

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



UMMTO

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^r HOUMEL NACER

Sujet :

**Etude de comportement électrique d'un matériau
piézoélectrique par spectroscopie d'impédance complexe**

Devant le jury d'examen composé de :

| | | | |
|-----------------------------|--------|---------------------------------|--------------|
| M ^r Chaouchi | Ahcene | Professeur à l'UMMTO | Président |
| M ^{me} Ait medjber | Farida | Maitre de conférences à l'UMMTO | Examinatrice |
| M ^{lle} Zidi | Naima | Maitre de conférences à l'UMMTO | Promotrice |

Soutenu le : 16 / 10 / 2019

Remerciements

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

Je remercie tout d'abord monsieur HOCINE SMAÏN directeur de LCAGC, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma promotrice Madame N. ZIDI, maître de conférences à l'UMMTO, pour la confiance qu'elle m'a témoignée, ses encouragements, le soutien et la compréhension qu'elle m'a apportés tout au long de la réalisation de ce mémoire de fin d'étude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur A. CHAOUCHI, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Madame F. AIT MEDJBER, maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour avoir examiné ce travail.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe du Laboratoire pour leurs conseils, leur aide et leur disponibilité.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux et à toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Je dédie ce modeste travail :

À tout le peuple algérien, qui ne cesse de clamer haut et fort son indépendance.

Aux otages du mouvement citoyen.

À mes parents, plus particulièrement ma mère, mon père et ma chère et adorable grand-mère.

À mes frères, notamment mon chouchou Moumouh.

À mes sœurs.

À mes amis(es) et camarades, tout un chacun se reconnaîtra à travers les moments partagés ensemble.

Yatna7aw Ga3.

Sommaire

Introduction générale.....1

Références

CHAPITRE I

| | |
|--|---|
| I. Les matériaux diélectriques | 2 |
| I. 1. La constante diélectrique..... | 2 |
| I. 2. Les pertes diélectriques | 3 |
| I. 3. Phénomène de polarisation..... | 3 |
| I. 4. Les différents types de polarisation | 4 |
| I. 4. 1. Polarisation électronique..... | 4 |
| I. 4. 2. Polarisation ionique (atomique) | 4 |
| I. 4. 3. Polarisation d'orientation (dipolaire)..... | 5 |
| I. 4. 4. Polarisation charge d'espace (interfaciale) | 5 |
| I. 5. Le phénomène de relaxation diélectrique | 5 |
| I. 6. La conduction | 6 |
| I. 7. La piézoélectricité..... | 6 |
| I. 8. Structure pérovskite | 7 |
| I. 8. 1. Les pérovskites simples | 8 |
| I. 8. 2. Les pérovskites complexes | 8 |
| I. 9. (1-x) BZT-x (BCT) : BCTZ | 8 |
| I. 10. Spectroscopie d'impédance Complexe | 9 |

Références

CHAPITRE II

| | |
|---|----|
| II. 1. Elaboration des céramiques..... | 11 |
| II. 1. 1. Mélange et broyage des précurseurs..... | 11 |
| II. 1. 2. Chamottage..... | 12 |
| II. 1. 3. Rebroyage et mise en forme..... | 13 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| II. 1. 4. Frittage..... | 13 |
| II. 1. 5. Métallisation..... | 14 |
| II. 2. Caractérisation des céramiques..... | 14 |
| II. 2. 1. Diffraction des RX..... | 14 |
| • Calcul de la taille des cristallites..... | 15 |
| II. 2. 2. Mesures de densités..... | 16 |
| II. 2. 3. Spectroscopie d'impédance complexe (SIC)..... | 16 |
| II. 3. Modélisation des diagrammes de Nyquist..... | 17 |
| Références | |

CHAPITRE III

| | |
|--|----|
| III. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)..... | 19 |
| III. 2. Mesures de densité..... | 20 |
| III. 3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe | 21 |
| III. 3. 1. $Z' = f(\text{fréquences})$ | 21 |
| III. 3. 2. $Z'' = f(\text{fréquences})$ | 23 |
| III. 3. 3 : $Z'' = f(Z')$ | 25 |
| III. 3. 4. Conductivité σ_{ac} | 31 |
| Références | |
| Conclusion générale..... | 36 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I. 1: Angle de perte dans un diélectrique réel. | 3 |
| Figure I. 2: Représentation schématique de la polarisation électronique..... | 4 |
| Figure I. 3: Représentation schématique de la polarisation ionique. | 4 |
| Figure I. 4: Représentation schématique de la polarisation dipolaire. | 5 |
| Figure I. 5: Représentation schématique de la polarisation de charge d'espace..... | 5 |
| Figure I. 6: Mécanisme de génération des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique[10]. | 6 |
| Figure I. 7: Présentation des effets piézoélectriques directs et inverse [11]..... | 7 |
| Figure I. 8: Structure pérovskite idéale ABO_3 | 7 |
| Figure I. 9: Diagramme de phase de système-pseudo.binaire BZT-BCT. | 9 |
| Figure I. 10: Présentation de Nyquist pour une céramique. | 10 |
| Figure II. 1: Étapes d'élaboration des céramiques..... | 11 |
| Figure II. 2: Les différentes étapes de broyage par attrition..... | 12 |
| Figure II. 3: Cycle thermique de calcination des différentes compositions BCTZ-x%(Li-Al).. | 12 |
| Figure II. 4: Presse hydraulique..... | 13 |
| Figure II. 5: Cycle thermique de frittage des différentes compositions BCTZ-x%(Li-Al)..... | 14 |
| Figure II. 6: Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin..... | 17 |
| Figure II. 7: Circuit équivalent au diagramme de Nyquist..... | 18 |
| Figure II. 8: impédancemètre HP 4284A. | 18 |
| Figure III. 1: Diffractogrammes des rayons X des céramiques BCTZ-x%(Li-Al) frittées à 1450°C / 2h. | 19 |
| Figure III. 2: Densité de BCTZ-x%(Li-Al) en fonction de taux de dopants..... | 20 |
| Figure III. 3: Variation de la partie réelle (Z') de l'impédance en fonction de la fréquence de BCTZ-x%(Li-Al) à différentes températures pour différentes compositions..... | 23 |
| Figure III. 4: Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de BCTZ-x%(Li-Al) en fonction de la fréquence à différentes températures..... | 25 |
| Figure III. 5: Variation de Z'' en fonction de Z' de BCTZ-x%(Li-Al) à différentes températures. | 28 |
| Figure III. 6: Diagrammes d'impédance des composés BCTZ-x%(Li-Al), x=0, 0.1, 0.2 et 0.3%, enregistrés à 1450°C..... | 29 |
| Figure III. 7: Modèle électrique équivalent utilisé pour modéliser la réponse aux fréquences imposées du matériau étudié. | 29 |
| Figure III. 8: Variation de la conductivité (σ_{dc}) des grains et des joints de grains, à 450°C en fonction de la composition..... | 31 |
| Figure III. 9: Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence des différentes compositions BCTZ-x%(Li-Al). | 32 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau III. 1 : La taille des cristallites des différentes compositions en fonction du taux de (Li-Al)..... | 20 |
| Tableau III. 2 : Résultats de l'affinement en utilisant le logiciel Zview. | 30 |



**Introduction
générale**

Introduction générale

En raison de leurs réponses diélectrique, piézoélectrique et ferroélectrique optimales, des céramiques sans plomb ont été proposées comme alternative au Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃ (PZT). En particulier, la solution solide Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO₃ (BCTZ) présente un diagramme de phase similaire aux systèmes PZT avec une limite de phase morphotropique (MPB) responsable de ses performances électriques élevées. L'existence de deux phases ferroélectriques abaisse la barrière d'énergie qui les sépare, facilitant ainsi le degré de rotation du vecteur de polarisation [1]. Pour cette raison, plusieurs chercheurs se sont concentrés sur la modification de la composition chimique [2-5] ou des conditions de synthèse [6-8] afin de maximiser leurs propriétés électriques.

Les études précédentes que nous avons menées, ont montré que le dopage de BCTZ avec différents cations modifie d'une manière notable ses propriétés diélectriques. Des variations très importantes de la constante diélectrique par rapport à celle de la composition pure ont été ainsi obtenues.

Dans ce mémoire, l'accent sera surtout mis sur la synthèse des céramiques pures et dopées, leurs caractérisations structurales et microstructurales et l'étude de l'influence de codopage par les cations (Li⁺, Al⁺³) sur les propriétés électriques utilisant la spectroscopie d'impédance complexe, cette technique permet à partir d'une modélisation par des circuits électriques équivalents d'expliquer les phénomènes électriques dans ces matériaux et cela dans le but d'optimiser ces compositions et d'établir des corrélations « structure – propriétés » et « microstructure – propriétés » notamment les propriétés de conduction [3].

Ce mémoire est présenté comme suit :

Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à l'historique et à une présentation générale sur la piézoélectricité et la ferroélectricité ainsi que des généralités sur les matériaux de type pérovskite, le deuxième présente l'ensemble des étapes de la synthèse à partir des produits de départ, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces matériaux, notamment la spectroscopie d'impédance complexe, les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et leurs interprétations sont regroupés dans le troisième chapitre, en fin une conclusion générale.

Références introduction

- [1] W. Liu., X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Phys. Rev Lett*, 103, 257602 (2009)
- [2] H. Bao., C. Zhou., D. Xue., J. Gao., X. Ren, A modified lead-free piezoelectric BZT-xBCT system with higher TC. *J. Phys D Appl. Phys*, 43, 465401(2012).
- [3] Cui, Y.; Liu, X.; Jiang, M.; Zhao, X.; Shan, X.; Li, W.; Yuan, C.; Zhou, C. Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceram. Int.*(2012), 38, 4761–4764.
- [4] M. Jiang., Q.Lin., D. Lin., Q. Zheng., X. Fan., X. Wu., H. Sun., Y. Wan., L. Wu, Effects of MnO_2 and sintering temperature on microstructure, ferroelectric, and piezoelectric properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J. Mater. Sci*, 48, 1035–1041 (2013).
- [5] C.K.I. Tan., K. Yao., J.Ma, Effects of LiF on the Structure and Properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 10, 701–706 (2013).
- [6] A. Reyes-Montero., L. Pardo., R. López-Juárez., A.M. González., M.P. Cruz, Villafuerte-Castrejón, M.E. Lead-free $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ piezoelectric ceramics processed below 1300 °C. *J. Alloys Compd*, 584, 28–33 (2014).
- [7] G.K. Sahoo., R. Mazumder, Low temperature synthesis of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ nanopowders by solution based auto combustion method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 25, 3515–3519 (2014).
- [8] L. Chen., L. Li., X. Wang., Z. Tian., Z. Gui, The study of Ca-doped BCTZ ceramics sintered in reducing atmosphere, *J. Electroceram*, 21, 569–572 (2008).



Chapitre I
Généralités

I. Les matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux non conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charges électriques libres dans leurs structures, à moins qu'ils soient soumis à l'action des facteurs ionisants externes provoquant la perte de leurs propriétés diélectriques.

Ainsi les matériaux diélectriques sont assimilés à des corps isolants, c'est -à-dire que ce sont des matériaux pour lesquels la résistivité électrique est très élevée : 10^8 à $10^{16} \Omega.m$ [1, 2].

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans les diélectriques réels, on peut observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences.

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité complexe (ϵ^*) représentant la réponse du matériau diélectrique à une excitation par un champ électrique \vec{E} , elle s'exprime par la relation suivante :

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

où \vec{D} est le vecteur d'induction électrique, et $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ Avec ϵ' est la partie réelle de la permittivité ou la constante diélectrique, et ϵ'' est la partie imaginaire de la permittivité ou le facteur de pertes diélectriques

I. 1. La constante diélectrique

La constante diélectrique, propriété la plus significative de matériau diélectrique est donnée par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{I.2})$$

Avec $\epsilon = \frac{C.e}{S}$

S : la surface des électrodes,

e : épaisseur du diélectrique,

C : la capacité en (F),

ϵ_r : la constante diélectrique relative,

ϵ : la constante diélectrique du matériau,

ϵ_0 : la permittivité de l'espace libre avec, $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F/m}$.

La constante diélectrique symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée [3].

I. 2. Les pertes diélectriques

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques.

Dans un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité est égal à 90° et l'énergie dissipée est donc nulle, alors que dans un diélectrique réel le courant est en avance d'un angle $\phi < \frac{\pi}{2}$ (par rapport à la tension).

La tangente de l'angle de perte diélectrique ($\delta = \frac{\pi}{2} - \phi$) est définie comme étant le rapport entre la composante résistive et la composante capacitive du courant (Figure.I.1).

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_r}{I_c} \quad (\text{I.3})$$

Plus le matériau est isolant et plus les pertes diélectriques, exprimée par l'angle de perte $\tan \delta$ seront faibles.

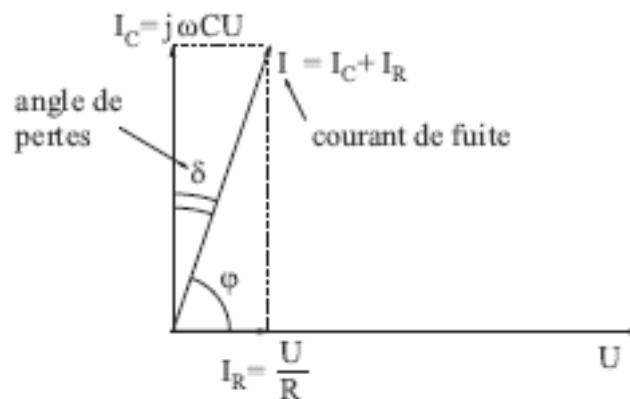


Figure I. 1 : Angle de perte dans un diélectrique réel.

I. 3. Phénomène de polarisation

L'application d'un champ électrique sur un matériau diélectrique provoque des mouvements des porteurs de charges et la réorientation des dipôles électriques. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite, la polarisation est alors non nulle, elle est égale à

P_T [4, 5] La polarisation totale P_T d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de plusieurs types de polarisations :

$$P_T = P_e + P_i + P_0 + P_c$$

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

I. 4. Les différents types de polarisation

On distingue quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale :

I. 4. 1. Polarisation électronique

En l'absence de champ externe le nuage électronique du matériau est pratiquement centré autour du noyau. En présence d'un champ électrique externe le nuage électronique se déplace en s'éloignant du noyau. Ainsi il y a apparition de dipôles induits.

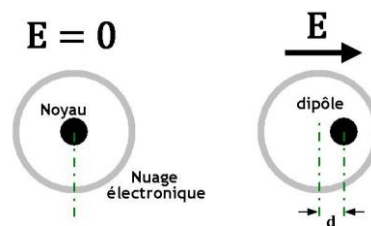


Figure I. 2 : Représentation schématique de la polarisation électronique.

I. 4. 2. Polarisation ionique (atomique)

Ce type de polarisation peut s'établir dans les matériaux comportant des ions positifs et des ions négatifs. Par l'application d'un champ électrique externe ces ions se déplacent et s'alignent avec le champ appliqué. Il y'a donc apparition de dipôles induits.

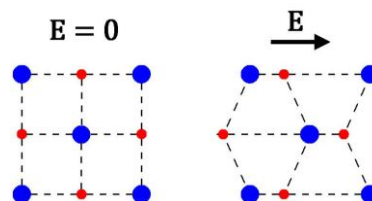


Figure I. 3 : Représentation schématique de la polarisation ionique.

I. 4. 3. Polarisation d'orientation (dipolaire)

Ce type de polarisation intervient dans les milieux qui possèdent des molécules polaires, par conséquent des dipôles permanents orientés aléatoirement en absence de champ électrique. Lorsqu'on applique un champ électrique externe, ils s'alignent avec ce dernier. Dans ce cas, il n'y a pas un déplacement mais tout simplement une orientation des dipôles.

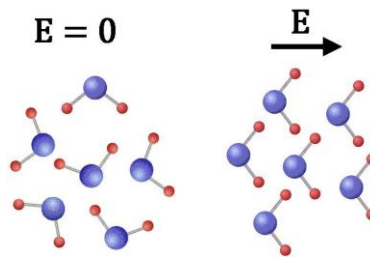


Figure I. 4 : Représentation schématique de la polarisation dipolaire.

I. 4. 4. Polarisation charge d'espace (interfaciale)

On rencontre ce type de polarisations dans les matériaux hétérogènes, constitués de différentes phases avec des permittivités et des conductivités différentes ; elle résulte de l'accumulation de charges aux interfaces entre ces différentes phases.

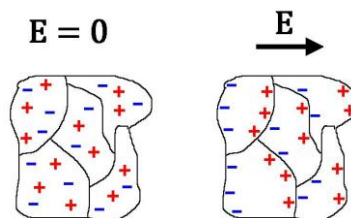


Figure I. 5 : Représentation schématique de la polarisation de charge d'espace.

I. 5. Le phénomène de relaxation diélectrique

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, tous les dipôles tendent à s'orienter dans la direction du champ, de façon à diminuer l'énergie potentielle du système. Toutefois, les molécules étant en interaction thermique, l'agitation moléculaire tend à s'opposer à l'orientation du dipôle dû au champ [5]. Le passage de l'état non polarisé en absence du champ électrique externe à l'état polarisé en équilibre avec le champ n'est qu'un phénomène instantané. Un certain retard de l'établissement de la polarisation se manifeste à cause de l'inertie du mouvement des dipôles. Ce phénomène, appelé relaxation diélectrique

ou dispersion normale, est observé dans quelques oxydes de type pérovskite tel que BaTiO_3 et les phases dérivées de ce matériau.

I. 6. La conduction

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain nombre de charges libres. Ainsi, dans les diélectriques, on peut observer une très légère conduction.

Cette conduction est due aux mouvements des ions et des électrons. Leurs origines peuvent être classées en deux catégories [8] :

- Les charges intrinsèques sont des ions contenus initialement dans l'isolant ou générés soit par électro-dissociation d'espèces neutres, soit par ionisation des constituants du solide par interactions avec des rayonnements énergétiques ou des particules [9].
- Les charges extrinsèques sont des électrons, des trous ou des ions injectés à partir des électrodes métalliques vers l'isolant sous l'action d'un champ électrique (Figure 1.6).

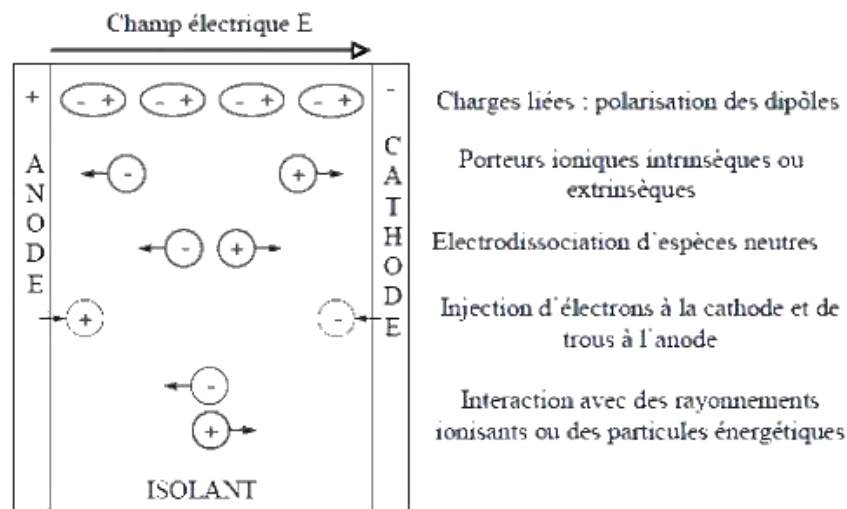


Figure 1. 6 : Mécanisme de génération des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique [10].

I. 7. La piézoélectricité

Le mot "Piézoélectricité" est composé d'une part du préfixe "Piézo", provenant du mot grec "piézein", signifiant "presser"; d'autre part d' "électricité". La piézoélectricité a été découverte pour la première fois par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 [1], ils ont observé que l'application d'une contrainte mécanique sur certains cristaux tels que le quartz

(SiO_2) ou les sels de la Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$), fait apparaître des charges électriques en surface : c'est l'effet piézoélectrique directe. (Figure I.7a).

En 1881 Lippmann suggère l'existence de l'effet piézoélectrique inverse (déformation d'un matériau sous l'action d'un champ électrique (Figure I.7b) qui est vérifié expérimentalement par les frères Curie au cours de la même année [2].

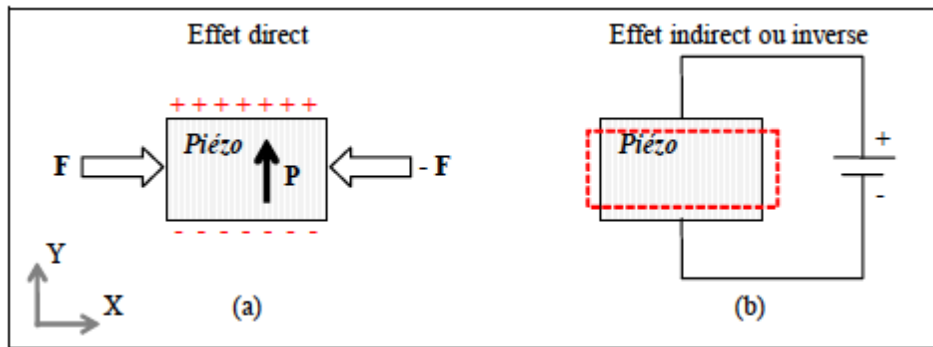


Figure I. 7 : Présentation des effets piézoélectriques directs et inverse [11].

I. 8. Structure pérovskite

La structure de type pérovskite ABO_3 est idéalement cubique où B est placé au centre du cube entouré de huit ions de A qui sont situés au sommet du cube, et six ions O formant un octaèdre et occupant les centres des faces (Figure I. 8).

Le cation A peut représenter un élément d'une terre rare de grande taille, un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...), un alcalin (K, Na...) ou tout autre cation de grande taille. Le cation B, plus petit, est un métal de transition 3d, 4d ou 5d (Mn, Co, Mo, Ta). Peu de composés pérovskites présentent la structure idéale cubique, la maille est en fait plus ou moins déformée par un effet Jahn-Teller (distorsion orthorhombique ou rhomboédrique, quadratique,...).

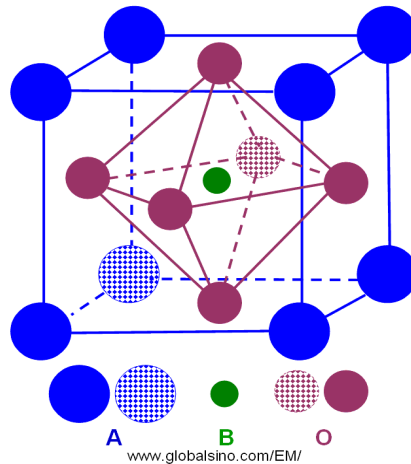


Figure 1. 8 : Structure pérovskite idéale ABO_3 .

Sur la base de critères géométriques, Goldschmidt [5], a défini un facteur de tolérance t , permettant d'apprécier l'existence ou non de la structure. Ce facteur est donné par l'équation suivante :

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (\text{I.4})$$

r_a , r_b , et r_o désignent les rayons des ions.

La structure existe si $0,75 < t < 1$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues. Quand la structure cubique est idéale, t est égale à 1

I. 8. 1. Les pérovskites simples

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

I. 8. 2. Les pérovskites complexes

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

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

La solution solide $(1-x) Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ constitue une excellente

alternative aux céramiques à base du plomb ($\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$), en raison de ses propriétés piézoélectrique et diélectrique colossales notamment la composition référence $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$.

Cette composition présente un coefficient piézoélectrique supérieur à ceux des compositions PZT ($d_{33} = 560\text{-}620 \text{ pC} / \text{N}$). La valeur de d_S / d_E est égale à $1140 \text{ pm} / \text{V}$, elle est aussi supérieure à celle des compositions à base de plomb (PZT), qui sont typiquement de l'ordre de $360 \text{ à } 900 \text{ pm} / \text{V}$ [12]. Ces propriétés sont liées à l'existence d'une zone morphotropique où différentes structures peuvent coexister. La figure I. 9 Présente le diagramme de phase pour BCTZ proposé par Liu et Ren [12] similaire à celui de PTZ. Trois régions ont été observées :

- Une région cubique paraélectrique (C),
- Une région rhomboédrique ferroélectrique (R),
- Une région quadratique ferroélectrique (Q).

Dans cette approche, la coexistence de nanodomains quadratique et rhomboédrique dans la frontière de phase morphotropique est à l'origine des propriétés piézoélectriques élevées des céramiques BCTZ.

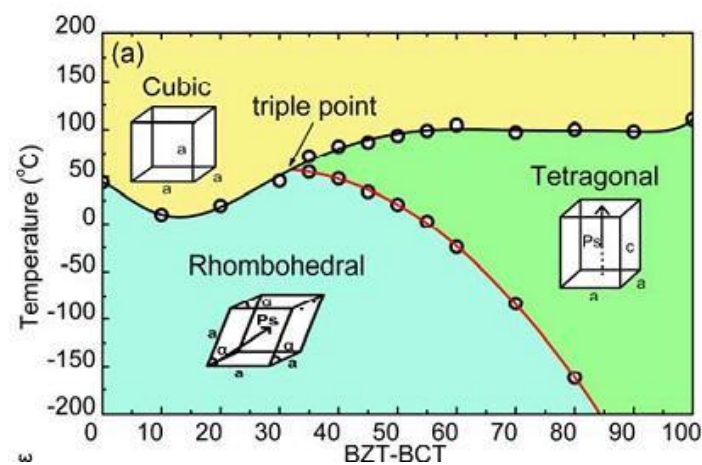


Figure I. 9 : Diagramme de phase de système pseudo-binaire BZT-BCT.

I. 10. Spectroscopie d'impédance Complexe

La spectroscopie d'impédance est une technique bien connue et puissante pour étudier les propriétés électriques telles que la conductivité, le comportement diélectrique et la relaxation caractéristiques des matériaux électro-céramiques [13]. La spectroscopie d'impédance nous aide à distinguer l'effet des grains et des joints de grains car les deux ont un

temps de relaxation différent. L'impédance complexe d'un système à une fréquence appliquée peut être écrite comme somme de la partie réelle (Z') et imaginaire (Z'') comme suit :

$$\mathbf{Z^* = Z' + jZ''} \quad \text{avec } (j^2 = -1)$$

Dans le cas d'un matériau polycristallin ou d'une céramique, le diagramme d'impédance (représentation de Nyquist) peut prendre diverses formes, généralement complexes (Figure I.9), qui correspondent aux réponses dues aux grains, aux joints de grains et aux électrodes.

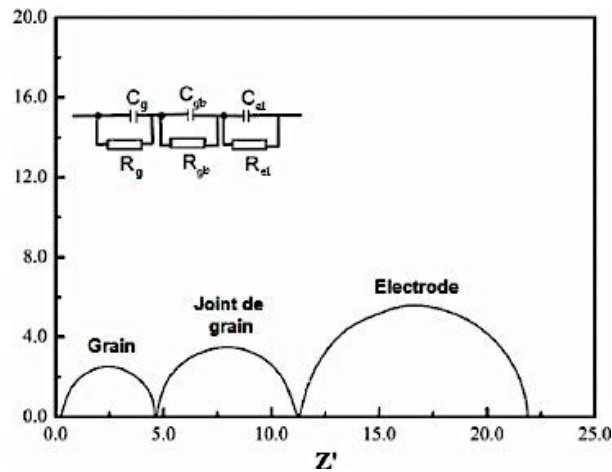


Figure I. 10 : Présentation de Nyquist pour une céramique.

Références chapitre I

- [1] Pr. Welter, Matériaux Diélectriques, Institut Le Bel, 9ème étage nord.
- [2] K. Khalfaoui, Effet de CuO sur la densification et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.06}\text{Ta}_{0.04})\text{O}_3$, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2014).
- [3] M. Ourrad, Etude de la transition de phase dans le diélectrique d'un condensateur (2007).
- [4] E.R. La Serra., Y. Charbouillot., P. Baudry., M. A.Aegerter, Preparation and characterization of thin films of $\text{TiO}_2\text{-PbO}$ and $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ compositions, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 121, 323–328 (1990).
- [5] S. Orłowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Thèse de doctorat, école centrale Lyon (2003).
- [6] P. Robert, Matériaux pour l'électronique, Ed. Dunod, Vol. 2, 225 (1987).
- [7] Z. P. Yang., Y.F.Chang, L.L. Wei, Appl. Phys. Lett.90 (2007).
- [8] L. A. Dissado., J.C. Fothergill, Electrical Degradation and Breakdown in Polymers. Peter Peregrinus Ltd, p605 London (1992).
- [9] C. Laurent, Diélectriques solides et charge d'espace, Techniques de l'Ingénieur, Génie électrique : D2305, 1-13(1999).
- [10] S.Melle, Analyse et modélisation des phénomènes de chargement de diélectriques dans les MEMS RF : application à la fiabilité de micro commutateurs électromécaniques micro-ondes, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2005).
- [11] L. Hamzioui, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire : $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ effet du dopage, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2013).
- [12] W. Liu., X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. Phys Rev Lett 103 257602 (2009).
- [13] S. H.Ding., T. X.Song., G.B. liu, The Dielectric Dispersion Properties of BaTiO_3 Based Ferroelectric Ceramics Doped with Nb/ Mn. Ferroélectrique, 445, 26-31 School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu , 610039 , China (2013).



Chapitre II
Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous abordons la méthode utilisée pour l'élaboration des céramiques BCTZ $x\%$ (Li-Al), ainsi que les différentes techniques de caractérisation qui vont nous permettre d'avoir accès à leurs propriétés structurales et électriques.

II. 1. Elaboration des céramiques

L'élaboration des céramiques par voie solide classique [1] comporte quatre axes principaux en vue d'obtenir des matériaux denses, de composition et de structure bien déterminées comme l'indique l'organigramme de la figure II.1 [2].

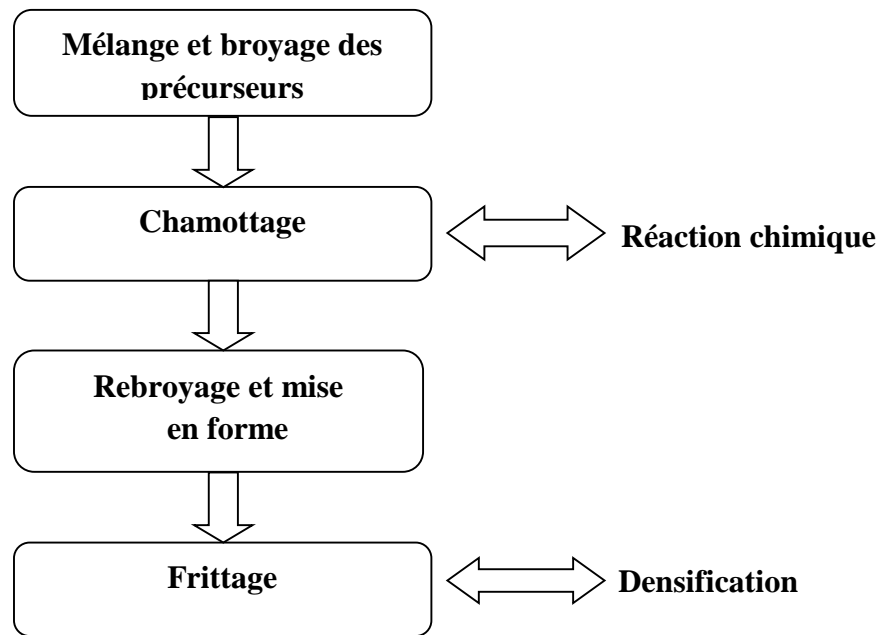


Figure II. 1 : Etapes d'élaboration des céramiques.

II. 1. 1. Mélange et broyage des précurseurs

Après la pesée des précurseurs en respectant la stœchiométrie de la composition recherchée BCTZ $x\%$ (Li-Al) pour les différentes valeurs de x ($x= 0, 0.1, 0.2, 0.3$ mol%) selon la réaction : $0.85 (1-2x) \text{BaCO}_3 + 0.15 (1-2x) \text{CaCO}_3 + 0.1 \text{ZrO}_2 + 0.9 \text{TiO}_2 + x/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + x/2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-2x}\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, en utilisant une balance de précision dont l'incertitude est de 10^{-4} g (figure II. 2a), le broyage des poudres BaTiO_3 , CaTiO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 et Li_2CO_3 , a été effectué par attrition. Ce procédé utilise des petites billes (de l'ordre de millimètre) très dures en zircone, ces dernières sont mises en rotation avec la poudre à broyer dans une jarre en téflon en présence d'éthanol pendant 2 heures. Après tamisage pour séparer les billes, la suspension ainsi obtenue (figure II. 2c) est séchée dans une étuve à 120°C pendant plusieurs heures.



Figure 2a



Figure 2b



Figure 2c

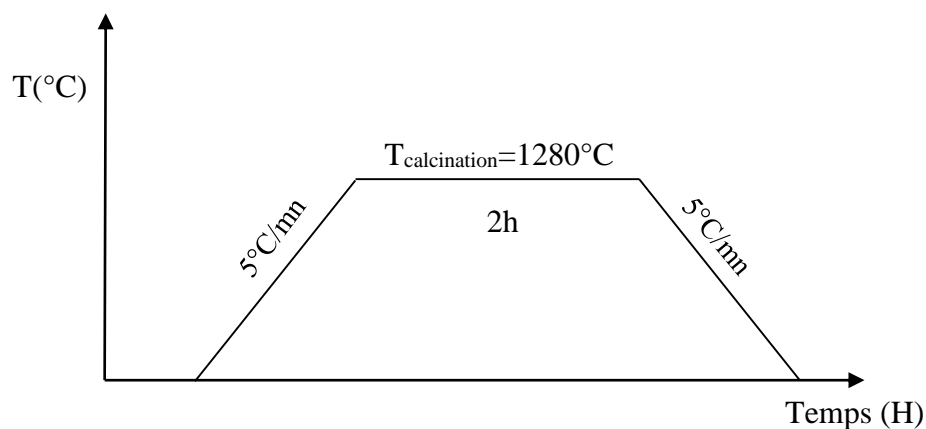
Figure II. 2 : Les différentes étapes de broyage par attrition.

II. 1. 2. Chamottage

Le chamottage est un traitement thermique au cours duquel les poudres synthétisées (BCTZ x%(Li-Al)) vont subir une perte de masse à cause de dégagement gazeux de CO_2 et H_2O pendant la réaction chimique, donnant lieu à la phase ABO_3 . Cette étape procure au matériau traité une cristallinité et une structure bien définie [3]. La figure II. 3 représente le schéma du cycle thermique de chamottage.

Les principaux paramètres du chamottage sont :

- la température du palier,
- la vitesse de montée et descente en température,
- la durée du palier.

**Figure II. 3 :** Cycle thermique de calcination des différentes compositions BCTZ x%(Li-Al).

II. 1. 3. Rebroyage et mise en forme

A l'issue du traitement thermique, la chamotte obtenue est broyée manuellement à sec dans un mortier en agate pour réduire la taille des grains et casser les agglomérats formés au cours de la calcination, ensuite un deuxième broyage par attrition est effectué dans les mêmes conditions que celles exposées précédemment (Chap. II. 1. 1) dans le but d'homogénéiser la poudre et de réduire la taille des particules pour augmenter leurs réactivités [4].

Après le séchage de la chamotte (dans une étuve à 120°C pendant 24h), des pastilles ont été élaborées utilisant une presse uniaxiale (figure II. 4) selon les étapes suivantes :

- **Pesée** : pour la réalisation de l'ensemble des pastilles de différentes compositions, une masse de 0.8g est nécessaire pour former chaque pastille.
- **Ajout de PVA** : l'ajout de Rhodoviol (quelques gouttes) a pour effet d'améliorer la tenue mécanique des céramiques crues et d'assurer un démoulage plus aisé.
- **Séchage et broyage** : chaque mélange (poudre + PVA) est séché puis broyé pour obtenir une poudre fine.
- **Pressage** : les poudres ainsi obtenues sont versées dans un moule cylindrique puis pressées sous une force de 30kN, on obtient ainsi des disques de 13 mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur.



Figure II. 4 : Presse uniaxiale.

II. 1. 4. Frittage

Le frittage est un traitement thermique qui s'opère à une température inférieure à la température de fusion de matériau étudié. Il permet la densification de la céramique en

faisant croître les grains, diminuant ainsi la porosité. Ce traitement thermique est considéré comme un processus thermodynamique irréversible et s'accompagne par une diminution d'énergie de surface (surface libre des grains puis surface des pores). Cette opération permet d'optimiser les propriétés physiques du matériau traité : résistance mécanique, forte constante diélectrique, coefficients piézoélectriques importants, etc. [5]. Ce traitement a été réalisé dans un four tubulaire programmable, pendant 2 heures à 1450°C avec une vitesse de montée de 5°C/mn. La figure II. 5 représente le cycle thermique de frittage des différentes compositions de BCTZ x%(Li-Al).

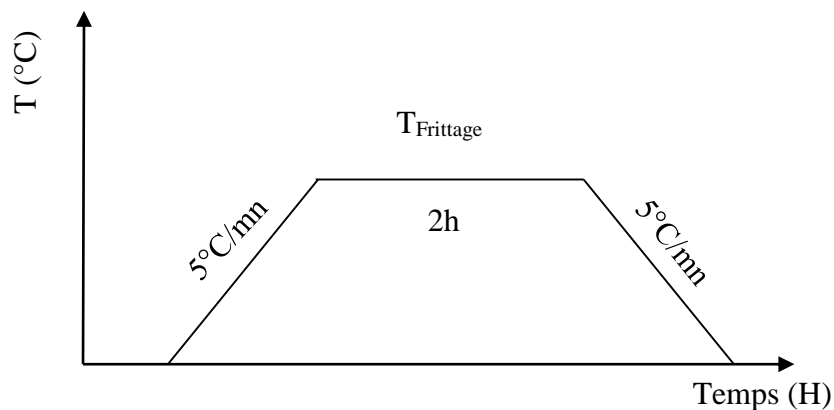


Figure II. 5 : Cycle thermique de frittage des différentes compositions BCTZ x%(Li-Al).

II. 1. 5. Métallisation

A l'issue du frittage, des rectifications sont apportées aux pastilles frittées, en ajustant ses dimensions par polissage à l'aide d'un papier abrasif. Et pour les mesures électriques, une pâte d'argent a été déposée sur les deux faces des pastilles des différentes compositions pour former les électrodes. Les échantillons ainsi obtenus ont été séchés à 60°C pendant 15mn puis traités dans un four à 700°C pendant 30mn afin d'obtenir un bon contact électrique entre le métal et la céramique BCTZ x%(Li-Al).

II. 2. Caractérisation des céramiques

II. 2. 1. Diffraction des RX

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux grâce à sa grande sensibilité aux

changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins) [6, 7]. Cette technique va nous permettre d'identifier les différentes phases formées et de déterminer leurs structures cristallines sur les céramiques frittées (pour différentes compositions de BCTZ x%(Li-Al), mais aussi de déterminer la taille des cristallites.

Le principe de cette technique repose sur la diffraction des faisceaux de rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux des matériaux étudiés (dans notre cas : BCTZ x%(Li-Al)). Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'un diffractogramme qui présente des pics à des angles de diffraction bien spécifiques. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal. La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg [8] :

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

d_{hkl} : la distance interréticulaire caractéristique des plans atomiques (hkl),

λ : la longueur d'onde de rayonnement,

n : l'ordre de l'interférence (nombre entier),

θ : l'angle d'incidence de rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl).

- **Calcul de la taille des cristallites**

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des diffractogrammes de rayons X, en utilisant la formule de Debye-Scherrer [9, 10] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où : D est la taille des grains,

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

$\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré.

II. 2. 2. Mesures de densités

Pour les mesures de densités des céramiques frittées (BCTZ x%(Li-Al), nous avons utilisé la méthode de poussée d'Archimède. Les mesures ont été faites à température ambiante dans de l'eau distillée à l'aide d'une balance électronique. Les densités des échantillons ont été déterminées selon la relation :

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

m_s : masse de l'échantillon sec,

m_h : masse de l'échantillon humide,

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

d_{eau} : densité de l'eau distillée ($d_e = 1g/cm^3$).

II. 2. 3. Spectroscopie d'impédance complexe (SIC)

La SIC est une technique qui repose sur la réponse d'un système à des signaux électriques sinusoïdaux. Les signaux traversent le système et ressortent avec différentes amplitudes et un déphasage du courant de réponse. Cette technique non destructive est largement utilisée pour analyser les matériaux céramiques à base d'oxydes. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique équivalent.

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance $|Z|$, et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z . L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant [8-11] :

$$Z^* = \frac{U}{I} = Z' + j Z''$$

Z' : la partie réelle de l'impédance,

Z'' : la partie imaginaire de l'impédance,

$J^2 = -1$,

U : la tension sinusoïdale appliquée,

I : le courant résultant.

L'impédance complexe peut être représentée dans le plan de Nyquist ($Z'' = f(Z')$). Théoriquement le diagramme de Nyquist d'un matériau polycristallin ou d'une céramique est composé de trois contributions (Figure II. 6) :

- La contribution hautes fréquences (HF), correspond aux contributions des grains (propriétés intrinsèques du matériau) ;
- La contribution moyennes fréquences (MF), correspond à la région intergranulaire : traduisant l'existence d'éléments bloquant la conduction, tel que : les pores, les joints de grains, les fissures, les phases secondaires, etc ;
- La contribution basses fréquences (BF), correspond aux électrodes.

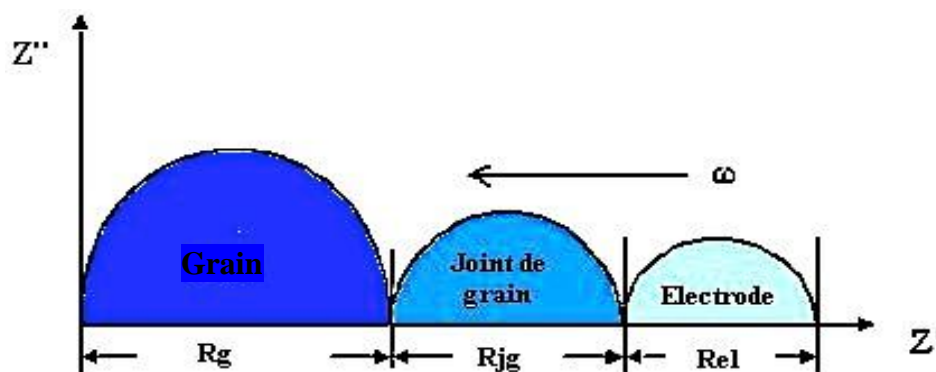


Figure II. 6 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin.

II. 3. Modélisation des diagrammes de Nyquist

L'étude des diagrammes de Nyquist a été réalisée à l'aide du logiciel Zview [12]. Le modèle utilisé est constitué de cellules (R//CPE) en série (Figure II. 7). Le composant CPE (Constant Phase Element) correspond à un condensateur imparfait caractérisé par le module de l'admittance $Q(|Y| = Q = \frac{1}{|Z|})$ et un facteur n de telle sorte que :

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

Q est une pseudocapacité, n le paramètre de décentrage et l'angle de phase du composant CPE vaut $-(90.n)$. Pour $n = 1$, CPE est donc équivalent à un condensateur pur et Q vaut la capacité C .

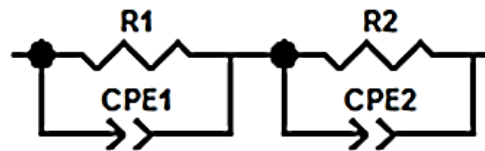


Figure II. 7 : Circuit équivalent au diagramme de Nyquist.

Cette modélisation nous a permis de déterminer les valeurs des diamètres des demi-cercles observés, correspondant à la résistance R_i . Ce qui permet de remonter à la conductivité du matériau.

Les mesures d'impédances sont effectuées sur des céramiques métallisées, utilisant un impédancemètre de type HP 4284A (Figure II. 8), en appliquant une tension de 1V et en faisant varier la fréquence de 100Hz à 1MHz, et à des températures fixes (100, 200, 300, 400, 450 et 500°C).



Figure II. 8 : Impédancemètre HP 4284A.

Références chapitre II

- [1] A. Chaouchi, Recherche de formulations diélectriques compatible avec un cofrittage argent, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2006).
- [2] F. Benabdallah, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire(1-x) BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃ xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃/Corrélations structures et propriétés, université de Bordeaux1 (2013).
- [3] F. Roulland, recherche de compositions base de Ba(Zr_{1/3}X_{2/3})O₃ (X=Ta ou Nb) pour la conception de condensateurs multicouches à armatures en métaux non-nobles, université de Caen,(2002).
- [4] T.Chartier, Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques, Hermès Science Publications, (2001).
- [5] N. Zidi, Recherche de nouvelle composition céramique piézoélectrique performante exempte de plomb, thèse de doctorat, université mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (2016).
- [6] R. Ouahes, Eléments de radiocristallographie, Office des Publications Universitaires, 2ème édition (1984).
- [7] J.P. Eberharth, Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides, Doin.edit (1976).
- [8] E. Ruska, The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy, S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980).
- [9] K. Carl., K.H. Hardtl, On the origin of the maximum in the electro mechanical activity in Pb(Zr_x Ti_{1-x})O₃ ceramics near the morphotropic Phase boundary, Phys. Stat. Sol. (a), 87-98 (1971).
- [10] E. Sawaguchi, Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO₃.
- [11] M. Knoll, The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph, Manuscript of a lecture in the Cranz1Colloquium at the Technological, pp. 1126, university of Berlin, (1931).
- [12] D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990–1998).

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les céramiques BCTZ $x\%$ (Li-Al) (avec $x= 0, 0.1, 0.2, 0.3\text{mol}\%$) frittées à 1450°C pendant 2 heures sont illustrés sur la figure III.1.

La figure III.1. (a) montre la formation de la structure cristalline de BCTZ- $x\%$ (Li-Al) de type pérovskite.

L'absence de phases secondaires sur les diffractogrammes confirme l'incorporation des dopants Li-Al à l'intérieur de réseau cristallin pour former une solution solide de substitution.

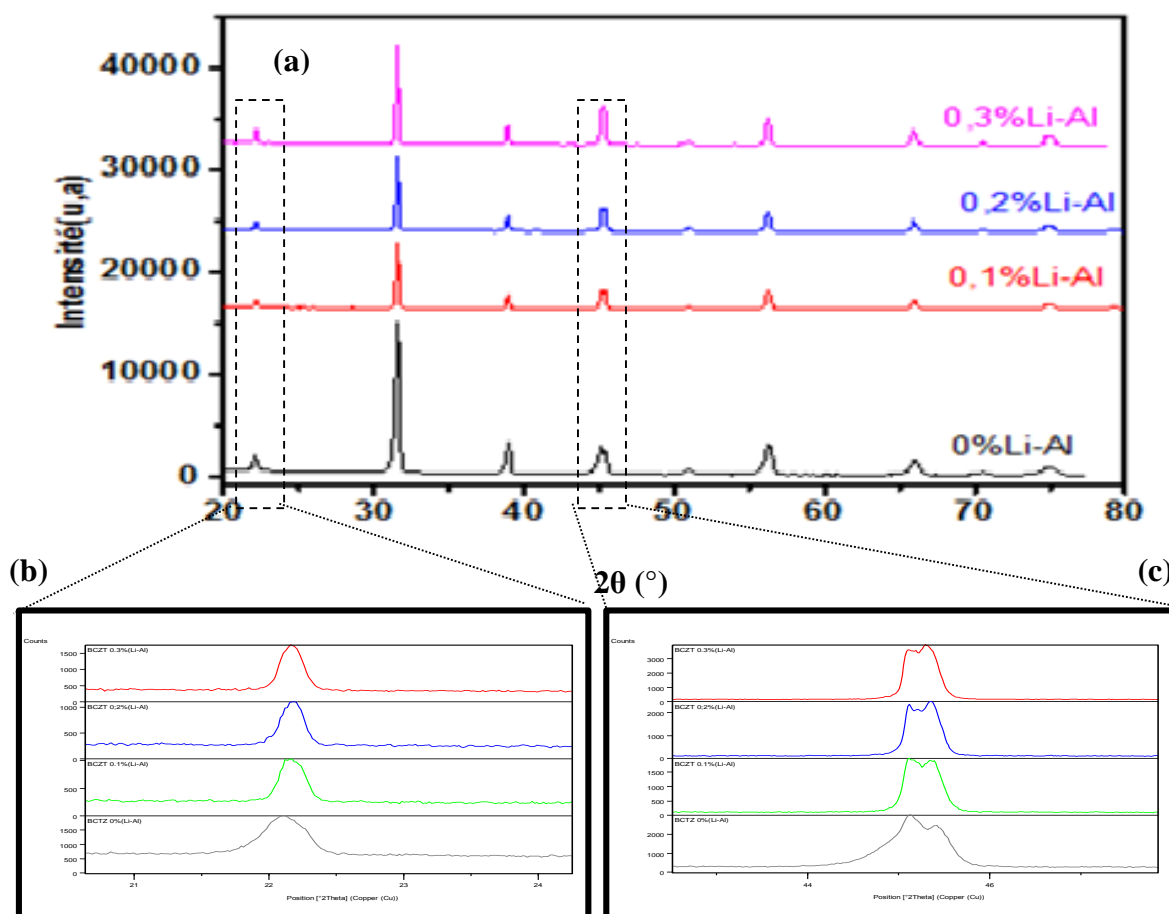


Figure III. 1 : Diffractogrammes des rayons X des céramiques BCTZ $x\%$ (Li-Al) frittées à 1450°C / 2h.

La figure III. 1. (c) montre un dédoublement des pics à 45° qui est attribué à la coexistence des phases quadratique et rhomboédrique [1].

La figure. III.1. (b) présente les diffractogrammes de rayons X agrandis pour toutes les compositions analysées dans l'intervalle angulaire 2θ (21° - 27°). Un déplacement des pics vers les valeurs élevées de 2θ a été observé. Cela est dû à la présence de la paire d'ions Li^+ - Al^{3+} qui engendre une distorsion de la maille à cause des rayons de Li^+ et Al^{3+} ($r_{\text{Li}^+}=0.73 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}}=0.675 \text{ \AA}$) qui sont un peu plus faibles que ceux des ions Ba^{+2} (1.42 \AA) et Ca^{2+} (1.34 \AA). Cette substitution conduit à une compression de la maille, ce qui mène à une diminution des paramètres de la maille [2, 3].

On remarque que la taille des cristallites (tableau III. 1) augmente avec le taux de dopant, ce qui montre que le dopage par Li-Al augmente la cristallinité et l'homogénéité chimique du matériau [4].

Tableau III. 1 : La taille des cristallites des différentes compositions en fonction du taux de (Li-AL).

| X% | D(nm) |
|-----|-------------|
| 0 | 5,902130477 |
| 0,1 | 7,089875031 |
| 0,2 | 7,848807822 |
| 0,3 | 8,035872658 |

III. 2. Mesures de densité

L'évolution de la densité des céramiques frittées à 1450°C pendant 2 heures, en fonction de la composition, est représentée sur la figure III. 2. L'ajout de dopants augmente la densité relative, elle atteint 98% de la densité théorique (5.68 g/cm^3) pour 0.2 et 0.3% (Li-Al). Le dopage par Li-Al facilite le frittage et augmente la densité des céramiques.

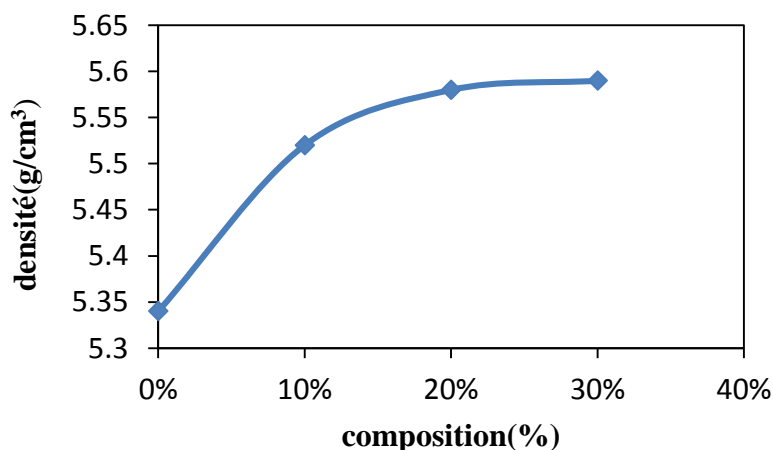


Figure III. 2 : Densité de BCTZ-x%(Li-Al) en fonction de taux de dopants.

III. 3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe

III. 3. 1. Evolution de la partie réelle de l'impédance avec la fréquence (Z' = f (fréquences))

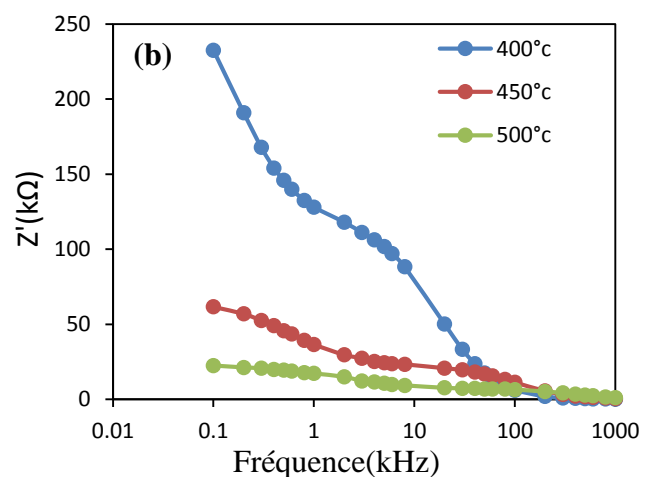
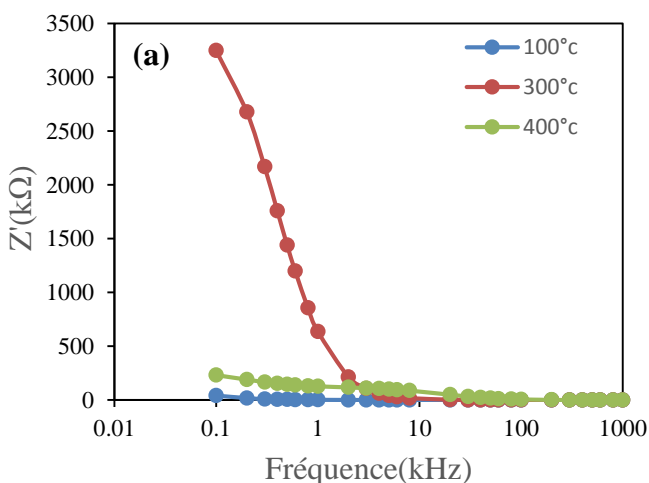
La figure. III. 3 (a–h) montre la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') avec la fréquence à différentes températures (100–500 °C) de BCTZ-x%(Li-Al) ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3\text{mol}\%$). L'amplitude de Z' diminue avec l'augmentation de la fréquence et converge vers des valeurs proches de zéro à hautes fréquences. Cela est peut-être dû à la libération de charges d'espace et l'augmentation de la conductivité électrique [5, 6].

Les valeurs élevées de Z' à basses fréquences sont dues à la contribution de plusieurs types de polarisation.

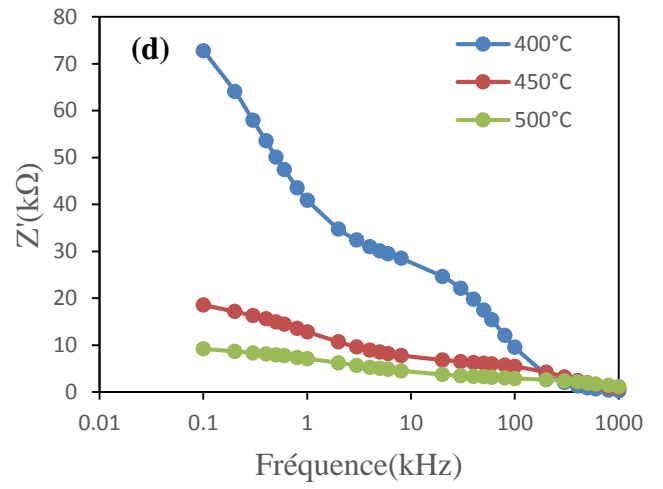
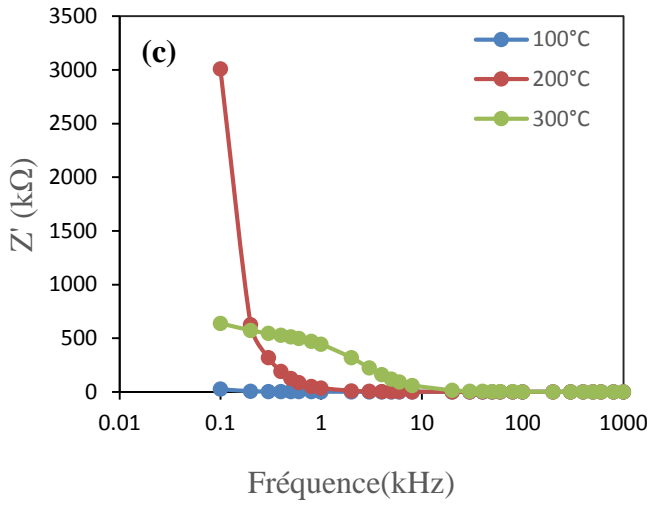
On remarque pour toutes les compositions une diminution de Z' avec l'augmentation de la température, ce qui indique que le matériau possède un coefficient de température négatif (NTCR) [7].

En augmentant la concentration de Li-AL, l'apparition de charges se d'espace se déplace vers les fréquences élevées. Ce qui est dû à la réduction des propriétés de barrière de potentiel dans le matériau avec l'augmentation de la température.

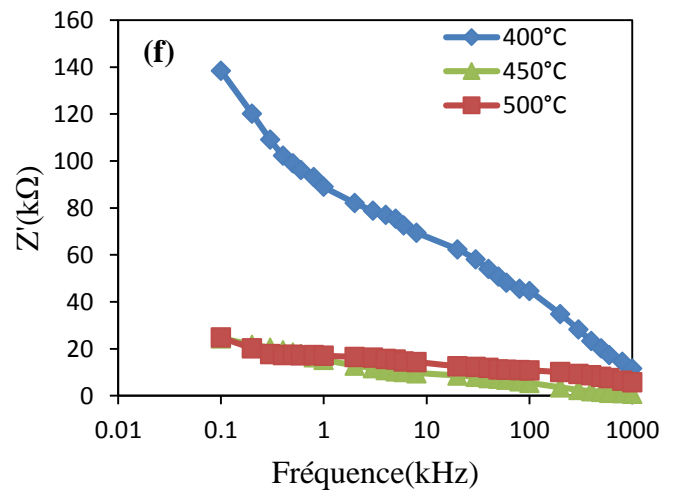
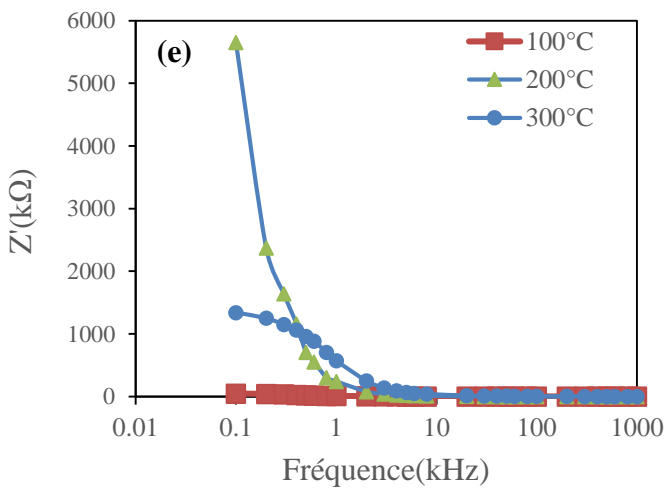
X=0%



X=0.1%



X=0.2%



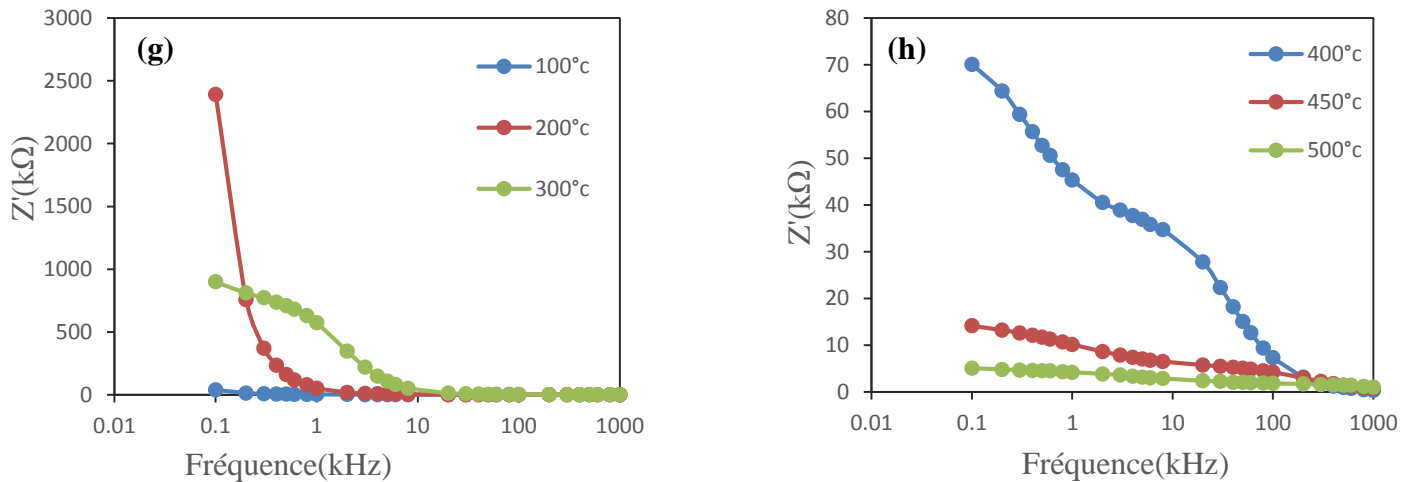
X=0.3%

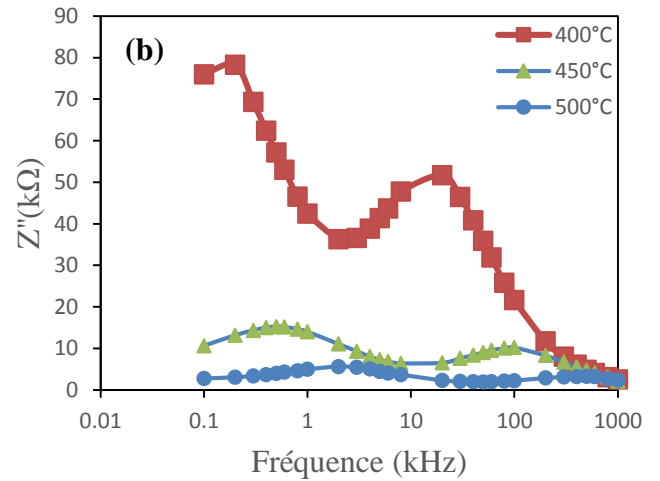
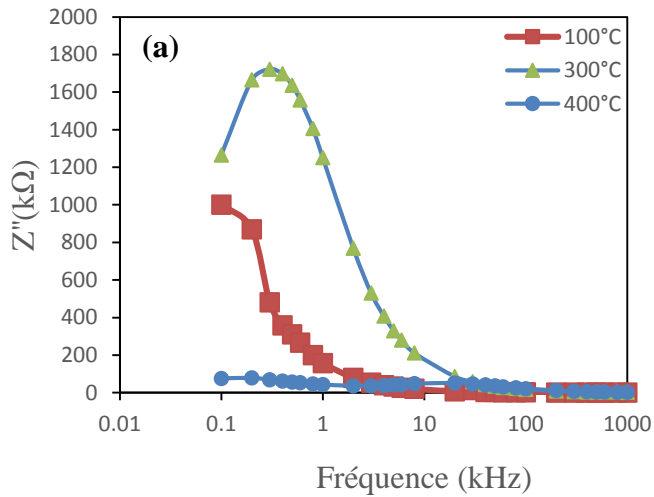
Figure III. 3. Variation de la partie réelle (Z') de l'impédance en fonction de la fréquence de BCTZ-x%(Li-Al) à différentes températures pour différentes compositions.

III. 3. 2. Evolution de la partie imaginaire de l'impédance avec la fréquence ($Z''= f$ (fréquences))

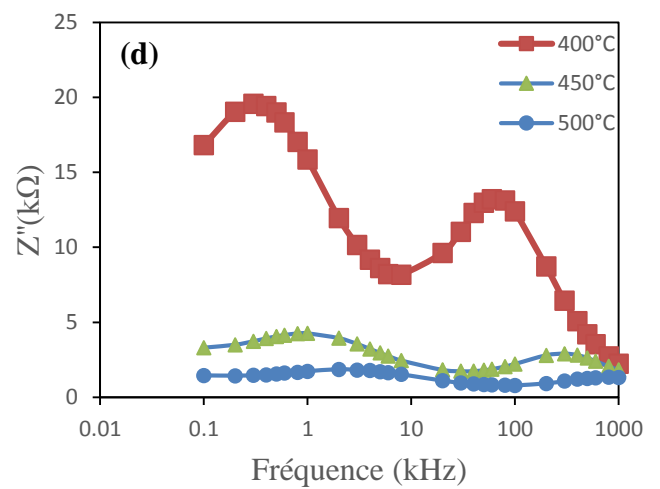
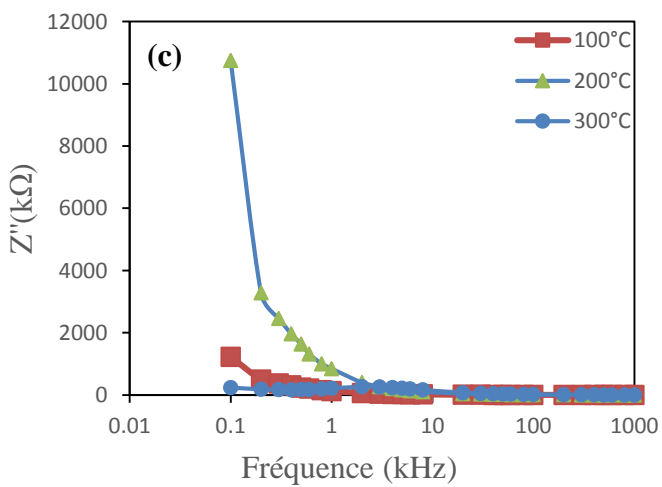
La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures pour les compositions étudiées est montrée sur la figure III. 4 (a-h). À basses températures ($T \leq 200^\circ\text{C}$), Z'' diminue de façon monotone, montrant l'absence d'une relaxation diélectrique dans le matériau. Lorsque la température augmente, des pics commencent à apparaître. Les maximums de ces pics se déplacent vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température, et l'amplitude du Z'' diminue avec la température, indiquant une augmentation de la conductivité dans le matériau. Les courbes à différentes températures dans la région haute fréquence convergent vers zéro, ce qui est dû à la présence de la polarisation de charge d'espace à basses fréquences qui disparaît aux fréquences plus élevées [6]. On remarque aussi un élargissement des pics en augmentant la température du fait de la distribution de temps de relaxation dans le matériau en raison d'un désordre cationique de la structure BCTZ liée à la substitution cationique par Li-Al.

L'augmentation du taux de Li-AL entraîne un élargissement et une asymétrie des pics suggérant une augmentation de la distribution des temps de relaxation. La relaxation est donc de type non-Debye.

X=0%



X=0.1%



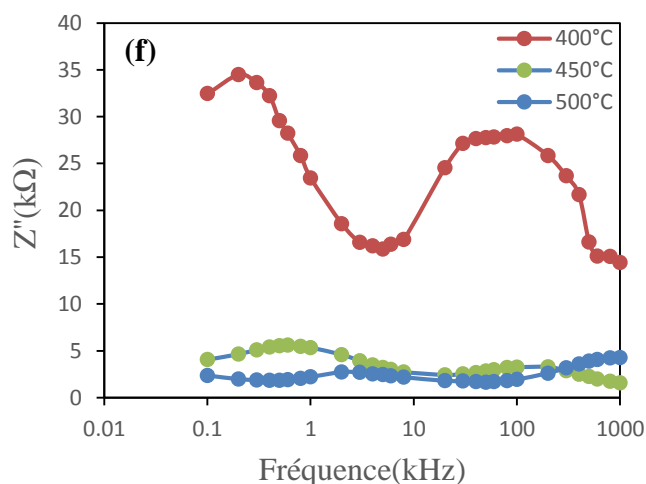
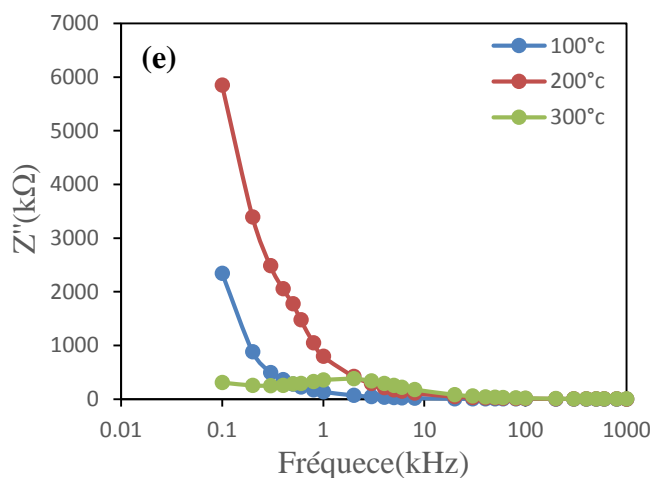
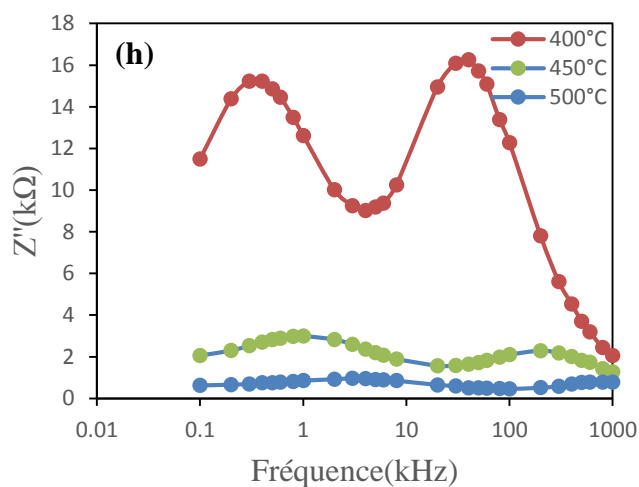
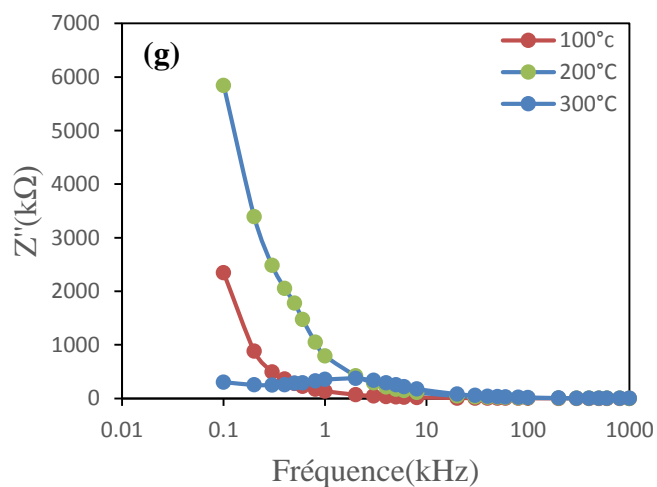
X=0.2%**X=0.3%**

Figure III. 4 : Variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') de BCTZ-x%(Li-Al) en fonction de la fréquence à différentes températures.

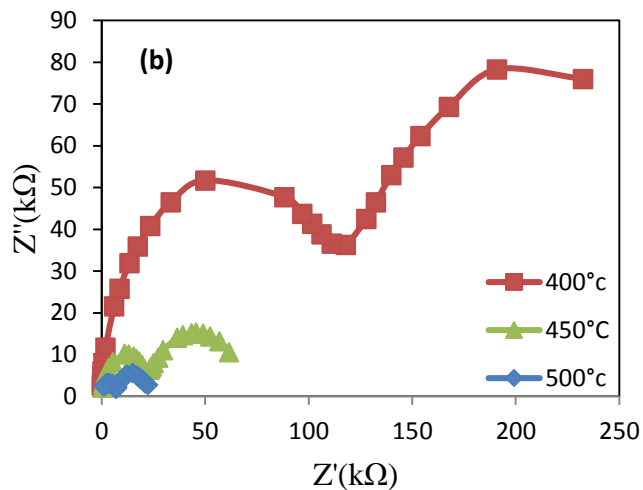
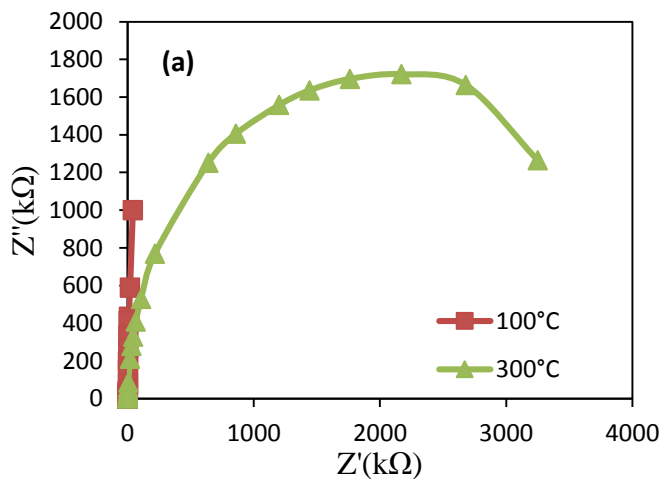
III. 3. 3. Diagramme d'impédance à différentes températures ($Z''=f(Z')$)

La Figure III. 5 (a-g) représente les diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures sur les céramiques BCTZ-x%(Li-Al) avec ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3\text{mol}\%$).

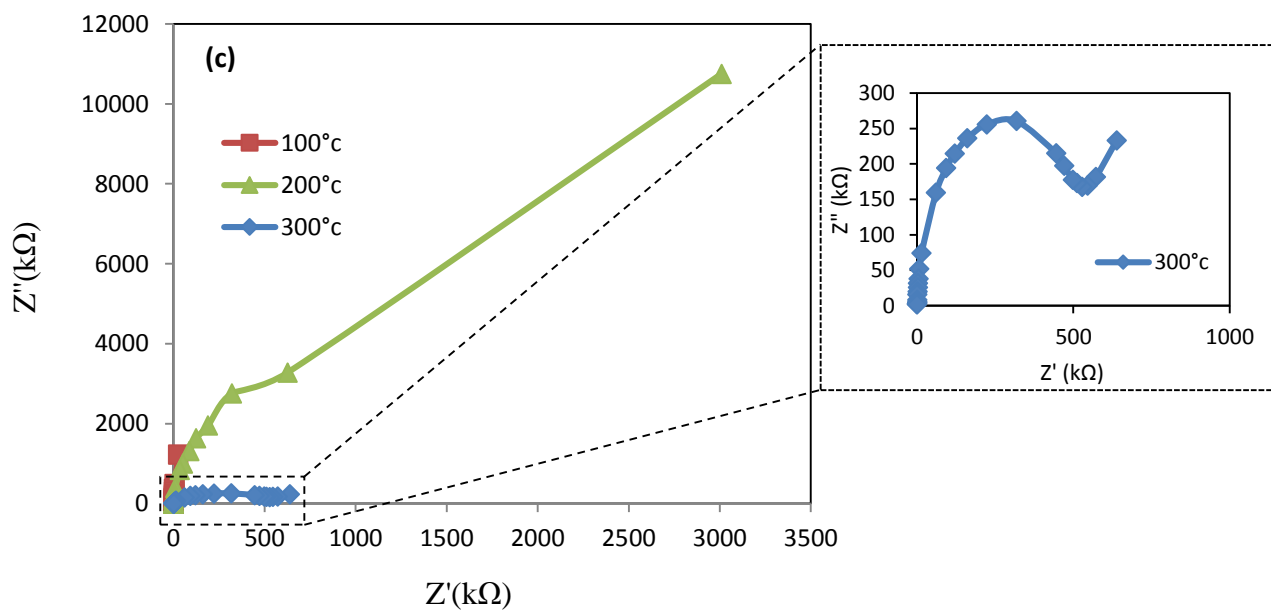
Pour toutes les compositions étudiées, les diagrammes d'impédance sont composés de

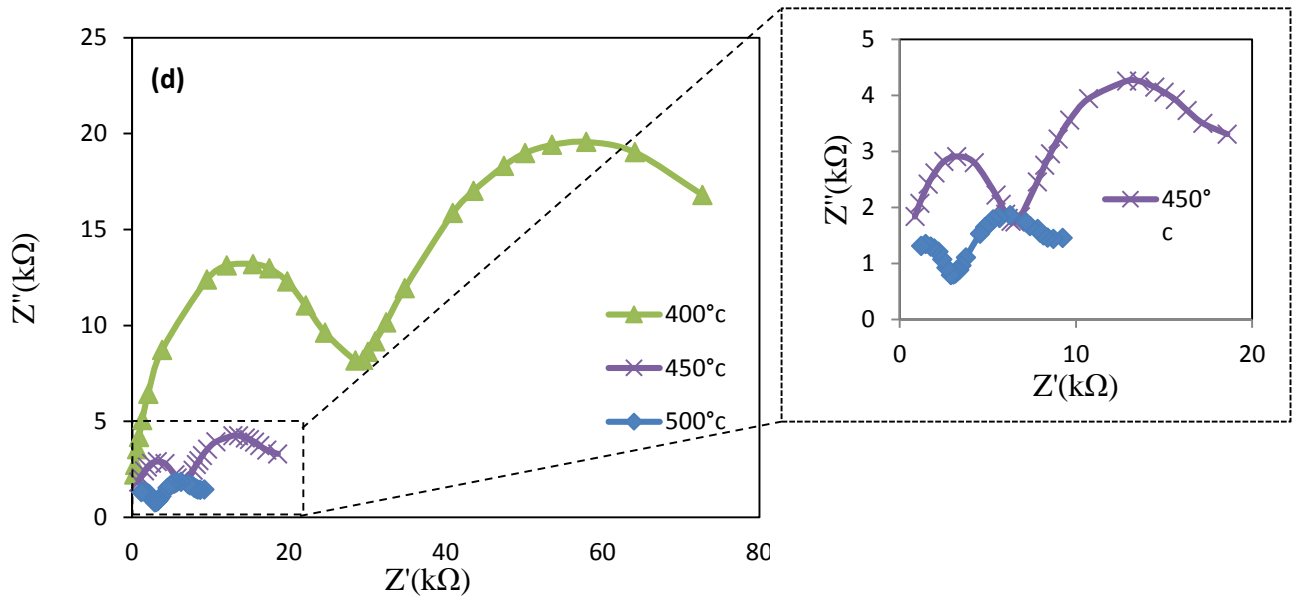
deux demi-cercles correspondant à deux contributions : la contribution hautes fréquences attribuée à la réponse des grains, la contribution basses fréquences attribuée aux phénomènes qui se produisent aux joints de grains.

X=0%

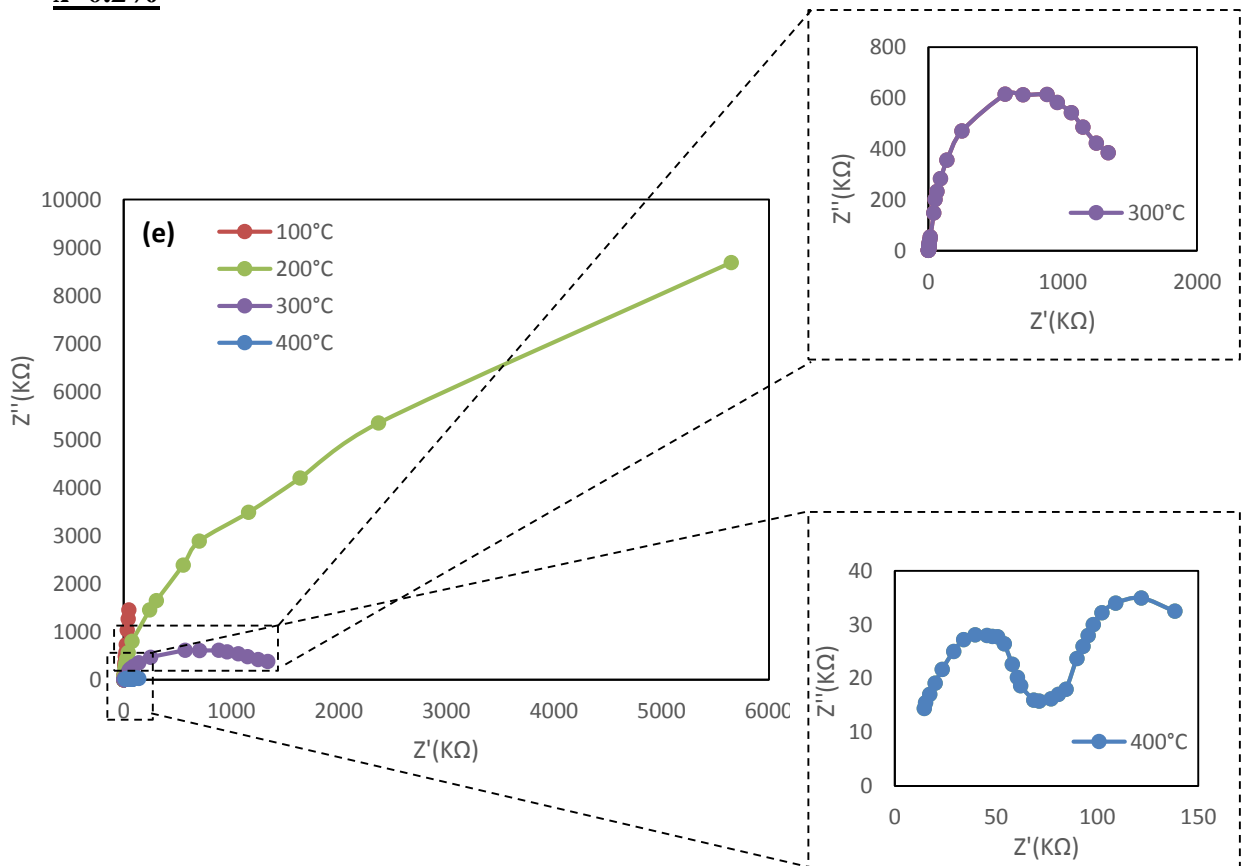


x=0.1%





x=0.2%



X=0.3%

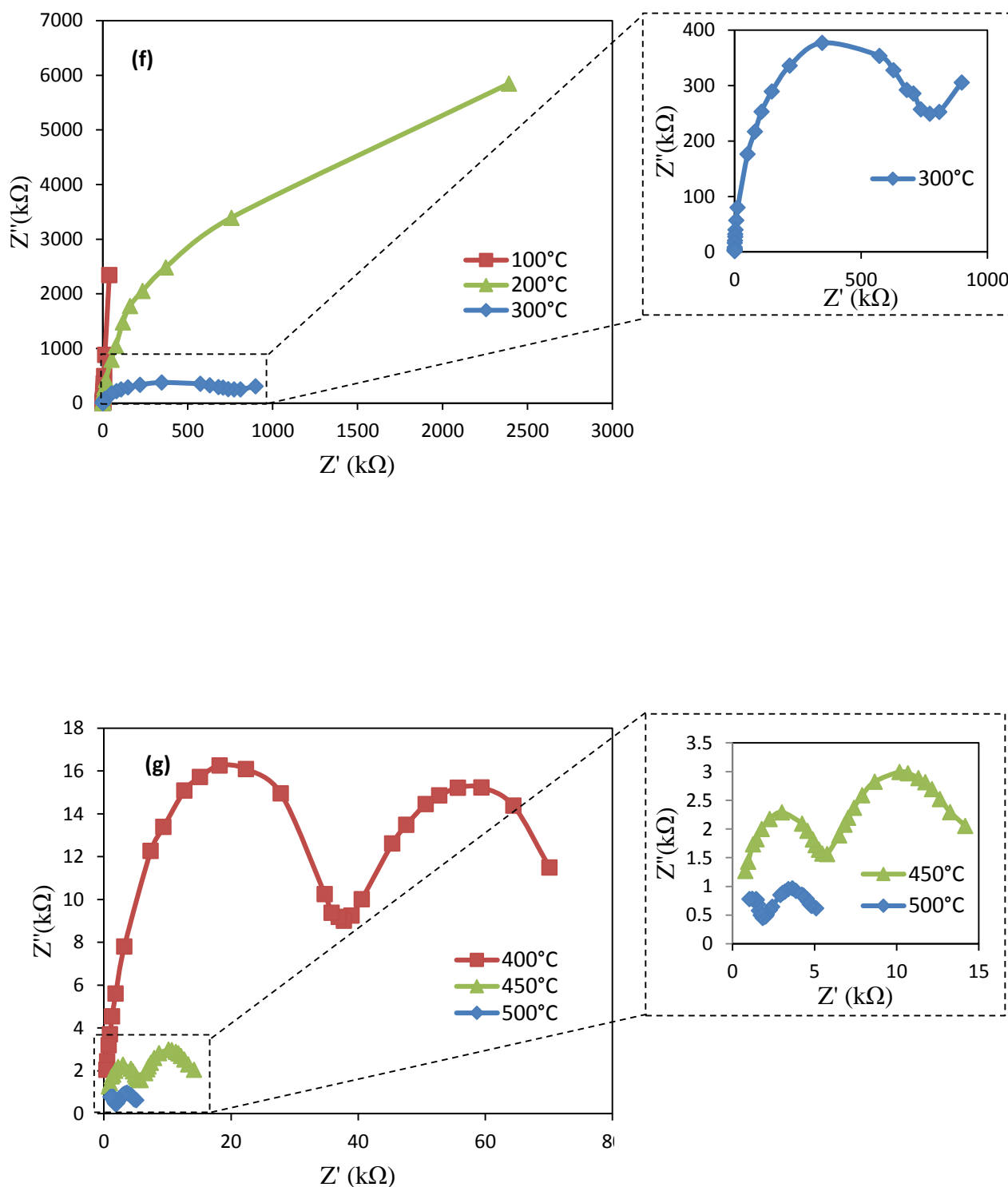


Figure III. 5 : Variation de Z'' en fonction de Z' de BCTZ-x%(Li-Al) à différentes températures.

La figure III. 6 représente les diagrammes d'impédance obtenus à 450°C pour les céramiques BCTZ-x%(Li-Al).

Tous les diagrammes sont composés de deux demi-cercles. La figure montre que l'amplitude du demi-cercle hautes fréquences diminue avec le taux de Li-AL. Sachant que ce demi-cercle représente les propriétés intrinsèques des grains, son amplitude diminue avec l'augmentation de la conductivité ionique.

La très forte contribution des joints de grains (demi-cercle basse fréquence) diminue avec le taux du dopant, indiquant que l'influence des joints de grains diminue avec l'augmentation de la conductivité du matériau.

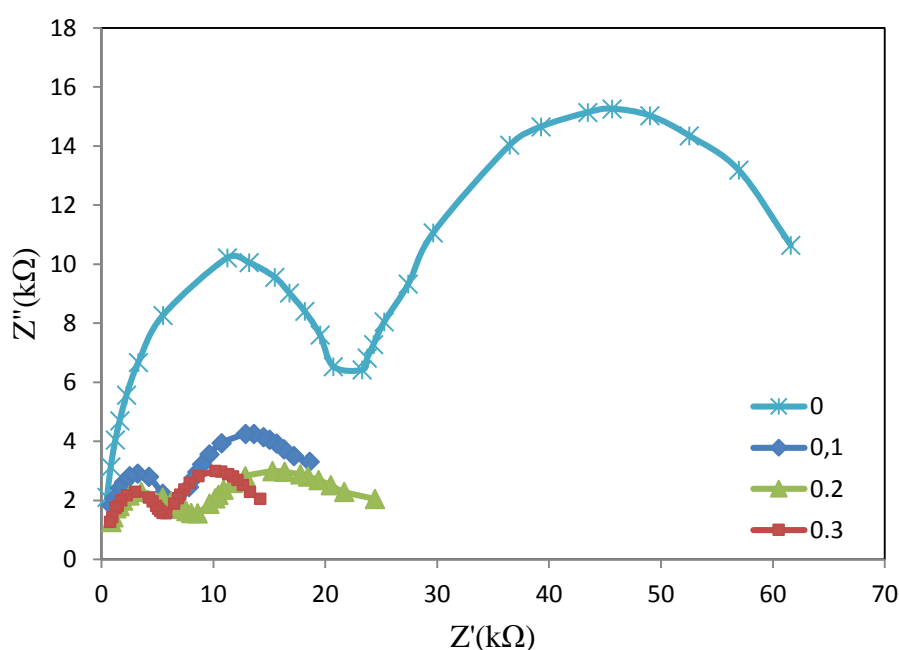


Figure III. 6 : Diagrammes d'impédance des composés BCTZ-x%(Li-Al), $x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3% , enregistrés à 450°C.

La modélisation du comportement électrique de ces matériaux est réalisée en utilisant le logiciel Zview à l'aide d'un modèle en série de deux cellules (R//CPE) (Figure III. 7), correspondant aux deux contributions des grains, et des joints de grains.

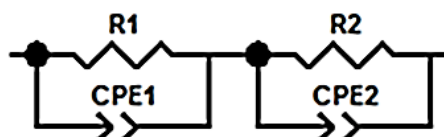


Figure III. 7 : Modèle électrique équivalent utilisé pour modéliser la réponse aux fréquences imposées du matériau étudié.

Les résultats de la modélisation sont représentés dans le tableau III. 2 :

Tableau. III. 2 : Résultats de l'affinement en utilisant le logiciel Zview.

| X(%) | Grains | | | Joints de grains | | |
|------|--------------------|------------|---------|---------------------|------------|---------|
| | R ₁ (Ω) | CPE1-T(F) | CPE1-P | R ₂ (kΩ) | CPE2-T(F) | CPE2-P |
| 0.0% | 42.34 | 0.0079046 | 0.81275 | 21.5 | 0.00011462 | 0.92738 |
| 0.1% | 8.797 | 0.00052227 | 0.79586 | 16.49 | 0.020295 | 0.75605 |
| 0.2% | 5.911 | 0.0001483 | 0.92725 | 14.83 | 0.022322 | 0.65942 |
| 0.3% | 5.562 | 0.0005071 | 0.81491 | 9.535 | 0.29903 | 0.70921 |

La capacité C peut être calculée en utilisant l'équation :

$$C = R^{\left(\frac{1}{CPE_P} - 1\right)} CPE_T^{\frac{1}{CPE_P}}$$

CPE_p = n est le paramètre de décentrage.

La modélisation des diagrammes de Nyquist nous a permis de déterminer les composantes du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité du matériau pour chaque température en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_{dc} = \frac{e}{R \cdot S}$$

σ_{dc} : la conductivité de l'échantillon (S.cm⁻¹)

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

S : sa surface (en cm²)

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

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

La figure III. 8 montre que l'augmentation du pourcentage de dopants (Li-Al) entraîne une augmentation de la conductivité σ_{dc}. Cela est dû à la génération de porteurs de charges (électron, trous) suite à la substitution sur les sites A des cation Al³⁺, Li⁺.

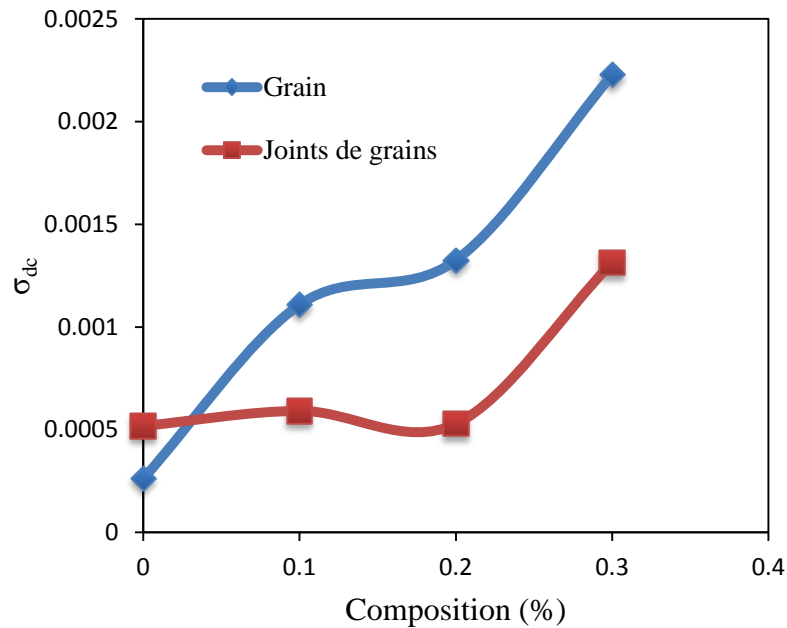


Figure III. 8 : Variation de la conductivité (σ_{dc}) des grains et des joints de grains, à 450°C en fonction de la composition.

III. 3. 4. Conductivité σ_{ac}

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

$$\sigma_{ac} = e/s.Z'$$

e : épaisseur de l'échantillon.

s : surface de l'échantillon.

La variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence à différentes températures est représentée sur La figure III. 9.

La variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence présente deux régions différentes :

Une région basses fréquences : correspond à la conductivité en courant continu (σ_{dc}), la conductivité est presque indépendante de la fréquence.

Une région hautes fréquences : appelée région de sauts ; la conductivité augmente plus vite que σ_{dc} . À des fréquences plus élevées, les grains conducteurs deviennent plus actifs, ce qui augmente les sauts des porteurs de charge et contribue à l'augmentation de la conductivité. La variation de σ_{ac} peut être expliquée en termes de mécanisme de saut de

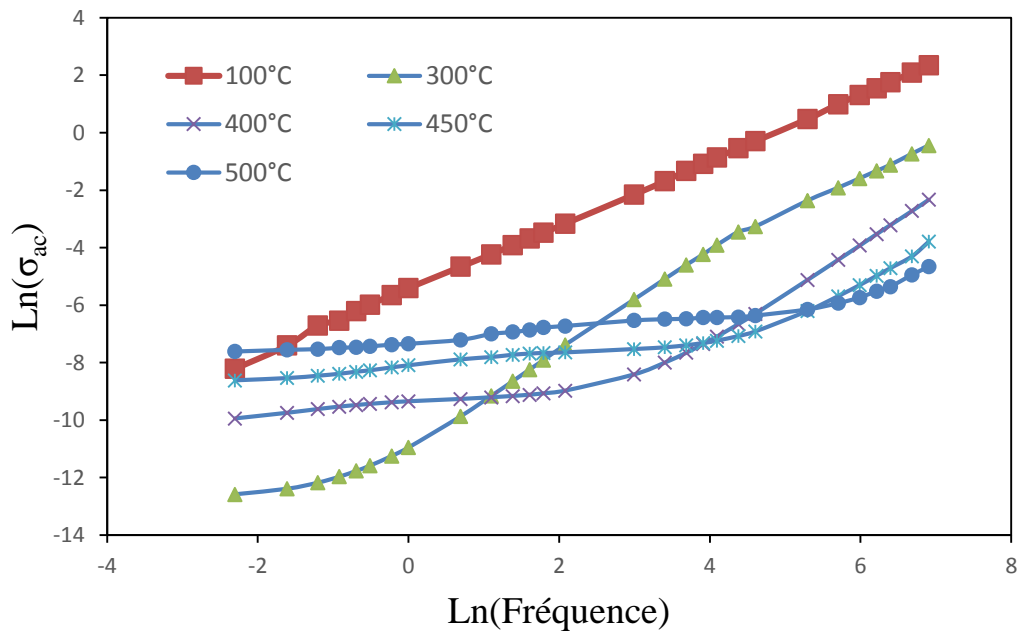
Polaron [8] entre les états localisés. La variation de σ_{ac} avec la fréquence peut également être expliquée par la loi de Jonscher [9] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$$

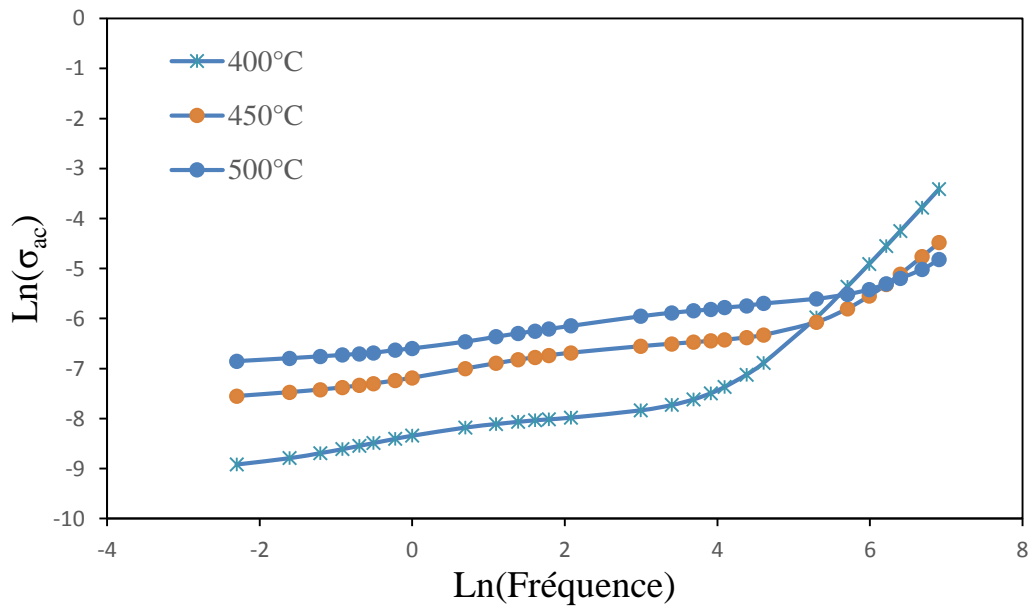
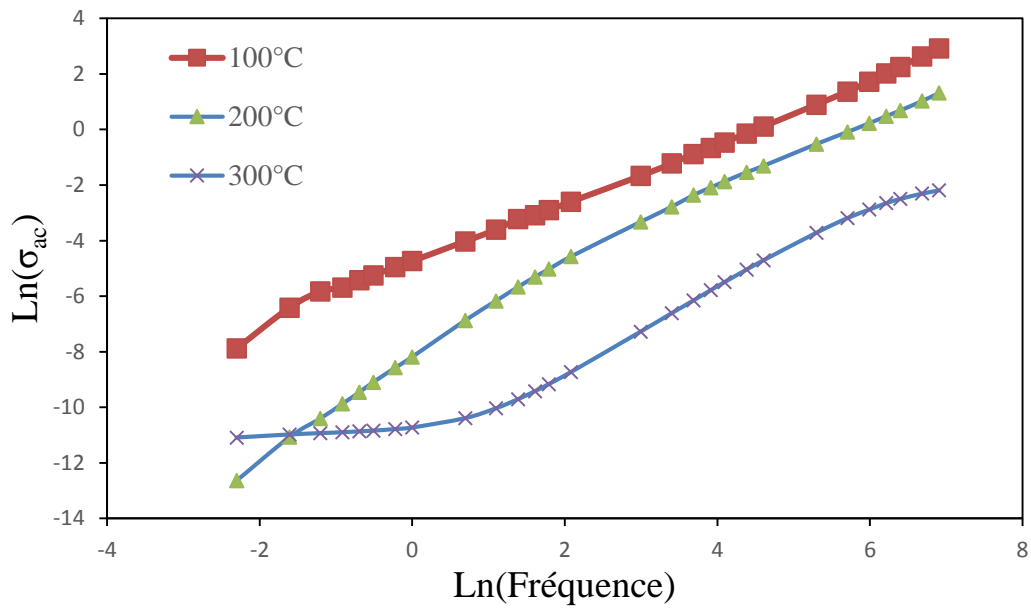
où A est une constante dépendante de la température et n un exposant fonction de la température et de la fréquence avec $0 \leq n \leq 1$.

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

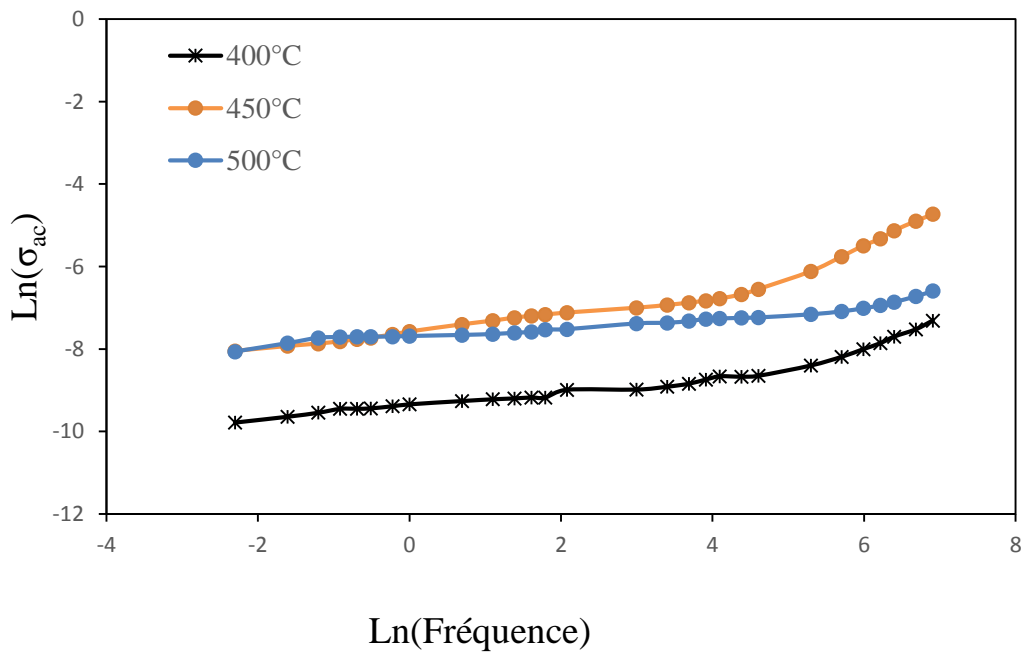
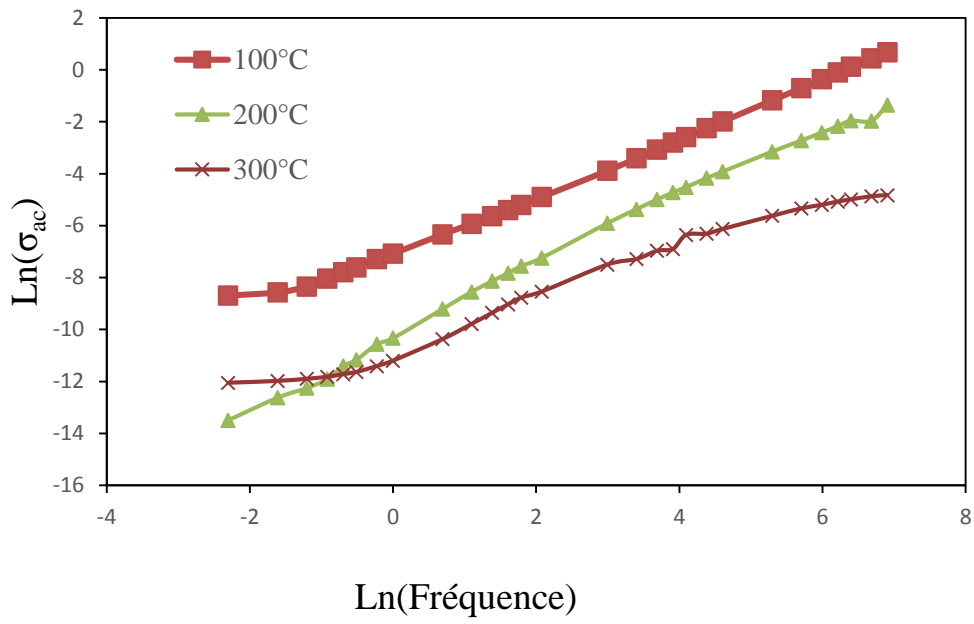
X=0% :



X=0.1%



X=0.2% :



X=0.3% :

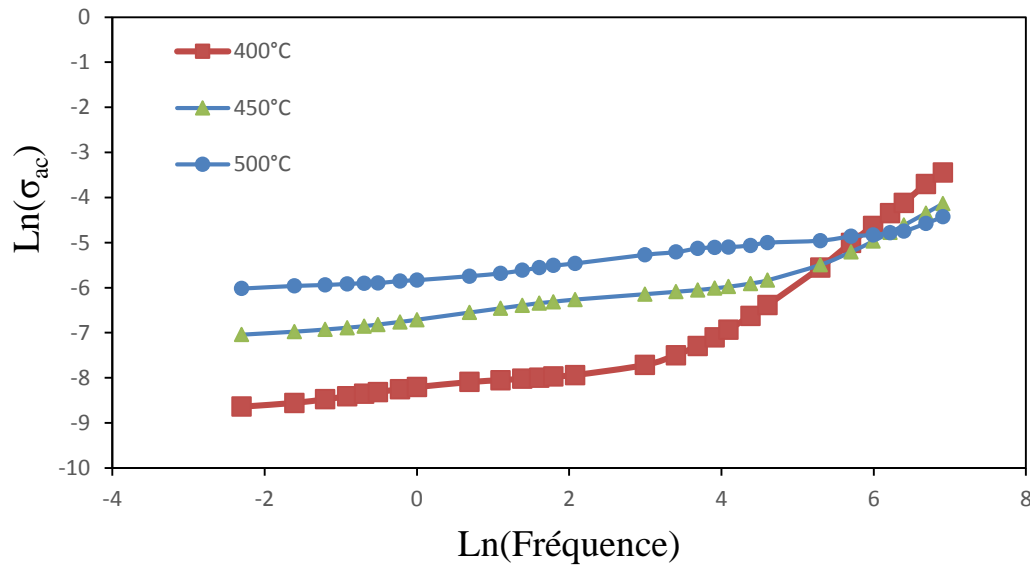
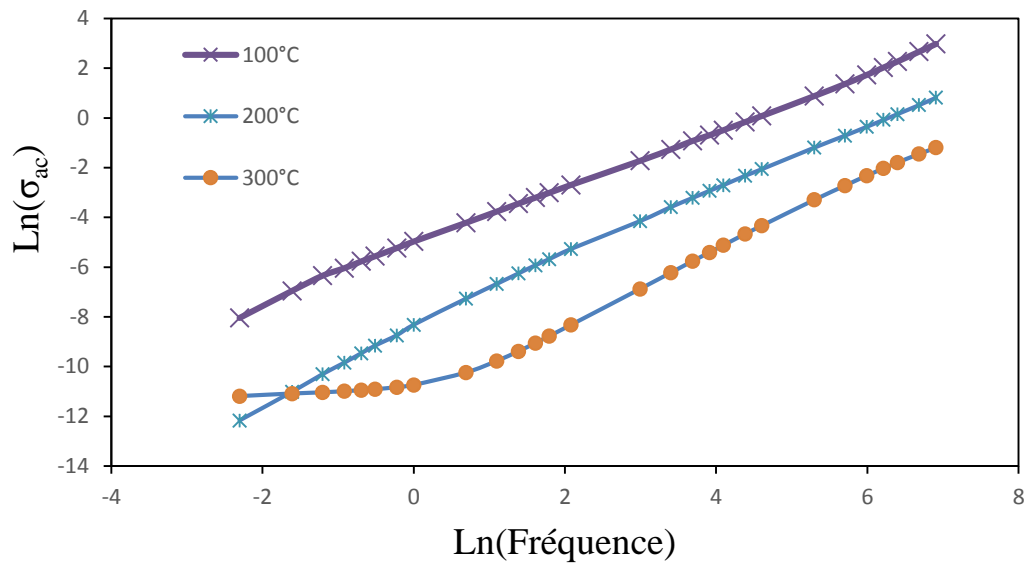
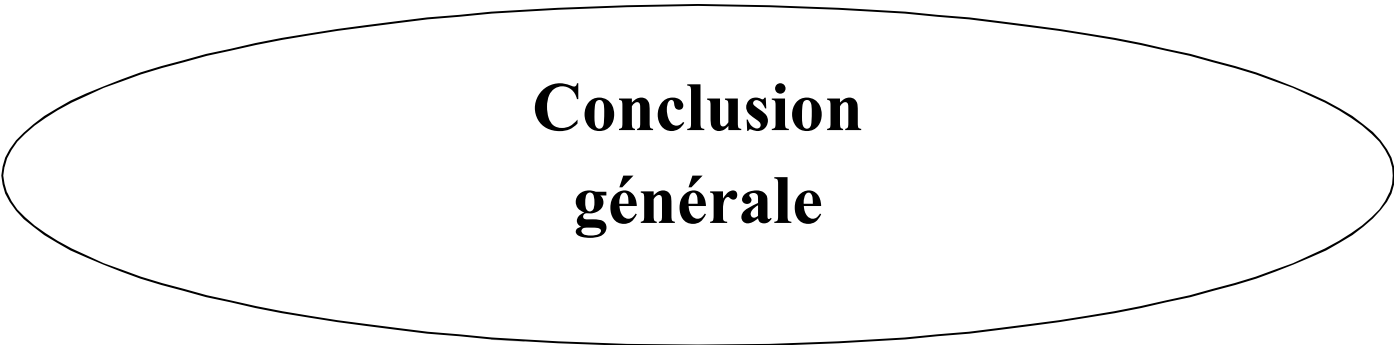


Figure III. 9 : Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence des différentes compositions BCTZ x%(Li-Al).

Références chapitre III

- [1] N. Zidi, Recherche de nouvelle composition céramique piézoélectrique performante exempte de plomb, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzo, (2016).
- [2] X. Chen., J. Zeng., D. Kim., L. Zheng., Q. Lou., C. Hong Park., G. Li, Understanding of rol of Li in high-performance Pb-free Li-doped $(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15}) (\text{Ti}_{0.9} \text{Zr}_{0.1}) \text{O}_3$ piezoceramics from theory and experiments, *Materials Chemistry and Physics* (2019).
- [3] Y. Feng., W.L. Li., D. Xu., W.P. Cao., Y. Yu., W. D. Fei, Enhanced piezoelectric properties and constricted hysteresis behaviour in PZT ceramics induced by Li^{+} - Al^{3+} ionic pairs Harbin 150001, P.R, China (2016).
- [4] L. B Tahar., L. S Smiri., M. Artus, Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol, *Materials Research Bulletin*, vol. 42, no. 11, pp. 1888–1896, (2007).
- [5] B. Behera., P.Nayak., R. N. P.Choudhary, *Alloys Compd.* 436, (2007) 226-232.
- [6] N. Zidi., A. Chaouchi., S. d'Astorg., M. Rguiti., C. Courtois, Dielectric and impedance spectroscopy characterizations of CuO added $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Alloys and Compounds.* 590, 557–564 (2014).
- [7] S.A. Ahmed., M. Ibrahim., S. Saleh, *Applied Physics A: Materials Science and Processing.*, 85(2), 177-184 (2006).
- [8] D. Adler. J.Feinlein, Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials. *Physical Review B*, 2, 3112-3134 (1970).
- [9] A.K, Jonscher, The Universal Dielectric Response. *Nature*, 267, 673-679 (1977).



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons étudié l'influence de codopage par les ions (Li^+ , Al^{3+}) sur les propriétés structurales et électriques de la composition $\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15} \text{Ti}_{0.9} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_3$ (BCTZ).

Les poudres de composition BCTZ-x%(Li-Al) avec $x = 0, 0.1, 0.2,$ et 0.3% ont été synthétisées par voie solide, les céramiques ont été frittées à 1450°C pendant 2 heures.

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

Le dédoublement des pics à 45° montre que notre composition se situe dans la zone morphotropique (FPM) où les deux phases quadratiques et rhomboédrique coexistent.

L'ajout des dopants Li^+ et Al^{3+} augmente la cristallinité des matériaux.

Les mesures de densités par poussée d'Archimède, ont montrées une augmentation de la densité relative des céramiques avec le dopage.

L'analyse par spectroscopie d'impédance complexe des céramiques à différentes températures et dans le domaine de fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz à une tension de 1V, a montré la présence de deux demi-cercles à basse et haute fréquence correspondant respectivement aux phénomènes qui se produisent aux joints de grains et aux phénomènes intragranulaires, cette étude a montré que ces matériaux présentent un coefficient de température négatif de la résistance (NTCR).

Cette étude a montré que :

- La fréquence de libération de charges d'espaces augmente avec le taux de dopage.
- La variation de σ_{ac} suit la loi de Jonscher, dans ce modèle, le mouvement des porteurs de charge s'effectue par sauts au-dessus d'une barrière énergétique séparant deux sites.

Résumé :

Les compositions $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ-x% (Li-Al)) ont été synthétisées par réaction à l'état solide. La caractérisation par diffraction des rayons X à température ambiante confirme la formation de phases pures de structure pérovskite, confirmant que les ions (Li^+ , Al^{3+}) diffusent dans le réseau BCTZ pour former une solution solide. Le comportement électrique de (BCTZ-x% (Li-Al)) a été étudié par spectroscopie d'impédance complexe (CIS). Les courbes de Nyquist montrent clairement la contribution des grains et des joints de grains sur les propriétés électriques des céramiques étudiées. La résistance des grains et des joints de grains diminue avec l'augmentation de la concentration des dopants (Li-Al). La variation de la conductivité alternative avec la fréquence de différentes compositions obéit à la loi de Jonscher.

Mots clés : BCTZ céramique sans plomb, DRX, réaction à l'état solide, spectroscopie d'impédance.

Abstract:

Polycrystalline (Li-Al) modified $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ-x%(Li-Al)) was prepared by high temperature solid-state reaction. Preliminary room temperature X-ray study confirms the formation of a single-phase with perovskite structure, suggesting that (Li, Al) diffuses into BCTZ lattice to form a solid solution. The electrical behavior of the (BCTZ-x%(Li-Al)) system has been studied by nondestructive complex impedance spectroscopy (CIS). The Nyquist plots clearly show both grain and grain boundary effects on the electrical properties of ceramics. The grain and grain boundary resistance are found to decrease with increasing (Li-Al) concentration. The nature of frequency dependence of AC conductivity of different compositions follows the Jonscher power law.

Keywords: BCTZ lead free ceramic, DRX, solid-state reaction, impedance spectroscopy.