et la fréquence. Pour des basses fréquences, les valeurs de  $Z'$  diminuent quand la température augmente, ce qui

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

montre un comportement d'un semi-conducteur qui a coefficient de la résistance de température négatif (NTCR).

On remarque aussi qu'au-dessus de 10 kHz, Les valeurs de  $Z'$  convergent vers les même valeurs pour toutes les températures. Ce qui est peut être dû à la parution de charges d'espace dans le matériau [49], et ces charges sont responsables d'augmentation de la conductivité avec la température à hautes fréquences.

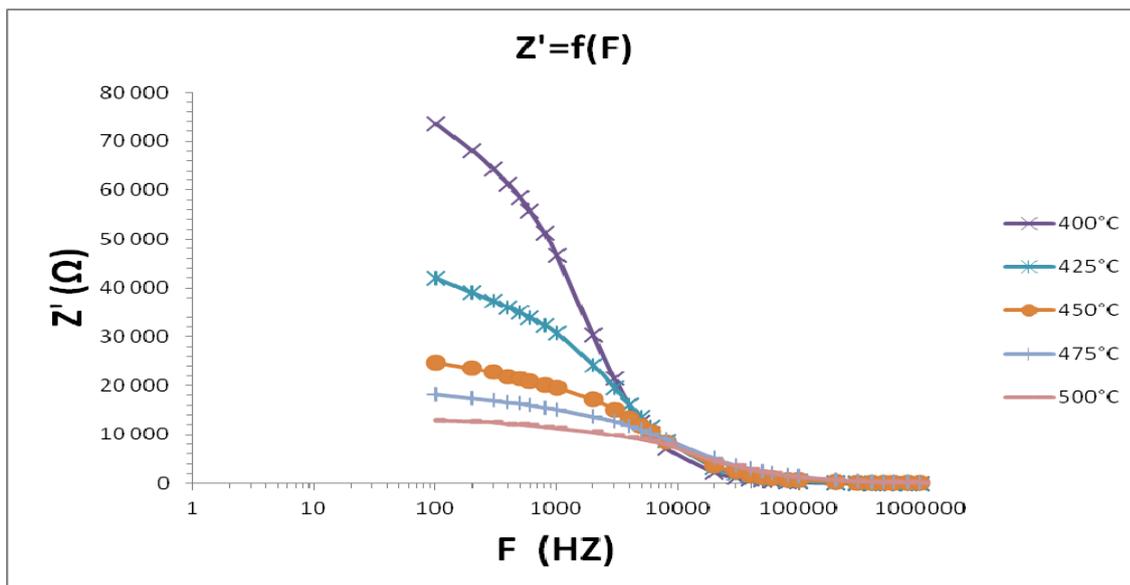
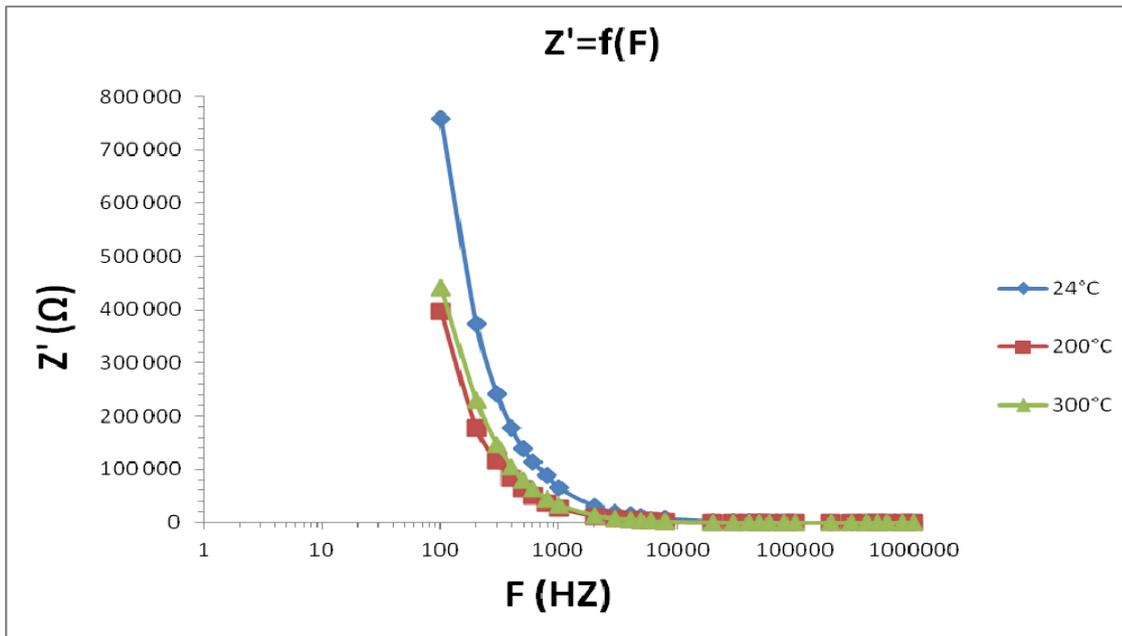
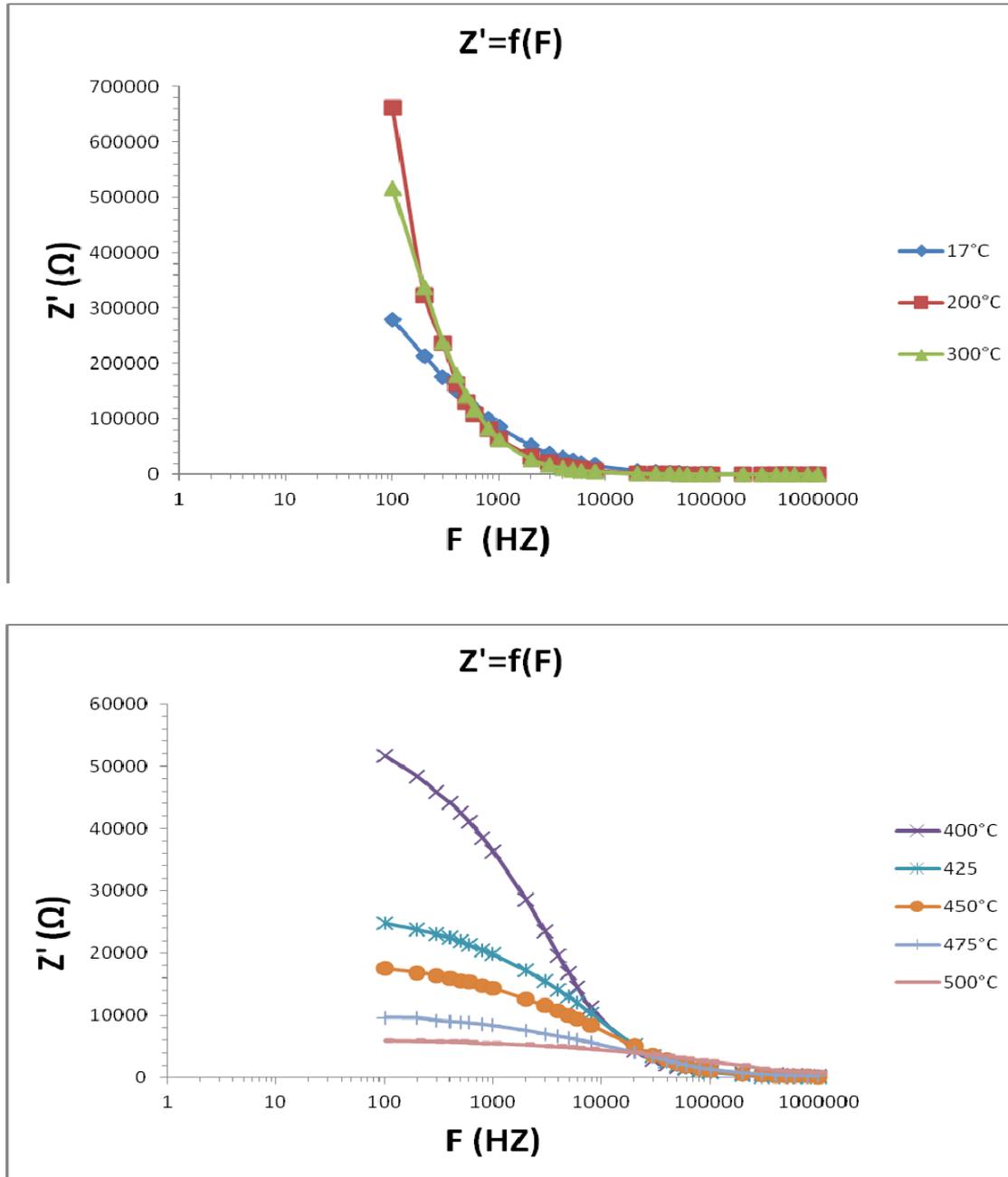


Figure III.3 :  $Z'$  en fonction de la fréquence de NBT (0.25% de LiF)



**Figure III.4 :  $Z'$  en fonction de la fréquence de NBT (0.75 % de LiF)**

Les figures III.5 et III.6 montrent la variation de la partie imaginaire ( $Z''$ ) de l'impédance de NBT en présence des ajouts de LiF 0.25% et 0.75% respectivement à différentes températures. Les courbes montrent que les valeurs de  $Z''$  présentent des pics maximaux ( $Z''_{\max}$ ) pour des températures supérieures à 300°C, et que les valeurs de  $Z''_{\max}$  se déplacent à fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température. On observe aussi que ces maximums présentent une variation asymétrique avec une augmentation d'élargissement lorsque la température augmente. L'élargissement est dû à un temps de relaxation diffuse, c'est-à-dire l'existence d'un phénomène de relaxation électrique dépendant

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

de température [50]. La convergence des courbes  $Z''$  à hautes fréquences (présentent les mêmes valeurs) est expliquée par une accumulation de charges d'espaces dans le matériau. On remarque également sur ces courbes que l'élargissement des sommets dépend aussi de la quantité de LiF ajouté sur NBT.

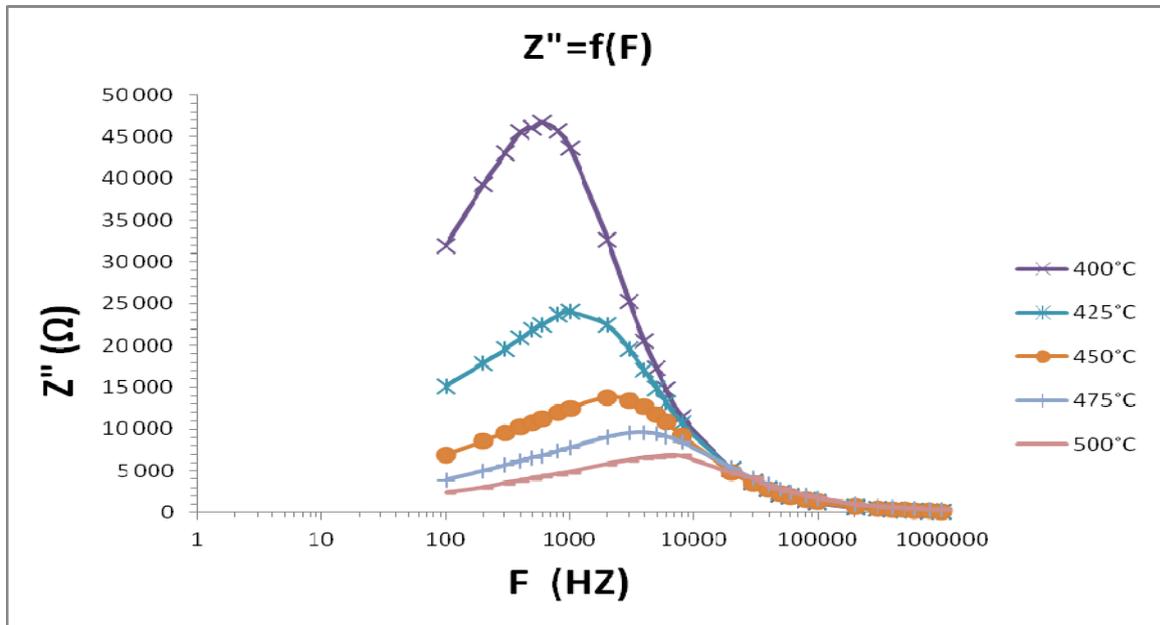
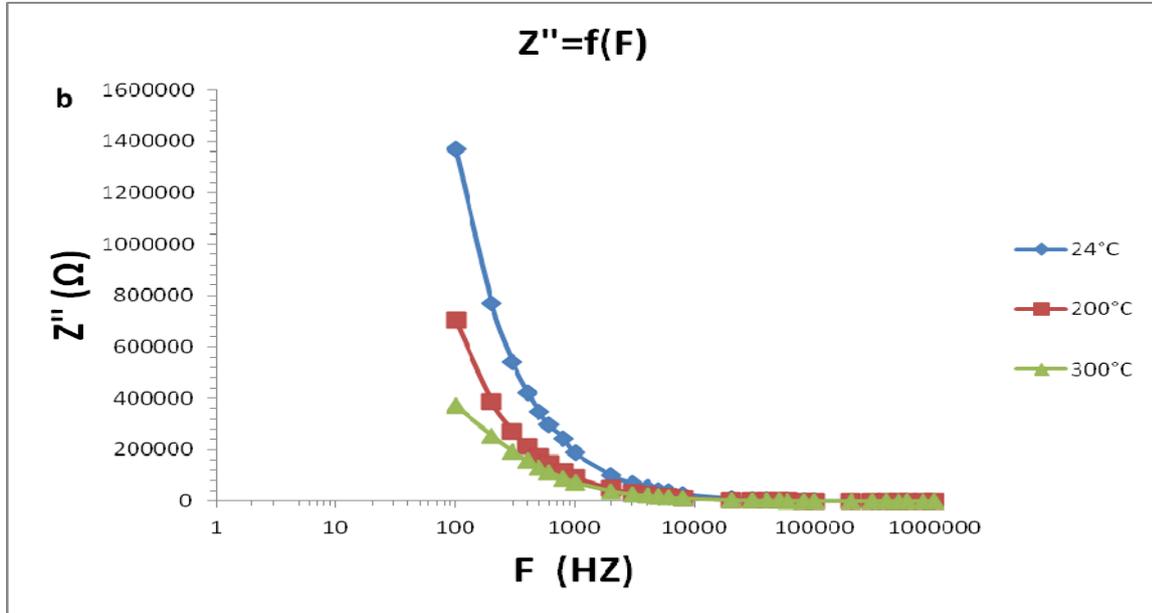
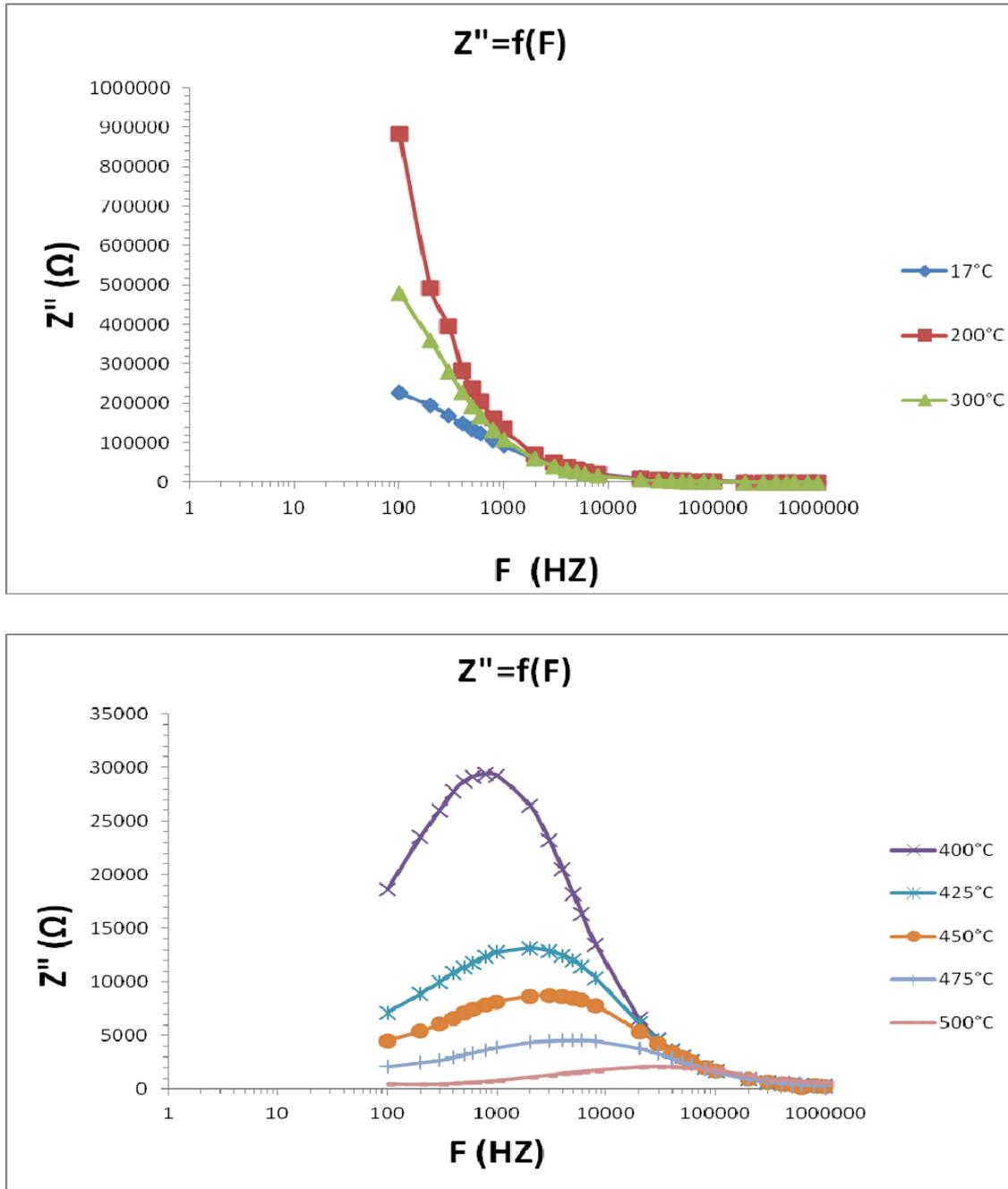


Figure III.5 :  $Z''$  en fonction de la fréquence de NBT (0.25% de LiF)



**Figure III.6 :  $Z''$  en fonction de la fréquence de NBT (0.75% de LiF)**

Les figures III.7 et III.8 présentent la variation de la partie imaginaire d'impédance ( $Z''$ ) en fonction de la partie réelle d'impédance ( $Z'$ ) de NBT (0.25% de LiF et 0.75% de LiF respectivement) à différentes températures.

On remarque de ces courbes que la pente des courbes diminuent quand la température augmente et le demi-cercle des deux compositions commence à apparaître à partir de 400°C, indiquant l'augmentation de la conductivité (diminution de la résistance) dans l'échantillon.

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

Au dessous de cette température nous n'obtenons pas de demi-cercle à cause de la valeur élevée de l'impédance.

A partir de ces diagrammes, on peut déterminer la résistance Ohmique du matériau pour différentes températures, notée  $R_0$ . Cette dernière est obtenue par l'intersection de la courbe avec l'axe  $Z'$ . On donne les valeurs approximatives de  $R_0$  pour la composition NBT (0.25LiF) :  $400^{\circ}\text{C} \longrightarrow R_0 = 80\text{k}\Omega$ ,  $425^{\circ}\text{C} \longrightarrow R_0 = 50\text{k}\Omega$ ,  $450^{\circ}\text{C} \longrightarrow R_0 = 30\text{k}\Omega$ ,

$475^{\circ}\text{C} \longrightarrow R_0 = 20\text{k}\Omega$ ,  $500^{\circ}\text{C} \longrightarrow R_0 = 10\text{k}\Omega$ ,

Lorsque la température augmente, on remarque que les demi-cercles ont un diamètre de plus en plus petit, ce qui implique que la résistance diminue et donc la conductivité augmente.

Quand on compare les résistances de deux composés, on remarque que celle de 0.25 % est plus élevée, donc on peut dire que la résistance augmente avec la diminution de la quantité de LiF.

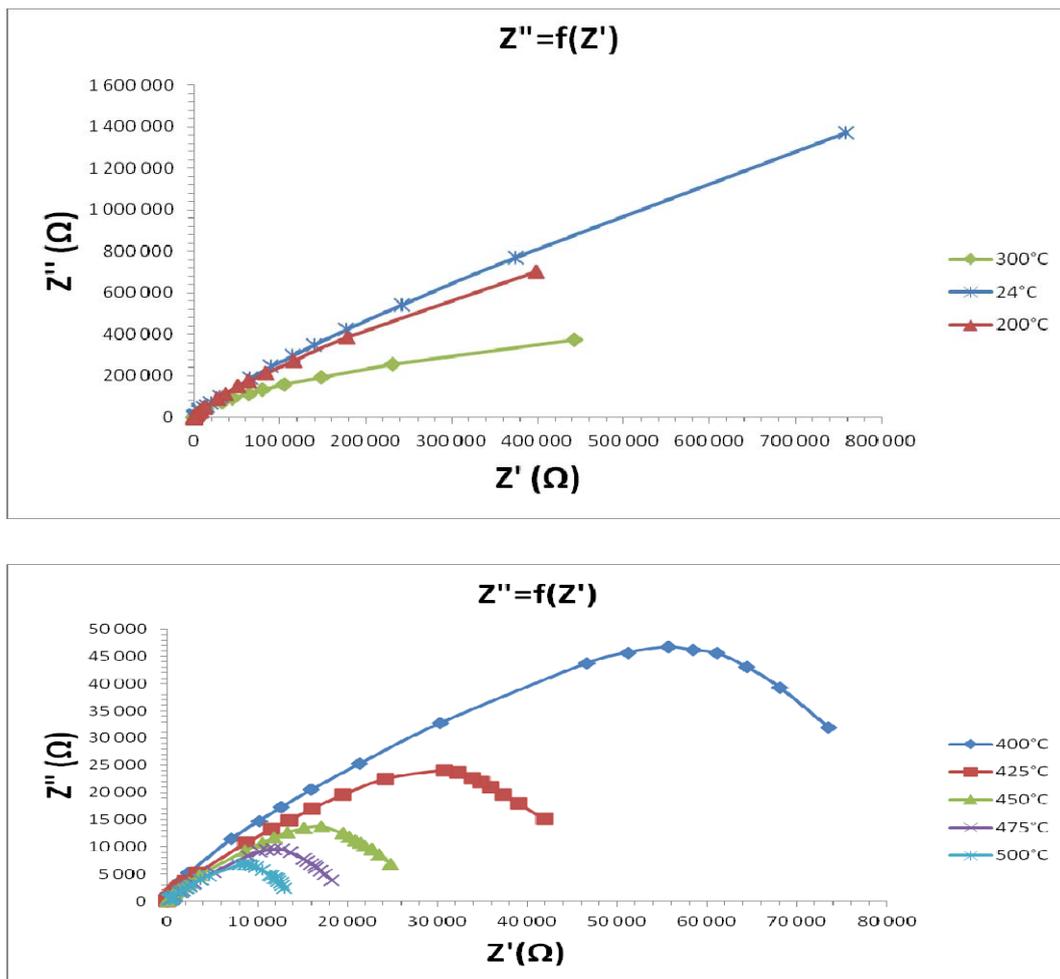
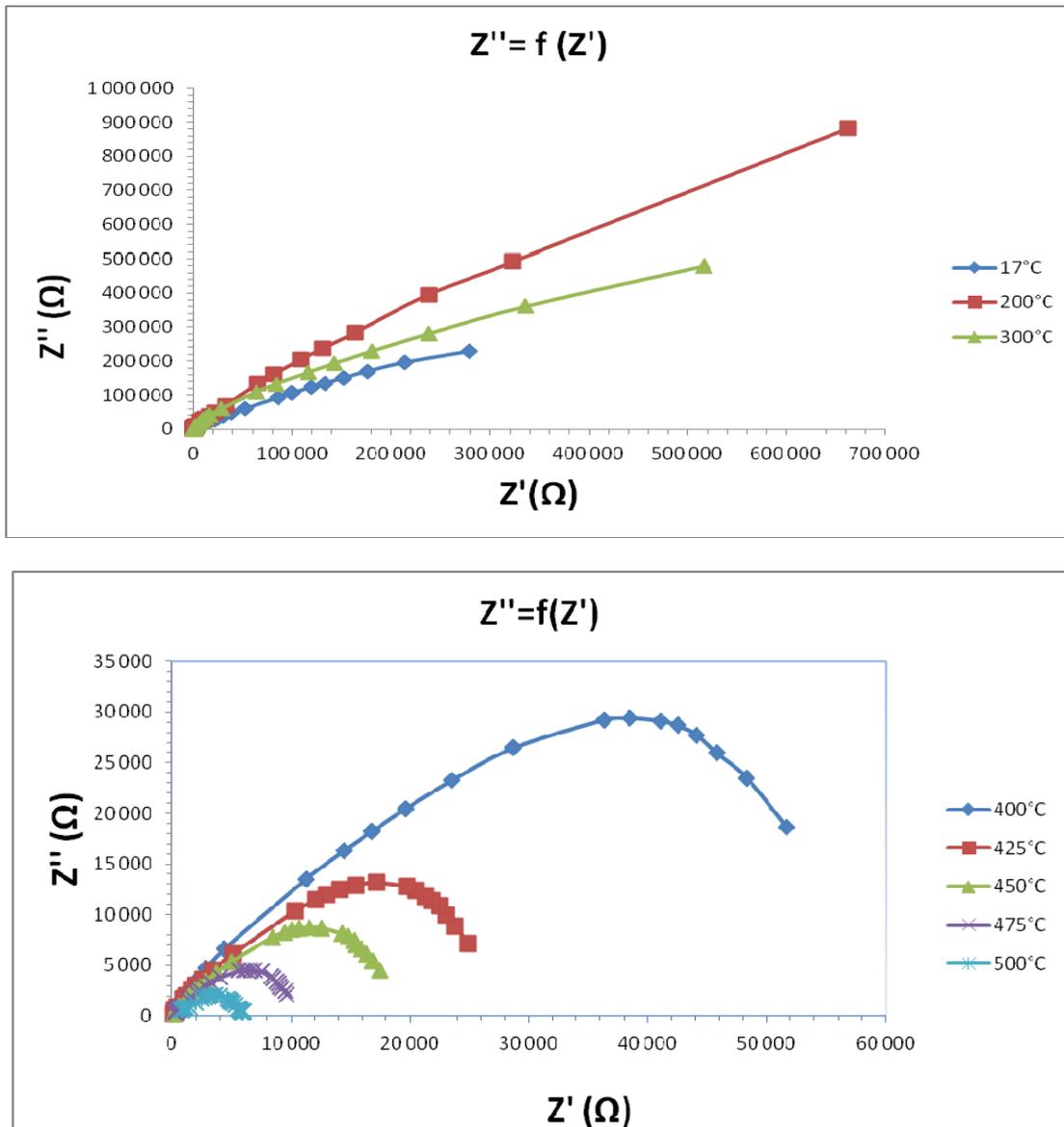


Figure III.7 :  $Z''$  en fonction de  $Z'$  de NBT (0.25% de LiF)



**Figure III.8 :  $Z''$  en fonction de  $Z'$  (0.75% de LiF)**

### III.2.2.b. Les mesures diélectriques :

- **L'effet de la fréquence et la température sur la permittivité relative :**

L'échantillon de NBT est placé entre deux électrodes de platine. La cellule de mesure est placée dans le four relié à l'impédancemètre. Le four est chauffé jusqu'à 500°C puis on le refroidit pour diminuer la température de 500°C jusqu'à la température ambiante et on varie la fréquence de 1kHz jusqu'à 10kHz.

Les résultats de  $\epsilon_r$  sont obtenus, on utilisant la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \text{ avec } \epsilon = (e \times C)/S \quad (\text{III-3})$$

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

Où :  $\epsilon$  est la permittivité absolue ( $F.m^{-1}$ ),  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$  c'est la permittivité du vide, S est la surface de la pastille et e est l'épaisseur.

La figure III.9 présente l'évolution de la permittivité relative de NBT en présence d'ajout de LiF en fonction de la température à différentes fréquences.

On constate à partir des courbes  $\epsilon_r = f(T)$  que les deux compositions présentent une variation ferroélectrique relaxeur parce qu'elles possèdent 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 maximale.

On observe aussi de ces courbes que la valeur de la permittivité relative et son maximum diminue quand la fréquence augmente.

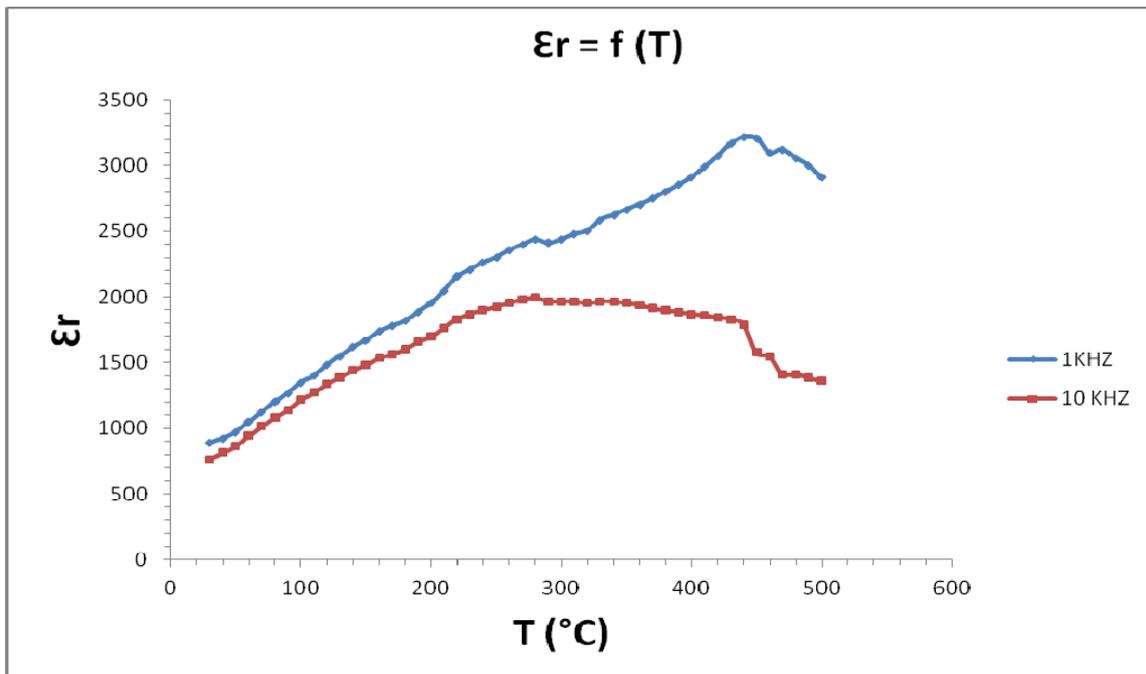


Figure III.9 : Evolution de la permittivité relative de NBT en fonction de la température

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

- Les pertes diélectriques ( $\text{tg } \delta$ ) :

Les valeurs de  $\text{tg } \delta$  sont obtenues directement de l'appareil :

Les figures III.10 et III.11 montrent la variation de  $\text{tg } \delta$  en fonction de la température à différentes fréquences. On observe que les pertes diélectriques sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. On constate que les pertes diélectriques augmentent légèrement avec la température et ensuite elles augmentent rapidement à partir de 400°C jusqu'à 500°C, ce qui est dû à la conductivité diélectrique à haute température.

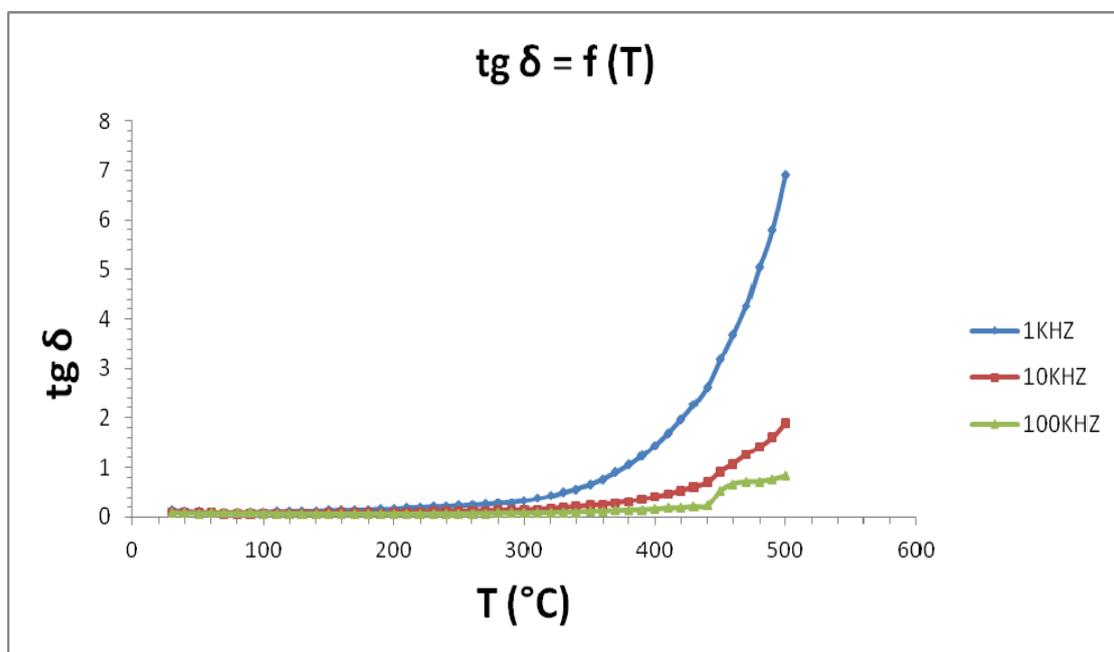
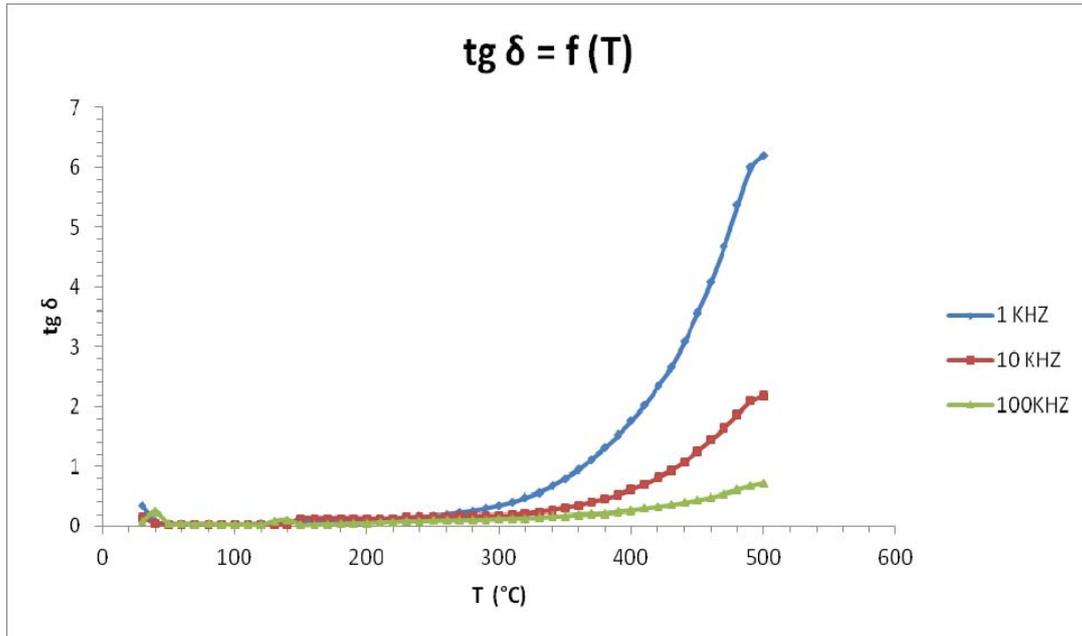


Figure III.10 :  $\text{tg } \delta$  en fonction de la température (0.25% LiF)



**Figure III.11: tg δ en fonction de la température (0.75% LiF)**

### III.2.2.c. Conductivité électrique:

La conductivité  $\delta_{a.c}$  des céramiques a été évaluée en utilisant la relation suivante [51]:

$$\delta_{a.c} = e / (S \cdot Z') \quad (\text{III-4})$$

Avec :

- e : l'épaisseur de diélectrique,
- S : surface de diélectrique,
- Z' : la partie réelle de l'impédance,

Les Figures III-12 et III.13 présentent la variation de la conductivité  $\delta_{a.c}$  en fonction de la fréquence pour différentes températures de 0.25% et 0.75% de LiF respectivement. On remarque de ces courbes que pour des faibles fréquences, on a une faible variation de la conductivité électrique qui correspond bien à la conductivité électrique à champ continu  $\delta_{d.c}$ .

La variation de la conductivité  $\sigma_{a.c}$  en fonction de la fréquence peut être exprimée en fonction de l'équation suivante :

$$\sigma_{a.c}(\omega) = \sigma_{d.c} + A\omega^n \quad (\text{III-5})$$

Avec :  $\omega = 2\pi f$ , avec f est la fréquence appliquée en Hz.

Où n est le facteur de la fréquence qui est compris :  $0 < n < 1$  et A est une constante. Les valeurs de A et n sont thermiquement actives (c.à.d. ces valeurs augmentent quand la température augmente), d'où la conductivité électrique du matériau est un processus

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

thermique activée [52]. Ce qui justifie bien la variation de la conductivité  $\sigma_{ac}$  à haute fréquence à différentes températures, pour une fréquence donnée la conductivité augmente quand la température augmente.

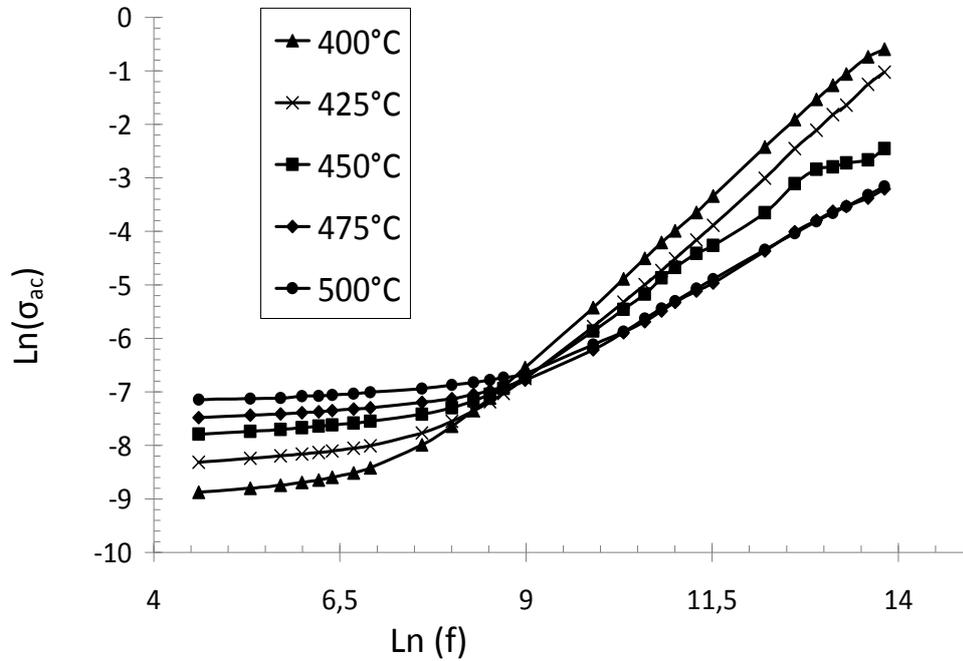


Figure III-12: Variation de  $\ln(\sigma_{ac})$  en fonction de  $\ln(f)$  (0.25% LiF)

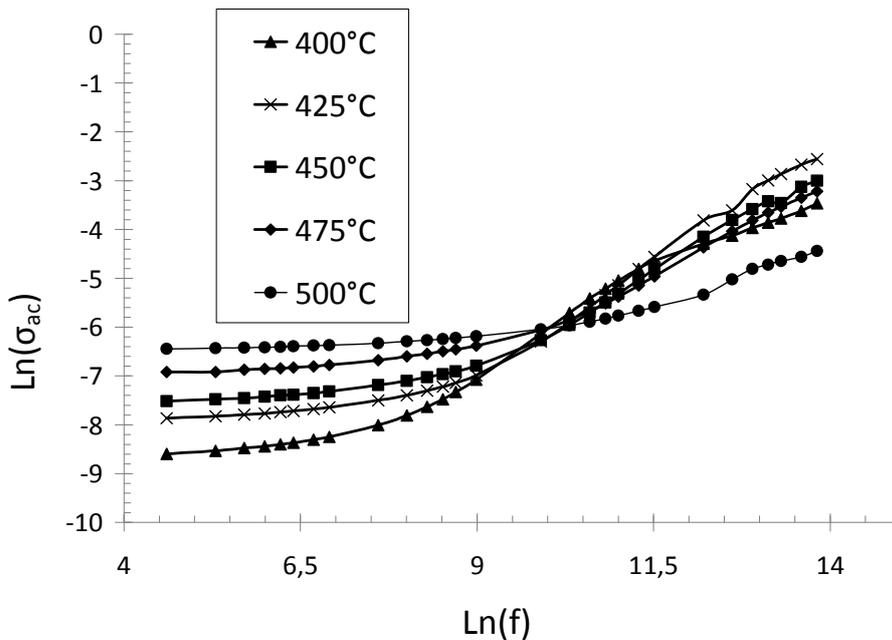


Figure III-13 : Variation de  $\ln(\sigma_{ac})$  en fonction de  $\ln(f)$  (0.75% LiF)

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

La figure III-14 présente la variation de  $\ln \sigma_{a.c}$  en fonction de  $10^3/T$ . Ces courbes révèlent que  $\sigma_{a.c}$  augmente avec la température, ce qui confirme un comportement d'un semi-conducteur (NTCR behaviour).

La nature de variation de conductivité en fonction de la température est une variation linéaire, qui suit la relation d'Arrhenius :

$$\sigma_{a.c} = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad \text{(III-6)}$$

Avec :  $k_B$  est la constante de Boltzmann

$E_a$  est l'énergie d'activation de la conduction dans le matériau et  $T$  est la température absolue.

La valeur d'énergie d'activation ( $E_a$ ) est obtenue à partir de la pente de  $\ln \sigma_{a.c}$  en fonction de  $10^3/T$ . Pour les deux compositions NBT (0.25%LiF) et NBT (0.75%LiF), on trouve respectivement :  $E_a = 1.074$  eV et  $E_a = 1.043$  eV. Ces valeurs d'énergies d'activations sont approximativement les mêmes que l'énergie d'activation de lacunes d'oxygènes dans des matériaux (qui est de l'ordre de 1 eV) [53]. Ce qui confirme que la conductivité observée est due aux mouvements de lacunes d'oxygènes dans le matériau.

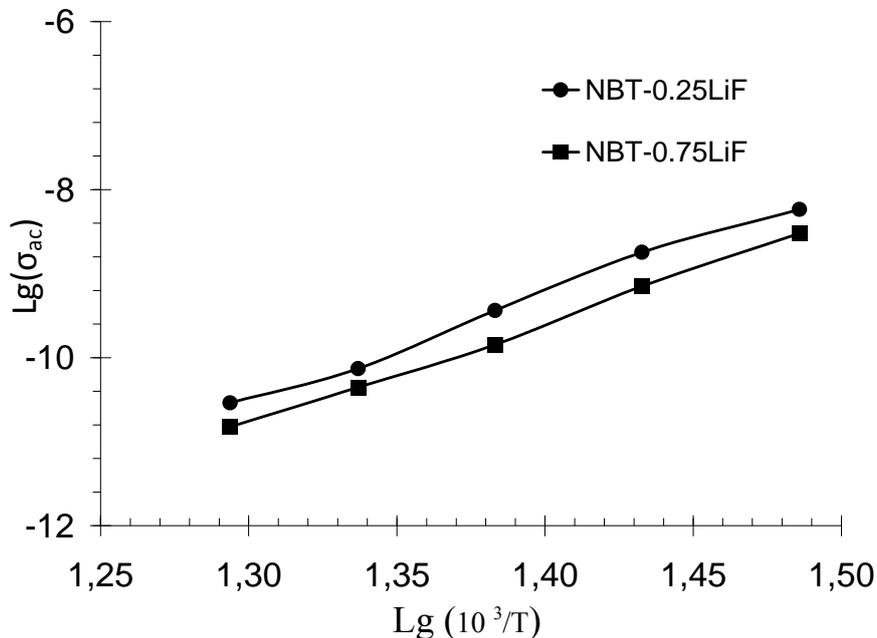


Figure III.14 : Variation de  $\ln(\sigma_{ac})$  en fonction de  $Lg(10^3/T)$

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

### III.3. Analyse de la structure cristalline, diffraction des rayons X :



**Figure III.15 : Diffractomètre Philips X'pert**

L'analyse par diffraction des rayons (**figure III.15**) permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation. En outre, elle autorise l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés sur les fichiers J.C.P.D.F.

Lorsqu'un matériau polycristallin ou une poudre cristalline sont soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau.

Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter réticulaire par la formule de Bragg :  $n\lambda = 2d \sin\theta$ .

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 spectre présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle  $2\theta$  est donc caractéristique du matériau, et la structure cristalline. Les spectres des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF.

Le spectre de diffraction ou diffractogramme, enregistré permet donc 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. Les spectres effectués sur des poudres chauffées à différentes températures permettent de suivre les transformations et la formation de nouvelles phases.

Le diffractomètre utilisé est de type *Philips X'Pert* équipé d'un tube à anode de cuivre, voir figure 3. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 40 kV

## Chapitre III : caractérisation des céramiques

une anode de cuivre par des électrons. Le cuivre excité émet alors des rayonnements  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  par retombées des électrons du cuivre des couches L et M sur la couche K. On utilise la raie  $k_{\alpha 1}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 0.15406$  nm, la raie  $k_{\alpha 2}$  peut être supprimée du spectre par logiciel et  $K_{\beta}$  est absorbé par un filtre nickel.

La figure III.16 montre les résultats de DRX de la composition NBT (0,25LiF). De cette figure, on remarque une présence de pics d'une phase pérovskite pure sans aucune phase secondaire, ce qui implique une bonne diffusion d'ajout LiF dans le matériau sans formation de nouvelle solution solide. La symétrie rhomboédrique est caractérisée par un seul pic (202) entre  $45^{\circ}$  et  $48^{\circ}$  à la température ambiante, dans le cas d'une symétrie tétragonale, le pic (202) se divise en deux pics (002)/(200). Par conséquent, on peut déduire que la composition NBT (0,25LiF) présente toujours la phase morphotropique (MPB) à la température  $45^{\circ}$ , où les phases rhomboédrique et tétragonale coexistent.

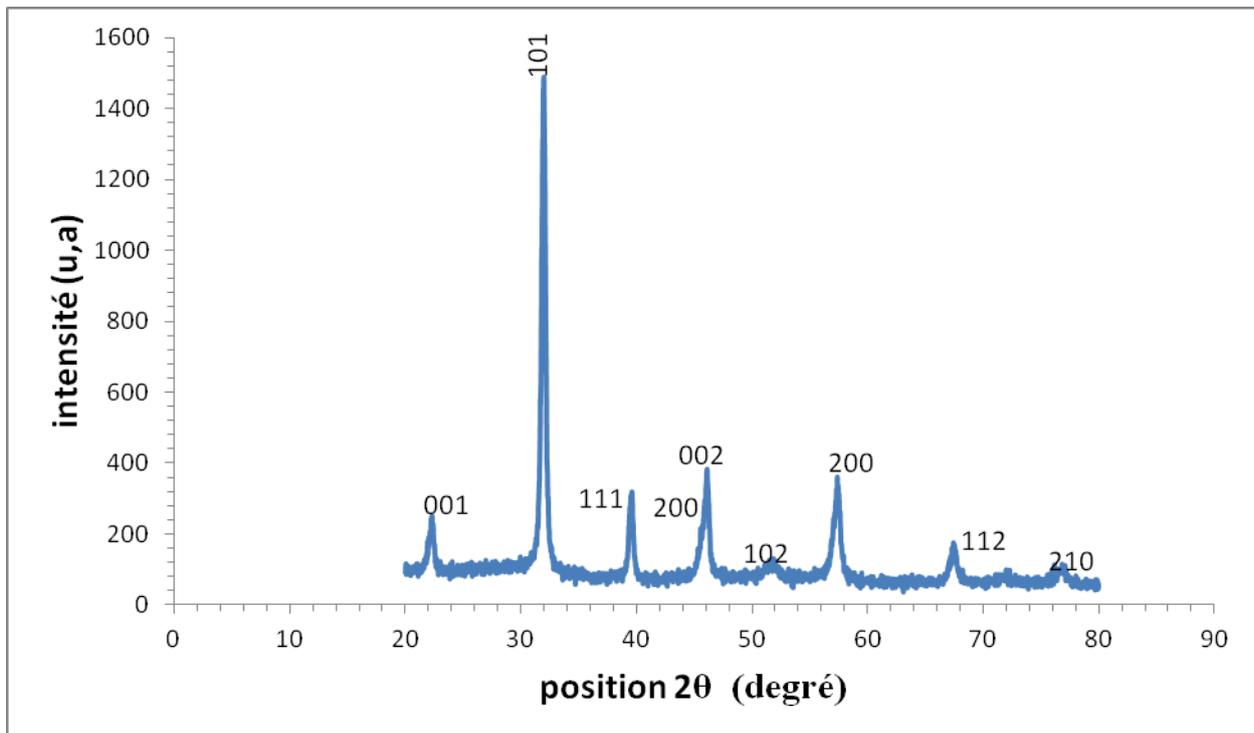


Figure III.16: Diagramme de diffraction des rayons X du matériau NBT en présence de 0.25% de LiF.

### Conclusion générale

Dans ce mémoire, notre travail est consacré à l'élaboration des céramiques de composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.094}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  par la voie solide, à leur caractérisation de point de vue structurale et microstructurale et à l'étude de leurs propriétés diélectrique.

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation de céramique de NBT en présence d'agent LiF (0.25% et 0.75%) à partir de différents précurseurs de départ, ces céramique sont obtenues par frittage à la température de 900°C pour les deux compositions.

Nous avons utilisé pour les études des propriétés diélectriques par la spectroscopie d'impédancemètre pour les calculs d'impédance ( $Z'$  et  $Z''$ ), la permittivité relative  $\epsilon_r$ , les pertes diélectriques  $\text{tg } \delta$  et la conductivité électrique.

Les résultats obtenues ont montré pour des basses fréquences, les valeurs de  $Z'$  diminuent quand la température augmente, ce qui montre un comportement d'un semi-conducteur qui a coefficient de la résistance de température négatif (NTCR).

Les valeurs de  $Z'$  convergent vers les mêmes valeurs pour des fréquences supérieures 10kHz. Ce qui est peut être dû à l'apparition de charges d'espace dans le matériau.

Les valeurs de  $Z''$  présentent des pics maximales ( $Z''_{\text{max}}$ ) pour des températures supérieurs à 300°C, et que les valeurs de  $Z''_{\text{max}}$  se déplacent à fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température. On observe aussi que ces maximums présentent une variation asymétrique avec une augmentation d'élargissement lorsque la température augment.

La partie imaginaire d'impédance ( $Z''$ ) en fonction de la partie réelle d'impédance ( $Z'$ ), présente des demi-cercles à partir de 400°C, indiquant l'augmentation de la conductivité (diminution de la résistance) dans l'échantillon.

Les courbes  $\epsilon_r = f(T)$  des deux compositions présentent une évolution 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 maximale. Les valeurs de la permittivité relative et ses maximums diminuent quand la fréquence augmente. Les constantes diélectriques obtenues sont plus intéressantes dans le cas d'ajout de 0,25 % LiF (qui sont supérieures à 1000) que celle obtenues dans le cas d'ajout de 0,75% LiF.

Les pertes diélectriques ( $\text{tg } \delta$ ) sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. Elles augmentent

## Conclusion générale

---

légèrement avec la température et ensuite elles augmentent rapidement à partir de 400°C jusqu'à 500°C, ce qui est dû à la conductivité électrique à haute température.

Les valeurs d'énergies d'activation ( $E_a$ ) sont obtenues à partir de la pente de  $\ln\sigma_{a.c}$  en fonction de  $10^3/T$ . Pour les deux compositions  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.094}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (0.25%LiF) et  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.094}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (0.75%LiF), sont respectivement :  $E_a = 1.074$  eV et  $E_a = 1.043$  eV. Ces valeurs d'énergies d'activation sont approximativement les mêmes que l'énergie d'activation des lacunes d'oxygènes.

Les résultats de diffraction des RX ont montré que le matériau fritté présente une pérovskite pure sans aucune phase secondaire, ce qui implique une bonne diffusion d'ajout LiF dans le matériau sans formation de nouvelle solution solide.

### Références bibliographiques :

- [1] : stabilité des sols nanométriques d'oxydes de titane lors de l'induction d'une précipitation de type sol-gel. Epreuve commune de tipe 2008- partie D
- [2] : Master matériau. Pr Water. Institut Bel, 9<sup>ème</sup> étage nord. Université de Starsbog
- [3] : Chapitre 7. Matériaux diélectriques. Amar TILMATINE
- [4] : C. Kittel, " Physique de l'état solide", Dunod, Paris, (1983) 399-433.
- [5] : D. Chateigner, P. Germi, M. Ingold, M. Pernet: 185-189 (1991) Physica C, 2411
- [6]: D. Chateigner, H.-R. Wenk & M. Pernet 30 (1997) J. Applied Crystallography 43.
- [7]: D. Chateigner 2004 Combined Analysis, [http://www. Ecole. Ensicaen. Fr/chateign/texture /combined. Pdf](http://www.Ecole.Ensicaen.Fr/chateign/texture/combined.Pdf)
- [8]: H.R. Wenk, F. Heidelbach, D. Chateigner and F. Zontone, *J. Synchrotron Radiat.* 4 (1997) 95
- [9] : Matteo Bullo. Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive. Thèse doct. 2005.
- [10] : Boulila Mohamed. Modélisation d'une Micro Antenne a base de structure piézoélectrique. Thèse de Magistère .2006-2007.
- [11] : Frédéric Giraud, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doct. 9 juillet 2002.
- [12] : ARNAUD Parent. Université de Paris sud UFR scientifique d'ORSAY. N° d'ordre 9081. Thèse de doctorat. Le 11 juillet 2008
- [13] : livre les matériaux émergent. Jean Paul Bailon et Jean Marie Dorlot. P 115-118
- [14]: J. Valasek, Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, The American Physical Society, Vol 15, (1920) 537.
- [15] : Gaël Sebald . Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation. Thèse doct. 20 Septembre 2004
- [16]: William Summer Oates. Fracture of ferroelectric materials, Thesis presented to The academic faculty, Georgia institute of technology. July, 2004.
- [17] : ARNAUD Parent. Université de Paris sud UFR scientifique d'ORSAY. N° d'ordre 9081. Thèse de doctorat. Le 11 juillet 2008

## Références bibliographiques

---

- [18]: B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystal, *Physical Review*, 73(11), (1948) 1378-1384.
- [19]: B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev*, Vol 100, (1955) 745.
- [20]: V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London and New York, (1971).
- [21]: F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962).
- [22]: Smolenskii, G.A., et al., New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics – Solid State*, 2(11): p. 2651-2654, 1961.
- [23]: Zvirgzds, J.A., et al., X-ray study of phase transitions in ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Ferroelectrics*, 40: p. 75-77, 1982.
- [24]: Vakhrushev, S.B., et al., Phase transition in sodium-bismuth titanate. *JETP Letters*, 35: p. 134, 1982.
- [25]: Jones, G.O. and P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Acta Crystallographica*, B58: p. 168-178, 2002.
- [26]: Tan, X., H. He, and J.-K. Shang, In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics. *Journal of Materials Research*, 20(7): p. 1641-1653, 2005.
- [27]: Glazer, A.M., The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica*, B28: p. 3384-3392, 1972
- [28]: Geday, M., et al., Birefringence imaging of phase transitions: application to  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Journal of Applied Crystallography*, 33, p. 909-914, 2000.
- [29]: Kreisel, J., et al., High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite. *Physical Review B*, 63, p. 174106, 2001.
- [30]: Emel'yanov, S.M., et al., Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals. *Soviet Physical Solid State*, 26(6), p. 1151-1152, 1984.
- [31]: Jaffe, B., W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London and New York: Academic Press, 1971.
- [32]: Suchanicz, J., Behaviour of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics in the A.C. electric field. *Ferroelectrics*, 209, p. 561-568, 1998.

## Références bibliographiques

---

- [33] : J. F. Gouyet, “Physique des structures fractales”; MASSON Paris Milan Barcelone Bonn 1992.
- [34]: T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, “Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films”, *Journal of Solid State Ionics*, 151 (2002) 111.
- [35] : J.H. Haussonne, « ceramics for composants », tech. Ing. Electron, 1986, pp 1-16
- [36]: D. Grossin, J.G. Noudem, *Solid State Sciences* **6** (2004) 939
- [37]: E. R. Kip koech, F. Azough, R. Freer. the effect of Crand La on MgTiO<sub>3</sub>-and MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> micro wave dielectric ceramics. *J.Mater Res* 12 (1997) 3293-3299.
- [38]: L.Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Bptista « solubility of Bismuth Oxide in Barium Titanate, *J.Am ceramic Soc* 82 [4] (1999) 1064-1066
- [39]: H. Gleiter, « nanostructured materiels. Basic concepts and microstructure, *Acta Materialia* 48 [1] (2000) 1-29.
- [40]: RESCOLL centre technologique. Dossier technique .le procédé sol-gel
- [41] : Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre 1999.
- [42] : Les céramiques techniques. Rapport .Avril 2002
- [43] : Bruno Domenichini and Thierry Caillot, *Acta Materialia*, Volume 51, Issue 16, 15, p.4815-4821,( 2003)
- [44]: H.Mostaghaci, R.J.Brook, Kinetics of Hot-Pressing of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, *Br. Ceram.Trans.J*, 84, p203, (1985).
- [45]: P. Fox, E. Hardman, G.J. Tatlock, D.G. Mc Cartney, *Supercond. Sci. Technol.* 9 (1996) 1092.
- [46] : D.F. Lee, C.S. Partsinevelos, R.G. Presswood Jr., K. Salama, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 603.
- [47]: Hans Theo Langhammer, Darko Makovec, Yongping Pu, Hans-Peter Abicht, Miha Drogenik, Grain boundary reoxidation of donor-doped barium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2899–2907.
- [48]: A. Kumar, B.P. Singh, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 150.

## Références bibliographiques

---

- [49]: C.K. Suman, K. Prasad, R.N.P. Choudhary, Adv. Appl. Ceram. 104 (2005).
- [50]: Lily, K. Kumari, K. Prasad, R.N.P. Choudhary, " Impedance spectroscopy of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  lead-free ceramic", Journal of Alloys and Compounds 453 (2008) [52] : A.K. Jonscher, Nature 267 (1977) 673-679 325–331.
- [52]: S. Sen, R.N.P. Choudhary, P. Pramanik, Physica B 387 (2007) 5