

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie physique**

Mémoire de Master

Thème

**Etude des propriétés diélectriques de la composition
BCTZ-x% CuO**

Présenté par :
M^r SIDHOUM Yahia

Soutenu publiquement, le 27 / 09 / 2023, *devant le Jury composé de :*

M^{me} SAIDI Malika	MCB	Ummto	Présidente
M^r CHAOUCHI Ahcene	Professeur	Ummto	Promoteur
M^r AMRANI Rabah	Doctorant	Ummto	Co Promoteur
M^{me} AMAOUZ Nouara	Professeur	Ummto	Examinatrice
M^{lle} RABEHI Saliha	Doctorante	Ummto	Invitée

Session 2022 / 2023

Remerciement

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

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

Je remercie profondément Monsieur le Professeur **CHAOUCHI** Ahcène responsable de laboratoire des céramiques et polymères pour m'accepter dans son laboratoire et pour la qualité de son encadrement

Je présente mes grands remerciements à Madame **SAIDI.M**, MCB à l'université de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de présider le jury de mémoire

Je remercie vivement M^r **AMRANI.R** et M^{lle} **RABEHL. S** Doctorants à L'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail.

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

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre. I : Généralités	
I-Matériaux diélectriques.....	2
I-1. Définition.....	2
I-2. La polarisation d'un diélectrique.....	2
I.3. Types de polarisation.....	2
I.3.a. Polarisation interfaciale.....	3
I.3.b. Polarisation ionique	3
I.3.c. Polarisation dipolaire	3
I.3.d. Polarisation électronique	4
I.4. Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique.....	5
I.4.a. La constante diélectrique.....	5
I.4. b. Les pertes diélectriques.....	6
I.5. La piézoélectricité.....	6
I.5.1. Définition.....	6
I.6. La ferroélectricité	7
I.6.1. Définition.....	7
I.6.2. Matériaux ferroélectriques.....	8
I.6.3. Symétrie et propriétés.....	8
I.6.4. Cycle d'hystérésis.....	9
I.6.5. Température de Curie.....	10
I.6.6. Matériaux ferroélectriques classiques et /ou relaxeurs.....	10
I.6.7. Polarisation et domaines.....	11

Sommaire

I.7. Les céramiques.....	12
I. 8. Structure pérovskite.....	13
1. 9. Présentation du matériau (1-x) BZT-x (BCT) : BCTZ.....	13

Chapitre II : Techniques expérimentales

II. 1. Synthèse des poudres par voie solide	15
II. 1.Choix des précurseurs.....	15
II.1.2. Mélange des poudres et broyage.....	16
II.1.3. Calcination.....	16
II.1.4. Rebroyage.....	17
II.2. Ajouts de frittage.....	17
II.3. Elaboration des céramiques.....	18
II.3.1. Mise en forme.....	18
II.3.2. Frittage.....	18
II.4. Polissage.....	19
II.5. Argentage.....	20
II. 6. Techniques de caractérisation.....	20
II. 6. 1. Diffraction des rayons-X.....	20
II.6.2. Microscopie électronique à balayage.....	22
II.6.3. Mesure de densité.....	23
II. 6.4. Spectroscopie d'impédance.....	24

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1Caractérisation de la poudre BCTZ par diffraction des rayons X.....	26
III.2. Caractérisation de des céramiques BCTZ-x% (CuO).....	26

Sommaire

III.2.1 Mesure de la densité.....	26
III. 2.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	28
III.3. Etude des propriétés diélectriques.....	29
III.3.1. Variation de la permittivité diélectrique avec la température.....	29
III.3.2. Variation des pertes diélectriques avec la température.....	34
Conclusion générale	36
Liste des abréviations	37
Liste des figures et tableaux	38
Références bibliographiques	40
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

Les propriétés piézoélectriques et diélectriques des matériaux sont d'une importance considérable dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques. La piézoélectricité permet la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa, offrant ainsi des opportunités pour le développement de dispositifs et de systèmes innovants. Les matériaux piézoélectriques les plus utilisés sont à base de plomb tels que le zirconotitanate de plomb (PZT), pourtant, la présence de plomb est néfaste pour la santé humaine et l'environnement.

En conséquence, plusieurs groupes de recherche se sont orientés vers l'élaboration des matériaux piézoélectriques exempts de plomb tels que, KNbO_3 , BaTiO_3 et BCTZ.

Dans cette étude, nous avons choisi spécifiquement le matériau $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (abrégée BCTZ) en raison de ses bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques et afin d'abaisser sa température de frittage nous avons opté pour l'utilisation d'oxyde de cuivre (CuO) comme ajout de frittage.

L'objectif de ce travail est d'élaborer un matériau de composition BCTZ- x% CuO en utilisant la méthode solide pour explorer et caractériser ses propriétés diélectriques. En approfondissant nos connaissances des propriétés piézoélectriques et diélectriques de ce matériau, nous pourrions évaluer son potentiel pour diverses applications, telles que les capteurs de pression, les dispositifs piézoélectriques, les transducteurs ultrasonores et les actionneurs.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres

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

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

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

La conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Généralités

Ce chapitre comporte une synthèse des notions et des définitions de base utiles pour l'étude des matériaux diélectriques et ferroélectriques ainsi que des informations générales sur le matériau de notre étude, en l'occurrence, le zircono titanate de baryum dopé au calcium (BCZT).

I-Matériaux diélectriques

I-1. Définition

Les matériaux diélectriques sont des matériaux qui ne permettent pas, ou très peu, le passage du courant électrique. En effet, ils ont une permittivité élevée, c'est-à-dire qu'ils sont capables de stocker une grande quantité d'énergie électrique par unité de volume. Les propriétés diélectriques des matériaux dépendent de nombreux facteurs tels que la polarisabilité, la permittivité et la conductivité électrique. Ils sont souvent utilisés comme isolants électriques pour protéger les conducteurs électriques et éviter les courts-circuits. De plus, ils sont utilisés dans de nombreuses applications, telles que les condensateurs, les antennes, les transformateurs, les câbles et les composants électroniques en général [1,2].

I-2. La polarisation d'un diélectrique

La polarisation d'un diélectrique se produit lorsque des dipôles électriques, tels que des molécules ou des ions, sont orientés dans une direction préférentielle sous l'effet d'un champ électrique externe. Cette orientation induite des dipôles électriques provoque un changement dans la distribution des charges électriques à l'intérieur du matériau, créant ainsi un champ électrique induit qui s'oppose au champ électrique appliqué.

Cette polarisation peut être classée en plusieurs types en fonction de la nature des dipôles électriques impliqués, notamment la polarisation électronique, la polarisation ionique et la polarisation dipolaire. Le type de polarisation dominant dans un matériau dépend de sa composition chimique et de sa structure cristalline [3].

I.3. Types de polarisation

Il existe plusieurs types de polarisation qui peuvent se produire dans un matériau diélectrique sous l'effet d'un champ électrique externe. Les principaux types de polarisation sont les suivants :

I.3.a. Polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale, également connue sous le nom de polarisation de charge d'espace, se produit aux interfaces entre deux matériaux diélectriques différents ou dans les régions où il y a des défauts, tels que des lacunes, des centres d'impuretés, des dislocations, ou des interfaces de matériaux hétérogènes. Dans ces zones, il arrive qu'une accumulation de charges électriques modifie la distribution de charge électrique dans le matériau diélectrique, cette polarisation est importante pour les matériaux diélectriques utilisés dans les dispositifs électroniques car elle peut avoir un impact significatif sur les performances électriques du matériau.

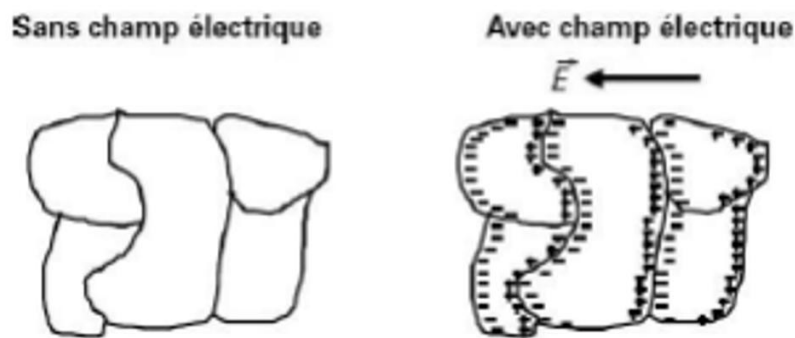


Figure I.1 : Polarisation interfaciale

I.3.b. Polarisation ionique

Elle se produit dans les matériaux diélectriques qui ont des ions fixes dans leur structure, tels que les cristaux ioniques. Les ions se déplacent légèrement dans la direction du champ électrique appliqué, créant ainsi une polarisation ionique.

I.3.c. Polarisation dipolaire

Elle se produit dans les matériaux diélectriques qui ont des molécules polaires avec un moment dipolaire permanent. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les molécules polaires se réalignent pour se réorienter dans la direction du champ, créant ainsi une polarisation dipolaire.

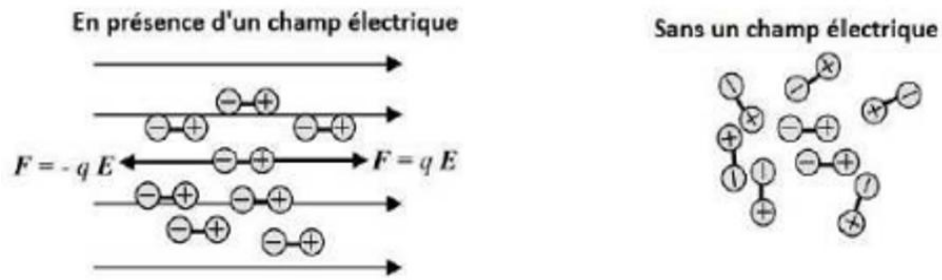


Figure I.2 : Polarisation dipolaire

I.3.d. Polarisation électronique

Elle se produit dans les matériaux diélectriques qui ont une structure électronique asymétrique, ce qui permet aux électrons de se déplacer plus facilement dans une direction plutôt que dans une autre. Cette polarisation résulte de la déformation des nuages électroniques autour des atomes ou des molécules dans le matériau.



Figure I.3 : Polarisation électronique

La contribution relative de chaque type de polarisation à la permittivité globale d'un matériau dépend de la composition chimique et de la structure cristalline du matériau. La compréhension des différents types de polarisation est importante pour la connaissance des propriétés diélectriques des matériaux, ce qui aidera à la conception des dispositifs électroniques à haute performance [4].

Le tableau ci-contre récapitule les informations relatives aux différents types de polarisation.


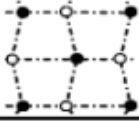


Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10 ⁻¹⁴ à 10 ⁻¹⁶ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹³ s	Ionique ou Atomique	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 ⁻³ 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

Tableau I.1 : Les différents types de polarisation [5,6]

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

Les matériaux diélectriques sont caractérisés par deux grandeurs importantes :

- la constante diélectrique et
- les pertes diélectriques.

I.4.a. La constante diélectrique

La constante diélectrique, également appelée permittivité relative (ϵ_r), est une propriété intrinsèque du matériau qui dépend de la température et de la fréquence. Elle est étroitement liée aux phénomènes de polarisation du diélectrique. La permittivité relative est donnée par l'équation suivante [7] :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad \text{avec } \epsilon = \frac{C \times e}{S} \quad (\text{I.1})$$

Avec S : la surface des électrodes.

e : épaisseur du diélectrique.

C : la capacité en (F).

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

I.4. b. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [8,9]. Cette énergie est de la forme :

$$E = V \times I \times \cos(\varphi) \quad (\text{I.2})$$

Où φ représente le déphasage entre le courant alternatif appliqué I et la tension V . Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre la tension et l'intensité est égal à 90° , et l'énergie dissipée est donc nulle. Les pertes de Fresnel, illustrées sur la figure I.4, mettent en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

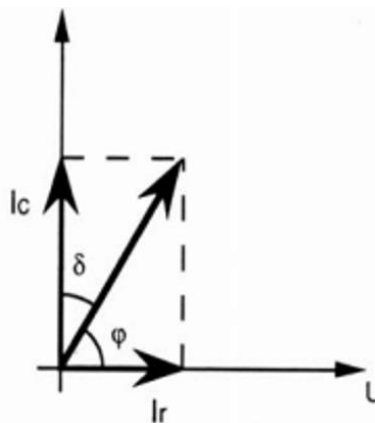


Figure I.4 : Diagramme de Fresnel

I.5. La piézoélectricité

I.5.1. Définition

La piézoélectricité est un phénomène électromécanique qui se produit dans certains matériaux qui présentent une symétrie cristalline spécifique. Lorsqu'un matériau piézoélectrique est soumis à une contrainte mécanique, comme une pression ou une déformation, les charges électriques sont réparties de manière asymétrique dans la structure cristalline, créant ainsi une polarisation électrique (effet direct de la piézoélectricité).

De même, lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau piézoélectrique, cela provoque une déformation mécanique, qui est appelée effet inverse de la piézoélectricité.

Ce phénomène est réversible, ce qui signifie que la polarisation peut être inversée en appliquant une contrainte mécanique ou un champ électrique.

Les matériaux piézoélectriques sont largement utilisés dans diverses applications, notamment les capteurs, les actionneurs, les transducteurs, les filtres et les dispositifs de contrôle de vibration. Les matériaux piézoélectriques couramment utilisés incluent le quartz, les céramiques piézoélectriques, les polymères piézoélectriques.

La découverte de la piézoélectricité remonte à 1880, lorsque les frères Pierre et Jacques Curie ont découvert que la pression exercée sur certains cristaux provoquait la génération d'une tension électrique. Depuis lors, le phénomène piézoélectrique a été largement étudié et utilisé dans de nombreuses applications [10,11].

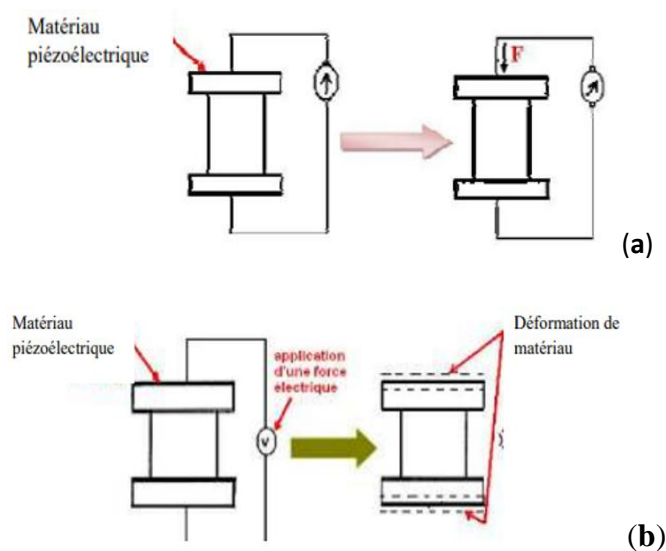


Figure I.4 : effet piézoélectrique, a) direct, b) inverse.

I. 6. La ferroélectricité

I. 6. 1. Définition

La ferroélectricité est une propriété électrique de certains matériaux diélectriques qui se caractérisent par l'apparition d'une polarisation permanente en l'absence d'un champ électrique extérieur. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique suffisamment fort, ce qui donne lieu à un effet de mémoire.

La ferroélectricité est souvent associée à la présence d'un ordre dipolaire dans la structure cristalline du matériau, qui peut résulter de l'arrangement périodique de charges électriques ou de la présence d'ions lourds avec des moments dipolaires permanents.

Les matériaux ferroélectriques sont utilisés dans plusieurs domaines tels que la mémoire non volatile, la piézoélectricité, les transducteurs électroacoustiques et les capteurs. Cependant, la compréhension fondamentale des mécanismes de ferroélectricité et la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées restent des sujets de recherche actifs.

Des exemples de matériaux ferroélectriques comprennent le titanate de baryum (BaTiO_3), le titanate de plomb-zirconate (PbZrO_3), le titanate de plomb-titane (PbTiO_3) et le titanate de strontium-baryum ($\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{TiO}_3$) [12,13].

I. 6. 2. Matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques présentent une transition de la phase paraélectrique (sans polarisation) à la phase ferroélectrique (avec polarisation permanente) à une température appelée température de Curie. Cette transition est due à l'alignement spontané des dipôles électriques dans le matériau à une température donnée. La polarisation permanente résulte de l'asymétrie de la distribution des charges dans le matériau et est donc liée à la structure cristalline.

I. 6. 3. Symétrie et propriétés

La symétrie cristalline d'un matériau ferroélectrique est un élément clé qui détermine ses propriétés électriques. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une symétrie de groupe de point non centrosymétrique, ce qui signifie qu'ils ne possèdent pas de plan de symétrie miroir ou de centre d'inversion.

La polarisation permanente dans les matériaux ferroélectriques est associée à une distorsion de la structure cristalline. En effet, lorsque les atomes dans un matériau ferroélectrique sont déplacés de leur position d'équilibre, ils créent une polarisation électrique nette à travers le matériau. La polarisation est donc une mesure de la distorsion des atomes dans la structure cristalline.

Les propriétés électriques des matériaux ferroélectriques sont influencées par leur symétrie et leur structure cristalline. Par exemple, la polarisation peut être modifiée par l'application d'un champ électrique externe, ce qui est appelé effet piézoélectrique inverse. De plus, les propriétés optiques des matériaux ferroélectriques sont également influencées par leur symétrie cristalline.

Les propriétés des matériaux ferroélectriques sont étudiées dans de nombreuses applications, telles que les dispositifs de stockage de données, les capteurs, les transducteurs et les dispositifs d'affichage. Les recherches actuelles se concentrent sur l'utilisation de matériaux ferroélectriques dans les mémoires non volatiles, les dispositifs de traitement de l'information et les dispositifs optiques à haute vitesse [14,15].

I. 6. 4. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est un phénomène observé dans les matériaux ferroélectriques qui montre la relation entre la polarisation et le champ électrique appliqué. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau ferroélectrique, la polarisation du matériau augmente proportionnellement. Cependant, lorsque le champ électrique est supprimé, la polarisation ne revient pas à zéro, mais conserve une polarisation résiduelle.

Le cycle d'hystérésis est représenté graphiquement par une courbe en forme de boucle qui montre la relation entre la polarisation et le champ électrique appliqué. La zone à l'intérieur de la boucle représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans le matériau. Cette énergie est perdue en raison de la friction moléculaire lors du changement de direction de la polarisation [16,17].

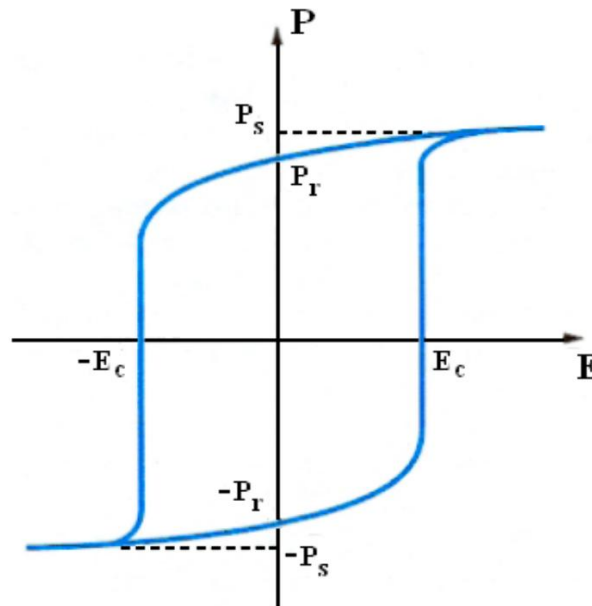


Figure.I.6: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Avec : **Ps** : polarisation spontanée

Pr : polarisation rémanente

Ec : Champ coercitif

I. 6. 5. Température de Curie

La température de Curie est une température critique au-dessus de laquelle un matériau ferroélectrique perd ses propriétés de ferroélectricité. C'est-à-dire qu'il cesse d'avoir une polarisation spontanée rémanente et des cycles d'hystérésis.

La température de Curie est déterminée par la structure cristalline du matériau ferroélectrique et est généralement liée à sa symétrie cristalline. Elle peut être déterminée expérimentalement en mesurant la variation de la polarisation avec la température.

La loi de Curie-Weiss décrit la relation entre la température et la polarisation spontanée rémanente d'un matériau ferroélectrique en dessous de la température de Curie. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$P = \frac{C}{(T-\theta)} \quad (I.3)$$

Où : **P** est la polarisation spontanée rémanente

T est la température

C est une constante

Θ est la température de Curie de Weiss.

Lorsque **T** se rapproche de **Θ**, la polarisation spontanée rémanente diminue et devient nulle à la température de Curie.

La température de Curie est une propriété importante des matériaux ferroélectriques car elle détermine leur utilisation dans différentes applications. Par exemple, les matériaux ferroélectriques avec une température de Curie élevée sont utilisés dans les dispositifs électroniques à haute température, tandis que ceux avec une température de Curie basse sont utilisés dans les dispositifs électroniques à basse température [14,18,19].

I. 6. 6. Matériaux ferroélectriques classiques et /ou relaxeurs

Les matériaux ferroélectriques sont souvent classés en deux catégories : les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés par une transition de phase ferroélectrique nette à une température de Curie bien définie, tandis que les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase plus diffuse.

➤ Matériaux ferroélectriques classiques

Ils sont caractérisés par une transition de phase abrupte de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique à T_c (figure .7.a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de T_c , la permittivité diélectrique suit la loi de Curie –Weiss.

➤ Matériaux ferroélectriques relaxeurs

Ils sont caractérisés par une transition diffuse. La température du maximum de la permittivité (ϵ') se déplace vers les températures élevées lorsque la fréquence augmente (figure.7.b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, elle est notée T_m (température du maximum de permittivité) [20].

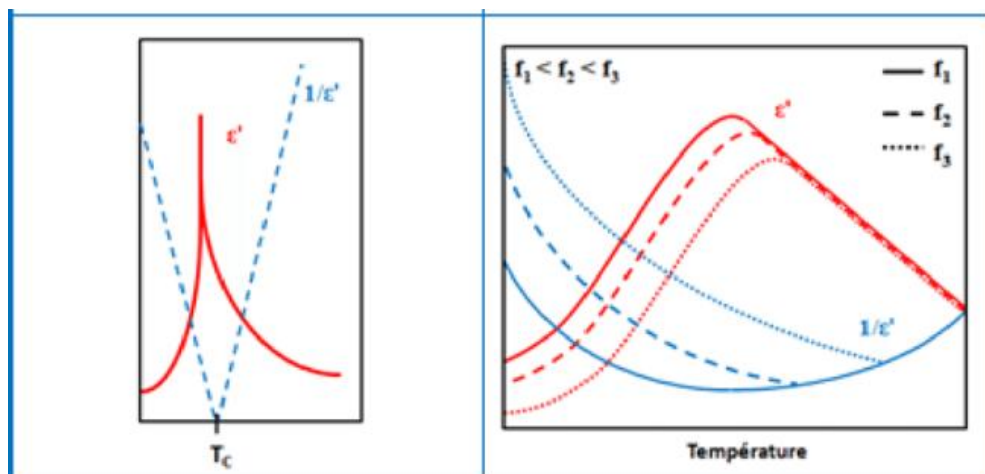


Figure.I.7 : Différence entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b) [21].

I. 6. 7. Polarisation et domaines

La polarisation et les domaines sont deux concepts importants en ferroélectricité.

La polarisation est la mesure de l'orientation moyenne des dipôles électriques dans un matériau. Dans les ferroélectriques, la polarisation est liée à l'orientation des domaines ferroélectriques. Elle peut être induite par l'application d'un champ électrique externe ou par une transition de phase.

Les domaines ferroélectriques sont des régions du matériau où les dipôles électriques sont alignés dans une direction préférentielle. Les domaines sont séparés par des parois appelées

"parois de domaine". L'orientation des domaines peut être modifiée par l'application d'un champ électrique externe, ce qui entraîne une rotation des dipôles électriques.

La polarisation et les domaines sont étroitement liés. Lorsqu'un matériau ferroélectrique est polarisé, les domaines sont alignés dans une direction préférentielle et la polarisation résultante est la somme des contributions de chaque domaine. La polarisation peut être modifiée en changeant l'orientation des domaines par l'application d'un champ électrique externe [12].

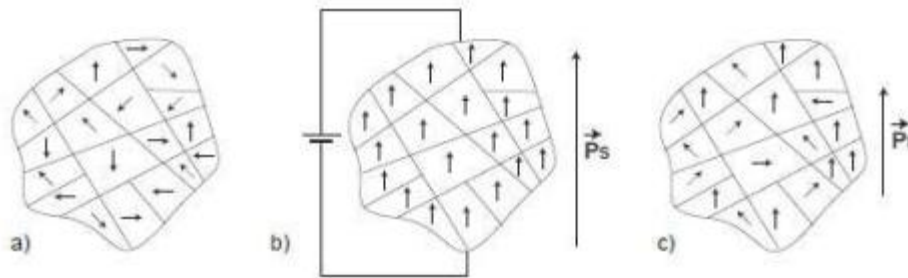


Figure.I.8 : Schéma de la polarisation des domaines : (a) avant polarisation, (b) pendant polarisation, (c) après polarisation

I.7. Les céramiques

Les céramiques sont des matériaux solides, non métalliques et inorganiques qui sont généralement fabriqués à partir d'argile, de sable et d'autres matériaux naturels ou synthétiques. Ils ont des propriétés physiques et chimiques uniques, telles que leur résistance à la chaleur, leur dureté et leur résistance à l'usure, qui les rendent utiles dans une variété d'applications. Les céramiques sont largement utilisées dans les domaines de la construction, de la médecine, de l'électronique, de la chimie, de l'aérospatiale et de l'énergie. La fabrication des céramiques implique souvent des processus tels que le moulage, le frittage et le polissage.

Les propriétés physiques et mécaniques des céramiques sont étroitement liées à leur microstructure qui est elle-même influencée par leur méthode de fabrication. Les céramiques peuvent donc être classées en fonction de leur structure cristalline.

Les céramiques ont également des propriétés électriques, optiques et magnétiques intéressantes, qui en font des matériaux utiles dans des applications telles que la fabrication de condensateurs, de dispositifs piézoélectriques, de capteurs, de revêtements et de matériaux magnétiques [22,23,24].

I. 8. Structure pérovskite

La structure pérovskite est une structure cristalline commune pour de nombreux matériaux inorganiques. Elle est nommée d'après le minéral naturel pérovskite, qui a la formule chimique ABO_3 . La structure pérovskite est caractérisée par des cations **A** en coordination octaédrique avec des anions **O**, tandis que des cations **B** sont situés dans des sites plus petits et souvent tétraédriques. Cette structure offre une grande flexibilité pour combiner différents éléments chimiques et peut présenter des propriétés intéressantes, telles que la ferroélectricité, la conductivité électrique et la catalyse [18,25].

Ils peuvent être classés en deux catégories principales : **les pérovskites simples et les pérovskites complexes**.

Les pérovskites simples ont un seul type d'ions **B**, tandis que les pérovskites complexes ont deux types différents d'ions **B**. Les pérovskites complexes peuvent également avoir des lacunes d'oxygène pour compenser la différence de valence entre les deux types d'ions **B**.

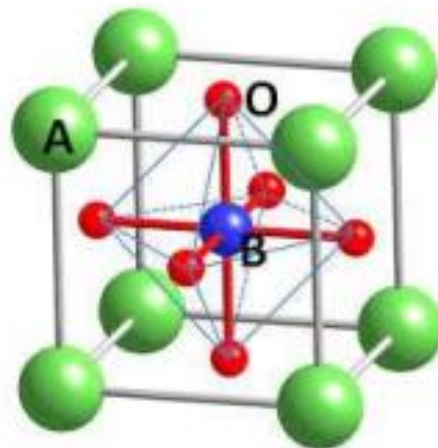


Figure.I.9 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3

1. 9. Présentation du matériau $(1-x) BZT-x (BCT)$: BCTZ

Le matériau BCTZ $[(1-x) BZT-x (BCT)]$ est ferroélectrique de type perovskite, composé de baryum (Ba), zirconium (Zr), titane (Ti), et calcium (Ca). Ce matériau est caractérisé par ses propriétés électromécaniques intéressantes, telles qu'une grande constante diélectrique, une grande sensibilité piézoélectrique, et une faible perte de signal. Les propriétés électriques et structurelles de BCTZ peuvent être ajustées en variant la proportion des composants BZT et BCT.

BCTZ est utilisé dans de nombreuses applications électroniques, telles que les capteurs, les actionneurs, les dispositifs d'affichage, les transducteurs, les filtres, et les dispositifs

électroniques haute performance. En raison de ses propriétés uniques, BCTZ est également étudié pour des applications dans le domaine des énergies renouvelables, notamment dans les systèmes de stockage de l'énergie et les dispositifs de conversion d'énergie [26].

Dans le diagramme de phase proposé par Liu et Ren pour le système $(1-x)$ BZT- x (BCT), BCTZ y est présenté et apparaît dans leur article [27]. Il montre les différentes phases cristallines présentes dans le matériau en fonction de la composition et de la température. Les phases cristallines identifiées dans leur étude sont la tétragonale (T), la rhomboédrique (R), la cubique (C), et la monoclinique (M).

Le diagramme de phase de Liu et Ren montre que la phase tétragonale est la phase dominante à des températures élevées pour les compositions riches en BZT, tandis que la phase rhomboédrique est la phase dominante pour les compositions riches en BCT. Les compositions intermédiaires peuvent présenter différentes phases, telles que la phase cubique ou monoclinique.

L'étude de Liu et Ren a montré que les propriétés électriques, telles que la constante diélectrique et la sensibilité piézoélectrique, varient considérablement en fonction de la composition et de la température. Ils ont également montré que les transitions de phase peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés électriques [27].

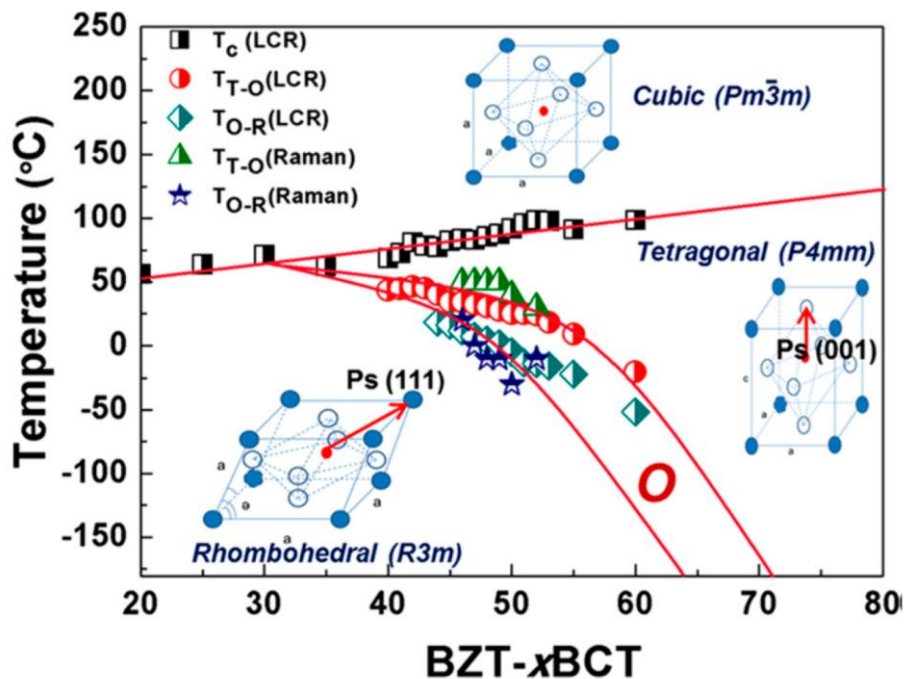


Figure.I.10 : Diagramme de phase de système $(1-x)$ BZT- x (BCT) [28]

Chapitre II : Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous exposerons les différentes étapes suivies pour la synthèse des poudres de type BCTZ en utilisant la méthode classique (voie solide). Nous décrirons par la suite les techniques de caractérisation mises en œuvre.

II. 1. Synthèse des poudres par voie solide

La méthode de synthèse par voie solide est largement utilisée pour préparer des poudres de matériaux céramiques. Cette méthode est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, elle implique la réaction des matières premières solides à haute température pour former le composé désiré.

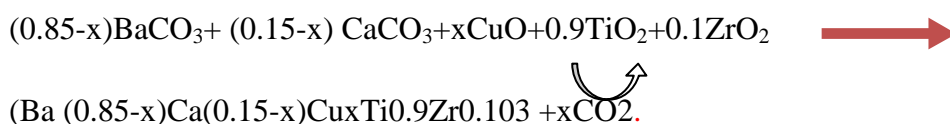
II. 1.1. Choix des précurseurs

Le choix des précurseurs est crucial pour la synthèse des poudres BCZT. Les précurseurs utilisés dans cette étude sont BaCO₃, CaCO₃, TiO₂, ZrO₂. La pureté et l'origine de ces précurseurs sont données dans le tableau II.1

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Etat Physique
Carbonate de baryum	BaCO ₃	99	197.3359	Solide
Carbonate de calcium	CaCO ₃	96	100.0869	Solide
Oxyde de titane	TiO ₂	99	97.8658	Solide
Oxyde de Zirconium	ZrO ₂	99	123.2228	Solide
Oxyde De cuivre	CuO	97	79.5454	Solide
L'éthanol	C ₂ H ₆ O	96	6.07	Liquide

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

Pour préparer une masse de 5g de la composition BCTZ-XCuO avec (x=0.25, 0.5, 0.75, 1%), les masses des précurseurs utilisées ont été calculé suivant la réaction ci-dessous :



II.1.2. Mélange des poudres et broyage

Après avoir pesé les poudres de départ, il est nécessaire de les mélanger pour obtenir une mixtion homogène. Cette étape est importante car elle permet d'assurer une répartition homogène des ions dans la poudre finale, ce qui peut avoir un impact significatif sur les propriétés du matériau.

Dans notre travail le mélange des poudres a été effectué par attrition dans un attriteur (figure II.1) dans un milieu alcoolique (l'éthanol) dans un bol en téflon en utilisant des billes de broyage en zirconium. Le temps et la vitesse de broyage ont été fixés respectivement à 2 heures et 300 tours/min pour obtenir ultérieurement une poudre homogène et fine.



Figure II.1 : mélange des poudres dans un attriteur

Après tamisage pour séparer les billes, la barbotine obtenue est séchée dans une étuve à 100°C pendant 24 heures pour évaporer le solvant.

II.1.3. Calcination

La calcination appelée aussi chamottage est une étape importante dans la synthèse des poudres céramiques par voie solide. Elle consiste à chauffer les précurseurs mélangés à une

température élevée pour provoquer des réactions chimiques qui conduisent à la formation de la phase cristalline souhaitée. Les poudres sont placées dans un four programmable à une température de 1280 C° pendant deux (02) heures.

La figure ci-dessous représente le cycle de calcination.

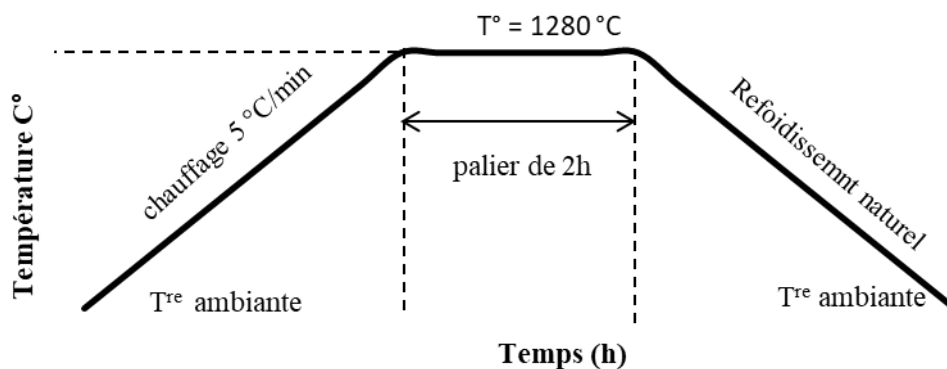


Figure.II.2 : Cycle thermique de calcination

II.1.4. Rebroyage

Afin de détruire les agrégats formés à l'issue du chamottage et d'obtenir une poudre plus fine, la chamotte obtenue est broyée par attrition dans les mêmes conditions que celles exposées précédemment.

II.2. Ajouts de frittage

Pour abaisser la température de frittage des céramiques, plusieurs chercheurs ont utilisé des composés ayant une température de fusion basse comme l'oxyde de cuivre (CuO) ou de manganèse (MnO₂) [30]

Dans notre étude nous avons utilisé l'oxyde de cuivre (CuO) comme ajout de frittage. Les différentes quantités utilisées sont : 0.25%, 0.5%, 0.75%, et 1% en poids. Ces pourcentages ont été choisis en fonction des résultats précédemment obtenus dans la littérature pour le matériau de notre étude BCTZ. [29]

La présence de CuO comme ajout peut également affecter le processus de réaction, modifiant les températures de formation des phases et entraînant des changements dans les propriétés structurales et électriques du matériau final.

Plusieurs études ont utilisé la méthode par voie solide pour synthétiser des poudres de BCTZ dopées au CuO, telles que celle de Liu et al. (2010) qui ont étudié l'effet du dopage sur

Chapitre II : Techniques expérimentales

les propriétés diélectriques du matériau. D'autres études ont également examiné l'impact des conditions de calcination sur les propriétés structurales et électriques des poudres de BCTZ dopées au CuO, comme celle de Zhang et al. (2018) [29, 30].

II.3. Elaboration des céramiques

II.3.1. Mise en forme

La mise en forme pour former des pastilles est une étape incontournable car elle permet de transformer la poudre obtenue après la calcination en une forme solide, qui peut ensuite être utilisée pour la mesure des propriétés électriques et diélectriques.

La poudre cristallisée est mélangée à un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique PVA) pour faciliter le compactage de la poudre.

Le mélange poudre – PVA est ensuite séché dans l'étuve à 100°C et dé aggloméré manuellement à l'aide d'un mortier. La poudre est pressée sous forme de cylindre, à l'aide d'une pression uniaxiale dont la force de compaction maximale est de 30 KN.



Figure. II.3 : presse uni-axial

II.3.2. Frittage

Le frittage est l'étape finale de la synthèse des poudres BCZT. Cette étape consiste à chauffer les pastilles à une température élevée pour consolider les grains et former une structure dense et homogène.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La température et la durée de frittage dépendent de la composition de la poudre et de la taille des grains. Pour la poudre BCZT, la température de frittage est généralement comprise entre 1300 °C et 1400 °C, avec une durée de frittage de 2 à 4 heures.

Pendant le frittage, les grains de poudre commencent à se lier et à croître, formant des liaisons inter-granulaires qui renforcent la structure de la céramique. À mesure que la température augmente, formant une structure plus dense et plus homogène. La densité finale de la céramique dépend de la taille des grains, de la température de frittage et de la durée de frittage.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour surveiller le frittage, notamment la mesure de la densité, de la taille des grains et de la microstructure de la céramique [31,32].

La figure ci-dessous représente le frittage de nos échantillons à 1450 C°



Figure .II.4 : frittage des échantillons a 1450 C°

II.4. Polissage

Le polissage des pastilles est une étape importante pour éliminer les rayures et les défauts de surface et obtenir une surface plane et lisse. Pour cela, on peut utiliser une méthode de polissage mécanique avec du papier abrasif de plus en plus fin, en commençant par une granulométrie de 400 µm et en finissant par une granulométrie de 2000 µm. Il est important

Chapitre II : Techniques expérimentales

de ne pas trop polir la surface pour éviter de l'endommager par l'arrachement de grains du matériau.

Une fois le polissage terminé, les pastilles peuvent être nettoyées avec de l'eau et de l'alcool pour éliminer les résidus de pâte de PVA et de poudre abrasive, puis séchées à l'air ou à l'étuve.

II.5. Argentage

L'argentage et l'électrodage sont des étapes importantes dans la préparation des pastilles de BCZT. Ces étapes permettent de réaliser des contacts électriques sur les pastilles pour pouvoir les tester électriquement.

L'argentage consiste à recouvrir les deux faces des pastilles par une fine couche de pâte d'argent métallique. Cette couche d'argent permet d'assurer une bonne conductivité électrique entre la pastille et les électrodes.

Après séchage, les pastilles métallisées subissent un traitement thermique à 650°C pendant une durée de 30 min pour former les électrodes de la céramique.

Une fois l'argentage et l'électrodage terminés, les pastilles sont prêtes à être étudiées du point de vue de leurs caractéristiques électriques et diélectriques.

II. 6. Techniques de caractérisation

II. 6. 1. Diffraction des rayons-X

La caractérisation des propriétés structurales des poudres BCZT (Baryum Calcium Zirconate Titanate) peut être réalisée à l'aide de différentes techniques. Ces techniques de caractérisation, parmi d'autres, offrent une compréhension approfondie de la structure cristalline, de la composition chimique et de la morphologie des poudres BCZT, permettant ainsi d'évaluer et d'optimiser leurs propriétés structurales pour des applications spécifiques.

La diffraction des rayons X est une technique non destructive utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle est basée sur le principe de la diffraction des rayons X par les plans cristallins d'un échantillon.

Lorsque des rayons X monochromatiques sont dirigés vers un cristal, les rayons X interagissent avec les atomes et les ions présents dans la structure cristalline. Les atomes

Chapitre II : Techniques expérimentales

agissent comme des sources de diffusion qui dispersent les rayons X dans différentes directions.

Selon le principe de diffraction, lorsque les rayons X rencontrent les plans cristallins de l'échantillon, ils subissent une interférence constructive ou destructive en fonction de l'angle de diffraction et de la distance entre les plans cristallins. Les rayons X diffractés se propagent dans des directions spécifiques et forment des motifs d'interférence.

L'équation de Bragg, formulée par les physiciens William Henry Bragg et William Lawrence Bragg, décrit la condition de diffraction constructive des rayons X. L'équation est donnée par :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où **d** est la distance entre les plans cristallins

θ est l'angle de diffraction

n est un nombre entier appelé ordre de diffraction

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés

En mesurant les angles de diffraction des rayons X diffractés et en analysant les positions et les intensités des pics de diffraction obtenus, il est possible de déterminer la structure cristalline de l'échantillon. Les informations sur les paramètres de maille, les distances interatomiques, les positions atomiques et les symétries cristallines peuvent être obtenues à partir des motifs de diffraction.

La diffraction des rayons X est largement utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux pour caractériser la structure cristalline des échantillons, identifier les phases présentes, étudier les défauts cristallins et analyser les propriétés structurales des matériaux [33,34].

La figure ci-dessous montre le principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

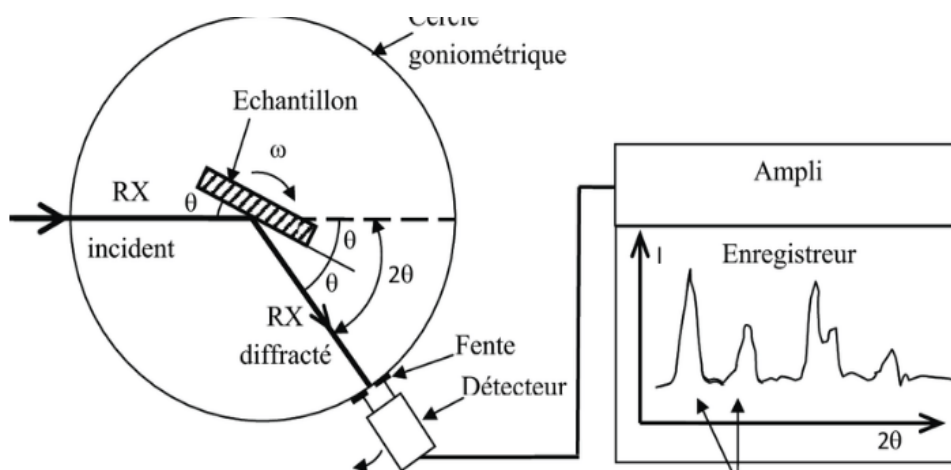


Figure. II.5 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

II.6.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie puissante utilisée pour observer la morphologie et la structure de surface des poudres BCZT. Elle permet d'obtenir des images détaillées à haute résolution en utilisant un faisceau d'électrons pour sonder l'échantillon.

Le principe du MEB repose sur l'émission d'électrons par un filament ou une source d'électrons thermiques. Ces électrons sont accélérés et focalisés sur l'échantillon à l'aide d'un ensemble de lentilles électromagnétiques. Lorsque les électrons interagissent avec l'échantillon, divers types de signaux sont générés.

L'un des signaux les plus utilisés en MEB est le signal d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Ce signal est sensible à la topographie de surface de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir des images en relief et de visualiser la morphologie des particules de poudre. Le contraste dans les images de MEB est principalement basé sur les différences de composition chimique, de densité électronique et de rugosité de surface des particules.

En plus de l'imagerie en mode rétrodiffusion d'électrons, la MEB offre également la possibilité de réaliser des analyses de composition chimique à l'aide de la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS). L'EDS permet de détecter et de quantifier les éléments présents dans les poudres BCZT, ce qui permet d'obtenir des informations sur la distribution et la composition des éléments à l'échelle microscopique.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La microscopie électronique à balayage offre donc une visualisation détaillée de la morphologie et de la structure des poudres BCZT, ce qui est essentiel pour comprendre leur comportement et leurs propriétés. Elle permet également d'observer les caractéristiques telles que la taille et la forme des particules, la porosité et l'homogénéité de la distribution des composants [35,36].

Le microscope utilisé au laboratoire est PHILIPS ESEM XL 30, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).



Figure. II.6 : Microscope Electronique à balayage

II.6.3. Mesure de densité

La mesure expérimentale de la densité des poudres BCZT peut être réalisée à l'aide de différentes techniques.

Dans notre cas on a utilisé la méthode de l'Archimède. Cette méthode est basée sur le principe d'Archimède et est utilisée pour déterminer la densité d'un matériau en comparant son poids dans l'air avec son poids dans un liquide de référence. L'échantillon est immergé dans le liquide, et la différence de poids entre les deux mesures permet de calculer la densité par la relation suivante :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \times \rho_{\text{eau}} \quad (\text{II.2})$$

Avec, ρ_{eau} est la densité de l'eau à la température de l'essai

m_s est la masse de l'échantillon à sec

m_i est la masse de l'échantillon immergé dans l'eau (soumis à la poussée d'Archimède)

m_h est la masse de l'échantillon humide.

Il est important de noter que la mesure de densité peut être influencée par plusieurs facteurs, tels que la granulométrie de la poudre, la compaction de l'échantillon et les conditions expérimentales. Par conséquent, il est recommandé de suivre des protocoles d'essai normalisés et d'effectuer plusieurs mesures pour obtenir des résultats précis et fiables [37-38].



Figure. II.7 : mesure expérimentale de la densité par la méthode de l'Archimède

II. 6.4. Spectroscopie d'impédance

La caractérisation des propriétés diélectriques des poudres BCZT par impédancemétrie permet de déterminer des paramètres clés tels que les pertes diélectriques, la conductivité électrique, la constante diélectrique et d'autres caractéristiques liées à la réponse électrique du matériau. Ces paramètres sont importants pour comprendre le comportement diélectrique et électrique du matériau et optimiser sa performance dans les applications spécifiques.

La spectroscopie d'impédance est une technique qui consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié. La gamme de fréquences disponibles à partir de cet équipement s'étale de 10^2 Hz à 1 MHz avec une tension appliquée

Chapitre II : Techniques expérimentales

maximale de 3V. Le dispositif utilisé pour cette analyse est un impédancemètre HP 4284A représenté sur la figure ci-dessous.



Figure. II.8 : l'appareil de mesures des propriétés diélectriques (Impédance mètre)

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux issus de la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), de l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que des mesures diélectriques par impédancemétrie

III.1. Caractérisation de la poudre BCTZ par diffraction des rayons X

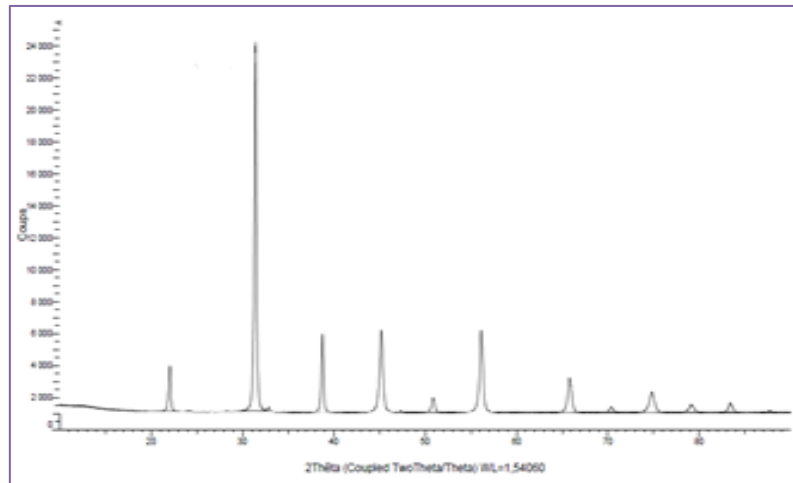


Figure.III.1 : Diffraction des rayons X de la poudre BCTZ calcinée

Le Diffractogramme de rayons X obtenu pour la poudre BCTZ, est présenté dans la Figure III.1. Ce diffractogramme révèle la formation d'une phase pure ayant une structure de type pérovskite, et aucune phase secondaire n'a été détectée.

III.2. Caractérisation de des céramiques BCTZ-x% (CuO)

III.2.1 Mesure de la densité

Les densités expérimentales des céramiques frittées sont mesurées par la méthode d'Archimède, elles sont calculées par la relation suivante :

$$\rho_{exp} = \frac{m_s \cdot \rho_{eau}}{m_h - m_i} \quad (III.1)$$

m_s : est la masse de l'échantillon à sec.

m_i : est la masse de l'échantillon immergé dans l'eau (soumis à la poussée d'Archimède).

m_h : est la masse de l'échantillon humide.

$$\rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{theo} = 5.68 \text{ g/cm}^3$$

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Densités expérimentales et taux de densification des compositions BCTZ-x%(CuO)

Pastilles frittées a 1450 C°				
Echantillons	E1 ?	E2 ?	E3 ?	E4 ?
Densité (g/cm ³)	5.564	5.581	5.542	5.526
ρ (%)	97.9%	98%	97.5%	97%
BCTZ X-(CuO) 1300 C°				
Echantillons	E1 (0.25%)	E2 (0.5%)	E3 (0.75%)	E4 (1%)
Densité (g/cm ³)	5.627	5.596	5.509	5.611
ρ (%)	99%	98.5%	97%	98.7%
BCTZ X-(CuO) 1400 C°				
Echantillons	E1 (0.25%)	E2 (0.5%)	E3 (0.75%)	E4 (1%)
Densité (g/cm ³)	5.521	5.468	5.463	5.434
ρ (%)	97%	96%	96%	95.6%

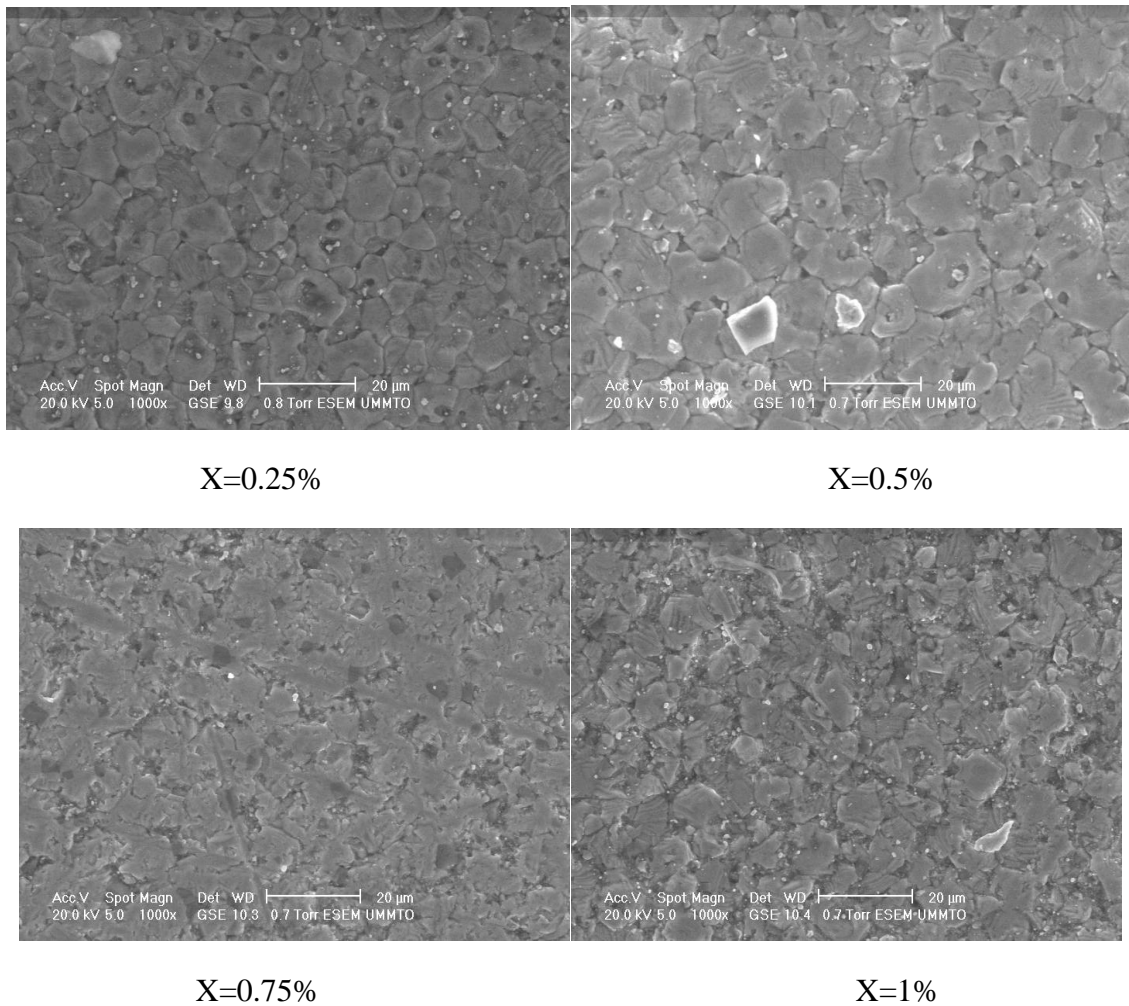
$$\rho = \frac{\rho_{theo}}{\rho_{exp}} \quad (III.2)$$

Le tableau III.1. Présente l'évolution de la densité des céramiques BCTZ- x% CuO frittées à 1300°C et 1400°C pendant 2 heures (CuO) Les résultats indiquent une amélioration de la densité avec l'ajout de CuO. À 1300°C, un taux de 0.25% (CuO) seulement conduit à un taux de densification de 99% par rapport à la densité théorique de 5.68 g/cm³. À 1400°C, le taux de densification le plus élevé atteignant 97.2%. En revanche, la céramique pure présente une densité de 94%. Ces résultats mettent en évidence l'effet positif de l'ajout de l'oxyde de cuivre sur le frittage à basse température, en améliorant considérablement la densité des céramiques.

III. 2.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figures III.2 (a,b,c et d) représente les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des céramiques BCZT-x% (CuO) à différentes concentrations (0.25%, 0.5%, 0.75%, et 1%) respectivement, frittées à 1300°C pendant deux heures. Ces images révèlent des microstructures caractérisées par une densité élevée et une homogénéité remarquable, ainsi qu'une porosité très réduite.

Une observation importante est que la taille des grains n'a pas beaucoup changer ce qui est du a la bonne densification du matériau. Cette réduction de la taille des grains est attribuée à la formation de lacunes d'oxygène, créées pour maintenir l'électroneutralité du matériau. Ces lacunes d'oxygène agissent comme des obstacles à la croissance des grains pendant le processus de frittage [45].



Figures.III.2 : Images MEB des céramiques BCTZ-x% (Cu-O) avec x=0.25%,0.5% ,0.75% et 1%

III.3. Etude des propriétés diélectriques

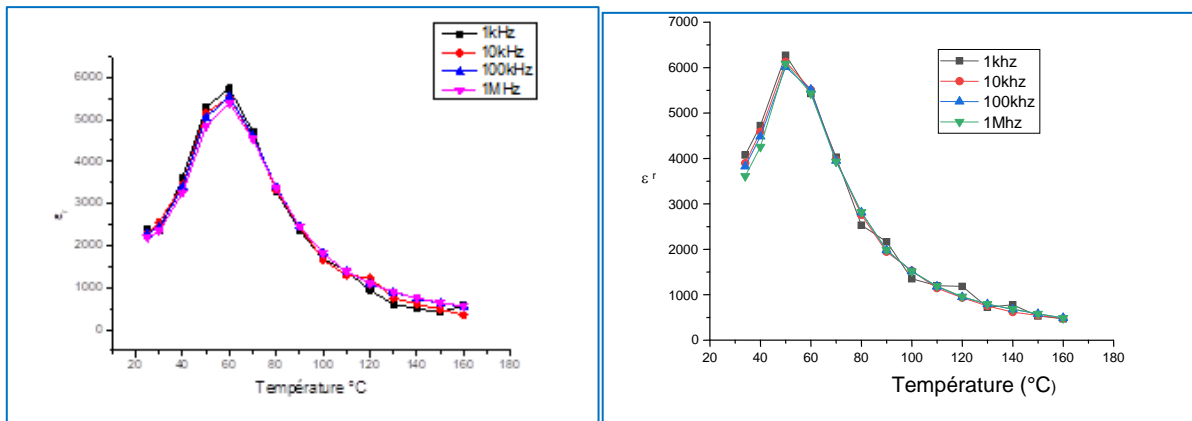
III.3.1. Variation de la permittivité diélectrique avec la température

Les résultats illustrés dans les figures.III.3 tracent l'évolution des constantes diélectriques à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz) en fonction de la température pour les diverses compositions examinées. Les courbes $\epsilon_r(T)$ mettent en évidence une anomalie diélectrique à des températures élevées, caractéristique de toutes les compositions. Cette anomalie est associée à la transition de phase du type quadratique-cubique, qui coïncide également avec la transition ferroélectrique-para électrique [39].

Les céramiques BCTZ présentent un comportement de transition de phase ferroélectrique-para électrique diffus, se traduisant par un élargissement du pic de la constante diélectrique $\epsilon_r(T)$ [40].

La température à laquelle la constante diélectrique atteint sa valeur maximale est dénommée la température de Curie, notée T_c [41]. Cette valeur diminue légèrement en présence de CuO dans la composition. Ainsi, pour des frittages à 1400°C, la T_c passe de 60°C pour un taux de dopage de 0.25% à 50°C pour des taux de 0.5%, 0.75% et 1%. Pour les compositions frittées à 1300°C, la T_c varie de 50°C pour des taux de dopage de 0.25%, 0.5% et 0.75% à 40°C pour un taux de dopage de 1%.

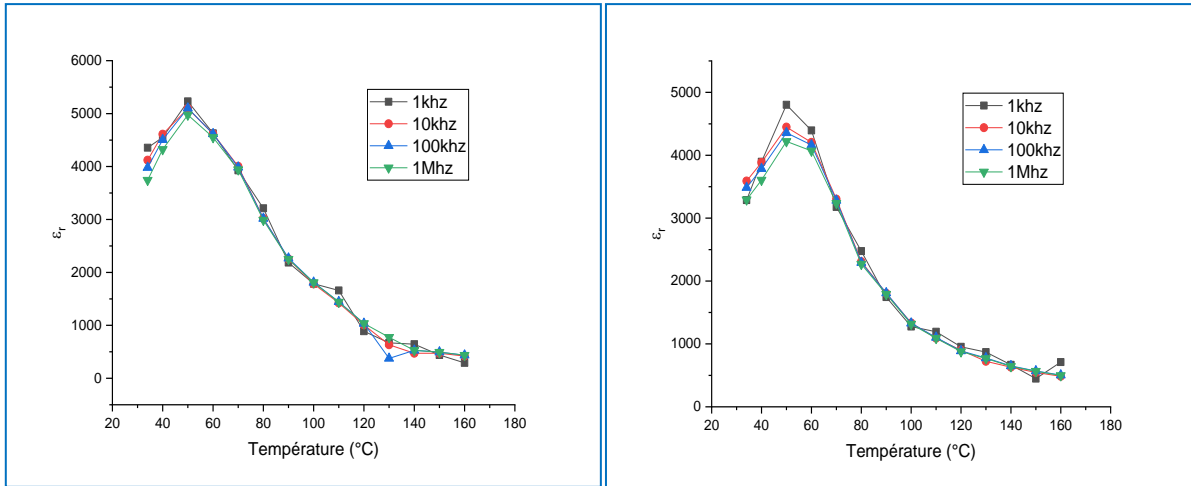
Il est également à noter une augmentation de la permittivité diélectrique en fonction du taux de CuO. Cette augmentation est attribuable à l'augmentation de la densité et à la présence de plusieurs orientations de polarisation, résultant de la coexistence de phases multiples [42,43].



BCTZ pur

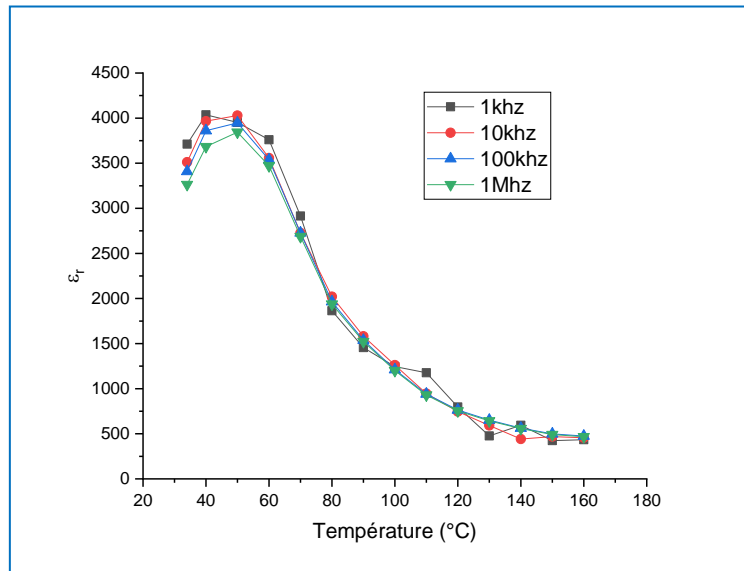
x=0.25%(1300C°)

Chapitre III : Résultats et discussion

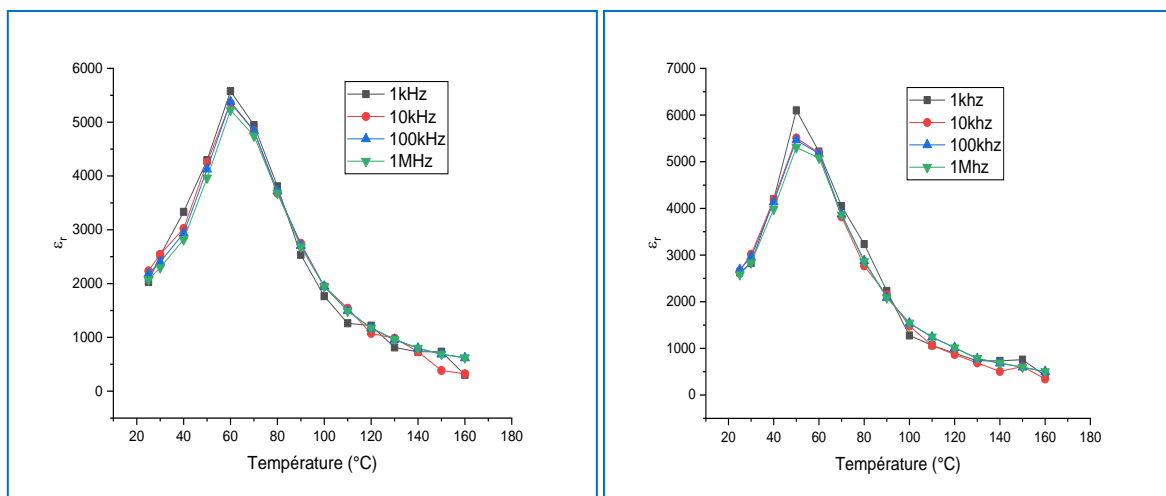


X=0.5%(1300C°)

X=0.75%(1300C°)



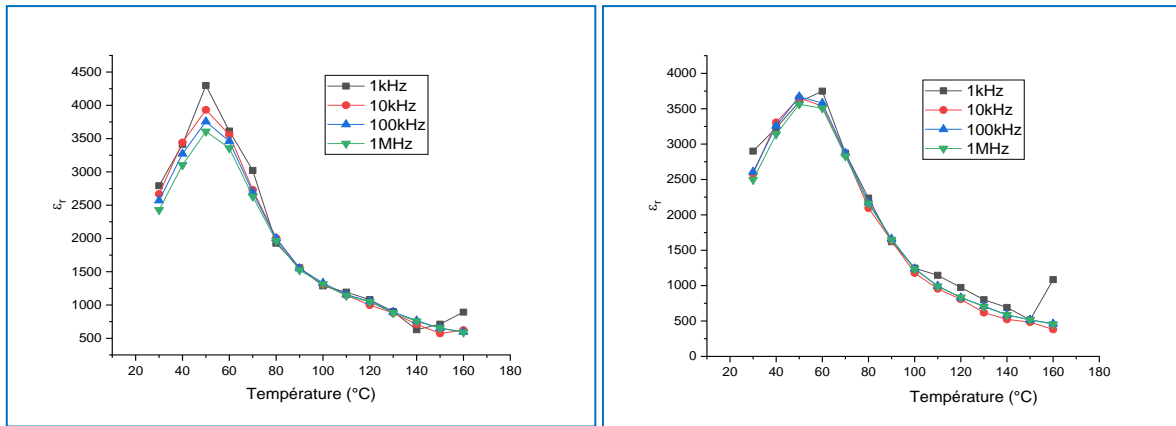
X=1%(1300C°)



X=0.25%(1400C°)

X=0.5%(1400C°)

Chapitre III : Résultats et discussion



X=0.75%(1400C°)

X=1%(1400C°)

Figure.III.3 : Variation de la permittivité diélectrique des échantillons BCTZ-x%(Cu-O) en fonction de la température à différentes fréquences

Les différentes valeurs de la température de Curie ainsi que les permittivités relatives maximales sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2. Tc et ϵ_{max} des échantillons étudiés a 1KHz

Echantillons	Tc(C°)	ϵ_{max}
BCTZ (pure)	60	5700
0.25%(1300C°)	50	6270,28
0.5%(1300C°)	50	5231,74
0.75%(1300C°)	50	4801,99
1%(1300C°)	40	4036,53
0.25%(1400C°)	60	5576,12
0.5%(1400C°)	50	6099,80
0.75%(1400C°)	50	4298,57
1%(1400C°)	60	3748,92

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans la figure III.4, nous observons les courbes de l'inverse de la permittivité en fonction de la température à différentes fréquences. Ces courbes dévient de manière notable de la loi de Curie-Weiss. Pour quantifier cette déviation, nous utilisons une mesure appelée le degré de déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss, qui est calculée à l'aide de l'équation suivante :

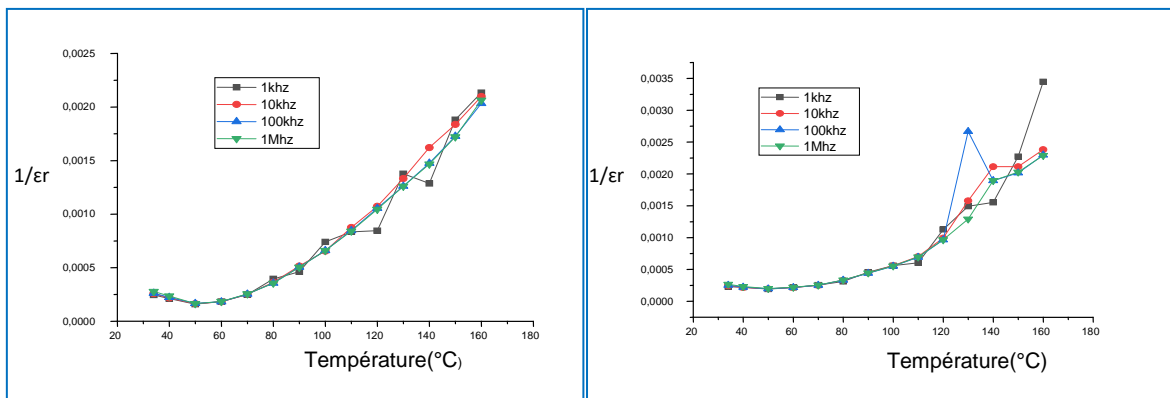
$$\Delta T_m = T_m - T_d \quad (\text{III.3})$$

Où :

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

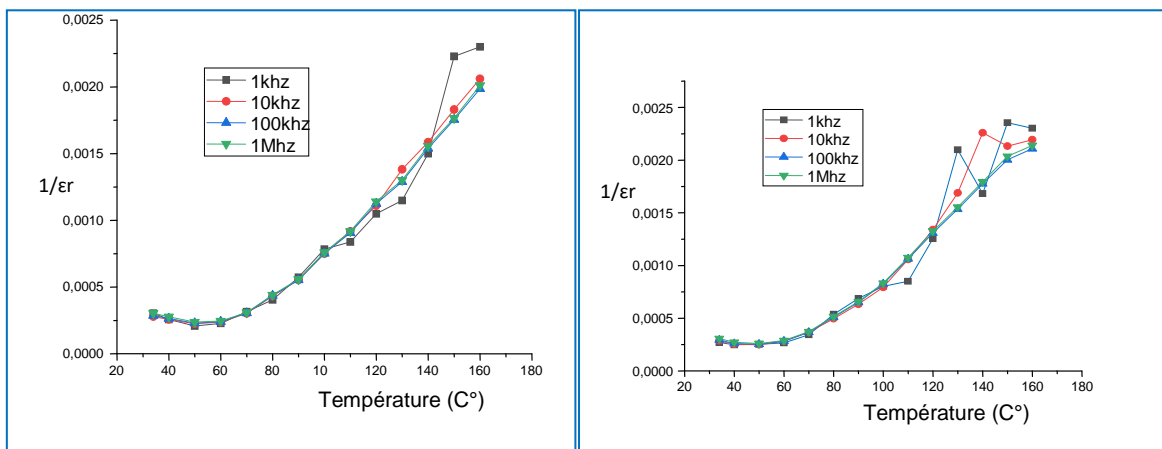
T_d : désigne la température à laquelle la constante diélectrique commence à suivre la loi de Curie-Weiss.

Cela nous permet de quantifier à quel point les comportements observés diffèrent de la prédiction attendue selon la loi de Curie-Weiss.



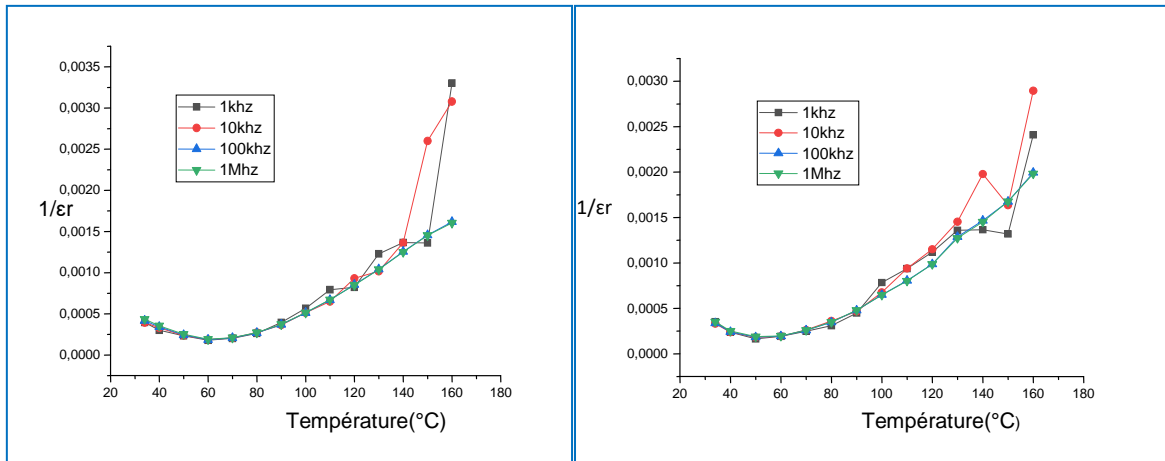
X=0.25% 1300 C°

X=0.5% 1300 C°



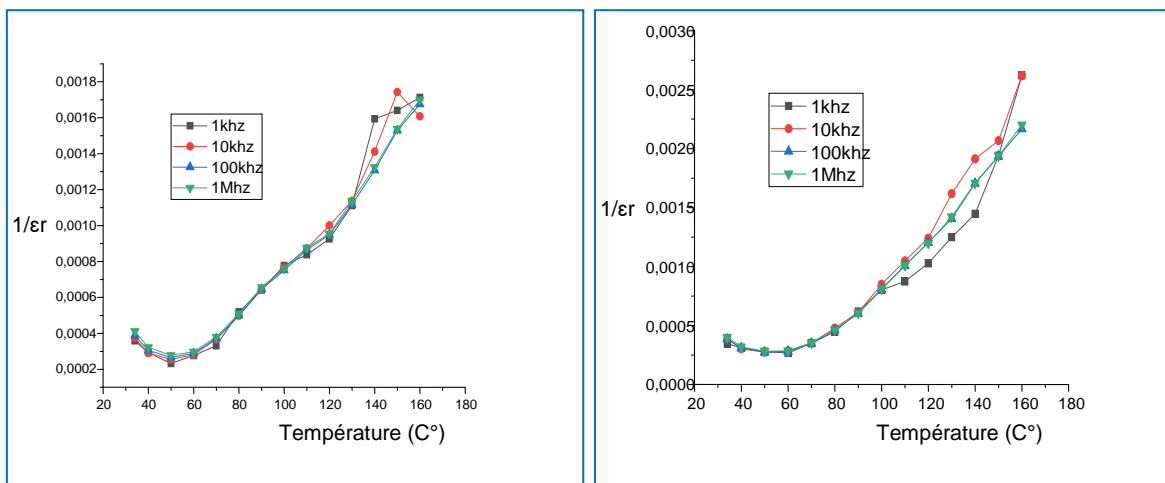
X=0.75% 1300 C°

X=1% 1300 C°



X=0.25% 1400 C°

X=0.5% 1400 C°



X=0.75% 1400 C°

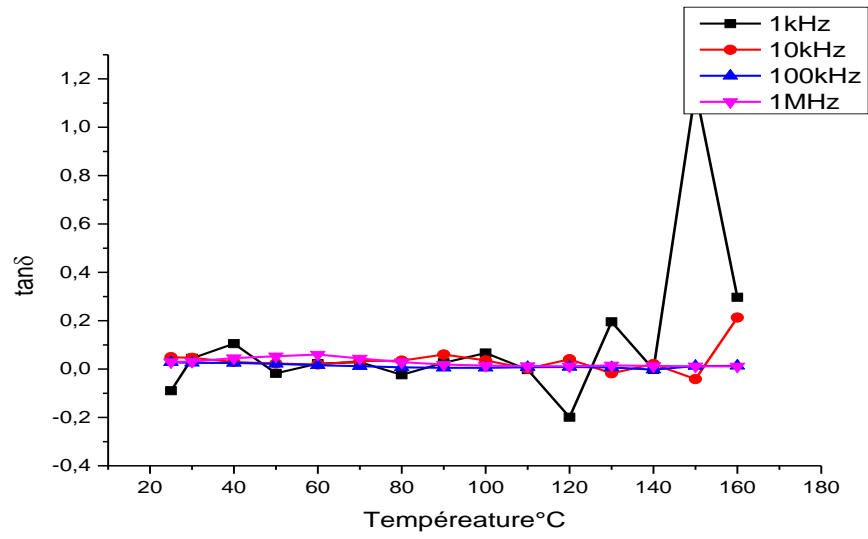
X=1% 1400 C°

Figure.III.4 : Variation de l'inverse de la permittivité en fonction de la température à (1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz)

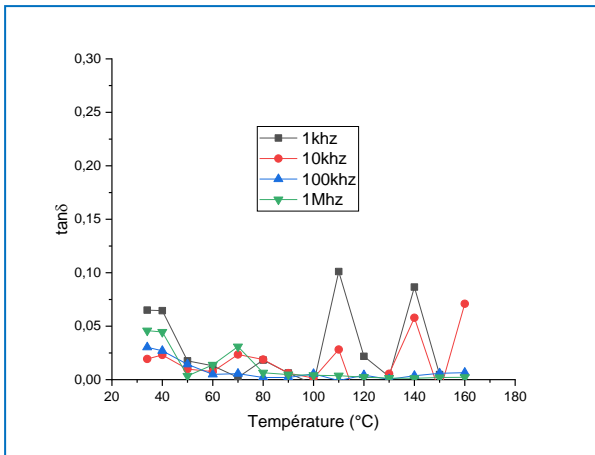
III.3.2. Variation des pertes diélectriques avec la température

Dans les graphes de la figure III.5, les courbes des pertes diélectriques sont représentées en fonction de la température à diverses fréquences. Il est notable que pour toutes les compositions, les pertes diélectriques restent faibles à température ambiante. Cette observation renforce la preuve de la densification efficace des céramiques [44].

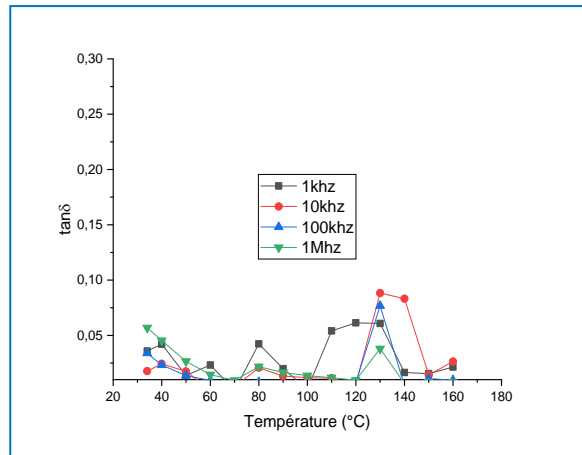
Chapitre III : Résultats et discussion



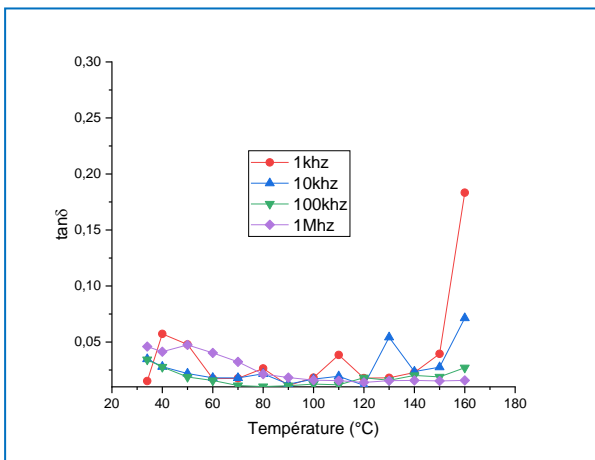
BCTZ pur



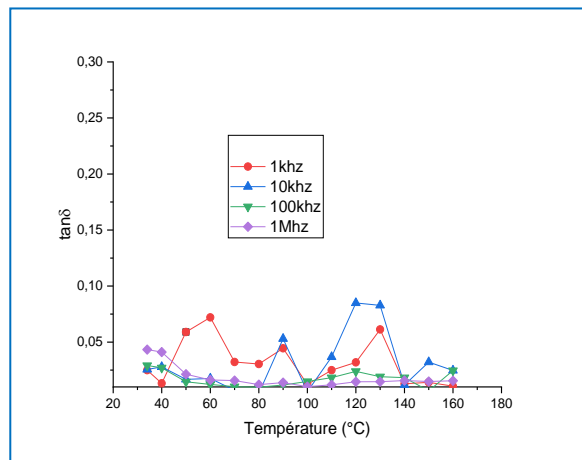
X=0.25% 1300 C



X=0.5% 1300 C°



X=0.75% 1300 C°



X=1% 1300 C°

Chapitre III : Résultats et discussion

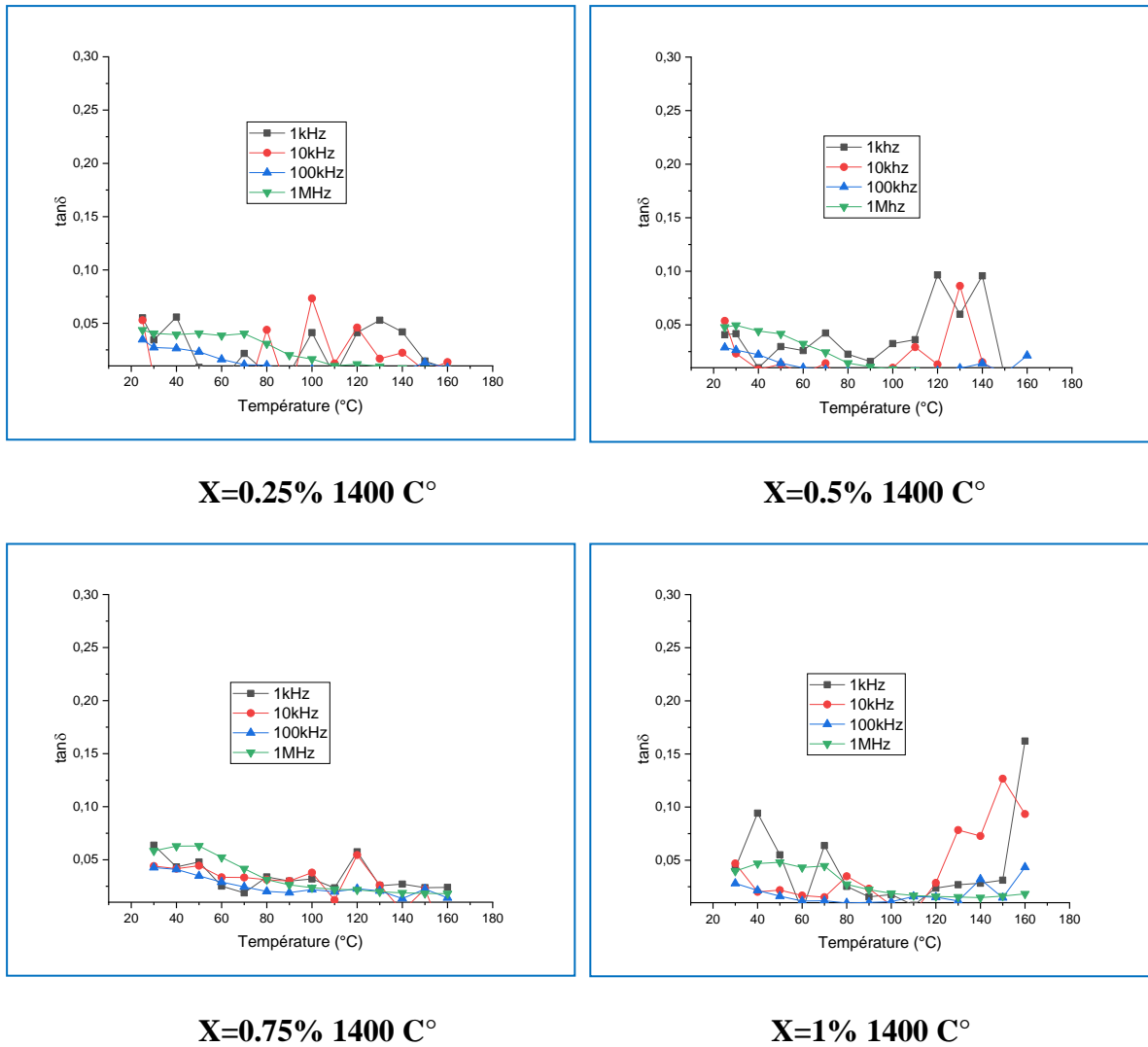


Figure.III.5. : Pertes diélectriques en fonction de température à différentes fréquences

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Les différentes compositions BCTZ.-x%(CuO) avec $x = 0.25, 0.5, 0.75,$ et 1% ont été synthétisées par la voie solide, les céramiques obtenues ont été frittées à 1300 et 1400°C pendant 2 heures.

Les mesures de densités des céramiques élaborées par poussée d'Archimède, ont montré une amélioration du taux de densification des céramiques avec l'ajout de CuO (elle passe de 97% pour BCTZ pure à 99% pour BCTZ-0.25% CuO) à 1300 C°

L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation d'une phase pure et bien cristallisée de structure pérovskite.

L'ajout des ions Cu^{2+} limite la croissance des grains et mène à une microstructure plus fine.

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique, et pertes diélectriques) réalisées entre 25°C et 160°C à différentes fréquences, a montré que la permittivité relative augmente avec l'ajout de CuO. Pour les pertes diélectriques, elles diminuent, ce qui est attribué à la bonne densification, et à la cristallisation des phases.

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

Liste des abréviations

BCTZ ou BZT-BCT : (Ba (0.85-x) Ca (0.15-x) (Ti 0.9Zr0.1)O₃)

DRX : Diffraction des rayons X

E : Champ électrique appliqué

E_c : champ coercitif

MEB : Microscopie électronique à balayage

Pr : Polarisation rémanente

Ps : Polarisation à saturation

tan δ : Pertes diélectriques

T_c : Température de curie

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

ε_r : Permittivité relative

ε₀ : Permittivité de vide

γ : Constante de diffusion

θ : Angle de Bragg

ABO₃ : Structure de Pérovskite

P : Densité

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Figure. I.1 : Polarisation inter faciale.....	3
Figure. I.2 : Polarisation d'orientation.....	4
Figure .I.3 : Polarisation électronique.....	4
Figure. I.4 : Diagramme de Fresnel	6
Figure.I.5.a : Effet piézoélectrique directe	7
Figure.I.5.b : Effet piézoélectrique inverse	7
Figure.I.6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	9
Figure. I.7 : Différences entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b	11
Figure I.8 : Schéma de la polarisation des domaines : (a) avant polarisation (b) pendant polarisation, (c) après polarisation	12
Figure. I.9 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3	13
Figure. I.10 : Diagramme de phase de système $(1-x) BZT-x (BCT)$	14
Figure. II.1 : mélange des poudres dans un attriteur.....	16
Figure. II.2 : Cycle thermique de calcination.....	17
Figure. II.3 : presse uni-axial.....	18
Figure .II.4 : frittage des échantillons a 1450 C°	19
Figure. II.5 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	22
Figure. II.6 : Microscope Electronique à balayage.....	23
Figure. II.7 : mesure expérimentale de la densité par la méthode de l'Archimède.....	24
Figure. II.8 : l'appareil de mesures des propriétés diélectriques (Impédance mètre).....	25
Figure.III.1 : Diffraction des rayons X de la poudre BCTZ calcinée	26
Figures.III.2 : Images MEB des céramiques BCTZ-x% (Cu-O) avec $x=0.25\%,0.5\%,0.75\%$ et 1%	28

Liste des figures et tableaux

Figure.III.3 : Variation de la permittivité diélectrique des échantillons BCTZ-x%(Cu-O) en fonction de la température à différentes fréquences.....	31
Figure.III.4 : Variation de l'inverse de la permittivité en fonction de la température à (1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz).....	33
Figure.III.5 : Pertes diélectrique en fonction de température à différentes fréquences.....	35

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : Différents types de polarisation	5
Tableau. II.1 : Caractéristique physico-chimique des précurseurs utilisés.....	15
Tableau III.1 : Densités et taux de densification des compositions BCTZ-x%(CuO).....	27
Tableau III.2 . Tc et ϵ_{max} des échantillons étudiés a 1KHz.....	31

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1].**B.K. Gupta**. "Dielectric Materials for Electrical Engineering".
- [2].**G. A. Walker**. "Electrical Insulation for Rotating Machines".
- [3].**Crawford, R. K. (1991)**. "Introduction to Birefringent Materials. Boca Raton: CRC Press".
- [4].**Chen, W. (2013)**. **Springer New York**. "Polarization and Dielectric Constants. In Introduction to Electromagnetic Theory (pp. 155-178) ".
- [5].**S. Orłowska, These de doctorat de l'Ecole Centrale, lyon (2003)**. "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale".
- [6].**P. Robert, (1987), 225**. " Matériaux pour l'électronique, Ed. Dunod, Vol. 2".
- [7].**M. Soumiya, Mémoire de Master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès (2014)**. " Synthèse et caractérisation physicochimique de $Ba_{1-x}Mg_xTiO_3$ avec: $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ".
- [8].**Z. P. Yang, Y.F.Chang, L.L. Wei, "Appl. Phys. Lett.90 (2007) "**.
- [9].**Jaeger. RE, Egerton.L. "Am Ceram Soc 1962, 45, p.209-13"**.
- [10].**J.F. Scott, Springer Science & Business Media, 2007**. "Piezoelectric materials and devices".
- [11].**A. Safari and H. Khojier, "Piezoelectricity and its applications"**.
- [12].**Lines, M. E., & Glass, A. M. (1977)**. "Principles and applications of ferroelectrics and related materials (Vol. 1). Clarendon Press".
- [13].**Haun, M. J., Furman, E., & Jang, S. J. (2002)**. "Fundamentals of ferroelectricity in bulk materials and thin films. Journal of Electroceramics, 8(2), 129-143".
- [14].**Scott, J. F. (2007)**. "Applications of modern ferroelectrics. Science, 315(5814), 954-959".
- [15].**Tagantsev, A. K., Sherman, V. O., & Astafiev, K. F. (1989)**. "Ferroelectric materials for microwave applications: A review. Journal of Communications Technology and Electronics, 34(2), 167-180".
- [16].**J.F. Scott, Springer-Verlag, 2000**. "Ferroelectric Memories".

Références bibliographiques

- [17].M.E. Lines and A.M. Glass, Clarendon Press, 2001. "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials,"
- [18].R.E. Newnham, Oxford University Press, 2005. "Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure,"
- [19].S. Zhang, J. Wang, X. Li, *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 014107, 2015."Temperature dependence of ferroelectric properties in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals,"
- [20]. A. Aydi, *Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005*. "Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba,Ca) "
- [21]. M. Khachane, *Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Univ. Toulon (France), 2008* "Etudes des matériaux ferroélectriques (ceramiques et couche minces à base de niobates alcalio-terreux et multicouche ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz".
- [22].Cullity, B.D., Graham, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2008.
- [23].Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. *Introduction to Ceramics*. Wiley, 1976.
- [24].Rahaman, M.N. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, 2003.
- [25].J.B. Goodenough, "The Perovskite Structure", in *Annual Review of Materials Science*, vol. 8, 1978, pp. 1-17.
- [26]. E. Aulbach et al."Barium Titanate-Based Materials for High-Performance Piezoelectric Transducers".
- [27]. Liu W, Ren X. "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys Rev Lett* 103 (2009) 257602".
- [28]. Jinghui Gao, Dezhen Xue, Yu Wang, Dong Wang, Lixue Zhang et al, "Applied Physics Letters. 99 (2011) 092901".
- [29].Liu, J., Cao, M., Wu, J., & Zhang, Y. (2010). *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), 3147-3152. "Dielectric properties and microstructure of CuO-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics".

Références bibliographiques

- [30]Zhang, S., Liu, H., & Zeng, Y. (2018). "Effect of calcination temperature on the properties of CuO-doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics prepared by solid-state reaction. *Ceramics International*, 44(14), 16547-16552".
- [31].C. Kittiwatanakul et al., "Processing and characterization of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ ceramics by solid state reaction method", *Advances in Applied Ceramics*, vol. 108, no. 1, pp. 25-31, 2009.
- [32].S. V. Kalinin et al., "Barium titanate/calcium titanate ceramics: structure and properties," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 1, pp. 59-67, 2003.
- [33].Cullity, B.D., Stock, S.R., 2001. "Elements of X-ray Diffraction. Prentice Hall".
- [34].Pecharsky, V.K., Zavalij, P.Y., 2009. "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer".
- [35].Goldstein, J.I., et al., 2018. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer".
- [36].Reimer, L., 1998. "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer".
- [37].ASTM International, 2019. "Standard Test Method for Bulk Density ("Unit Weight") and Voids in Aggregate. ASTM C29/C29M-17a".
- [38].Li, L., Liu, Z., Zou, J., Zhang, Y., 2020. "Estimation of Particle Density of Fine-Grained Soils by Water Immersion and Volume Measurement Method. *Soils Found.* 60, 220–234".
- [39]. Z. Naima, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri tizi ousou, 2016 "Recherche de nouvelle composition céramique piézoélectrique performante exempte de plomb".
- [40]. F. Benabdallah, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France (2013). " 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 ".
- [41]. K. Khalfaoui, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2014). "Effet de CuO sur la densification et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition (Na_{0.52}K_{0.44}Li_{0.04})(Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04})O₃".
- [42]. S. Sen, P. Pramanik, R.N.P. Choudhary, "Ceram. Int. 33 (2007) 579–587".

Références bibliographiques

[43]. **W.D. Kingery, H.K. Browen, D.R. Uhlman**, "Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1976. pp. 516–532".

[44]. **Z.Yao, H. M.Cao, Hao** " Effects of Nb doping on the microstructures and electrical properties of Bi_{0.44} (Sc_{0.75}Co_{0.25})O₃-0.56pbTiO₃ piezoelectric system", Journal of Alloys and Compounds, 2010,p 281-28

[45]. **F.Kahoul, L.Hamzioui**," Dopage, étude des propriétés physiques des céramiques : PZT-SFN", Département de chimie industrielle de chimie appliquée, Revue Algérienne de Physique, université de Biskra, Algérie, 04(2010) 52-57.

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur l'étude de l'effet de l'ajout de l'oxyde de cuivre sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques d'un matériau ferroélectrique de structure pérovskite. Pour cela une série de compositions de formule générale $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_{3-x}(Cu-O)$ avec $x = 0.25, 0.5, 0.75,$ et 1% ont été synthétisées par voie solide.

La caractérisation par DRX sur la poudre calcinée à $1280\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, a montré la formation de phase pures de structure pérovskite, Les mesures diélectriques effectuées en fonction de la température et de la fréquence ont montré que l'incorporation des ions Cu^{2+} augmente la réponse diélectrique et diminue le facteur de dissipation.

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

Summary

The main objective of this work is to study the effect of adding copper oxide on the structural, microstructural, and dielectric properties of a ferroelectric material with a perovskite structure. To achieve this, a series of compositions with the general formula $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_{3-x}(Cu-O)$ with $x = 0.25, 0.5, 0.75,$ and 1% were synthesized via solid-state route.

X-ray diffraction (XRD) characterization on the powder calcined at $1280\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ revealed the formation of pure perovskite phase. Dielectric measurements conducted as a function of temperature and frequency showed that the incorporation of Cu^{2+} ions increases the dielectric response and decreases the dissipation factor.

Keywords: BCTZ ceramics, XRD, solid-state route, dielectrics.