

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou**

Faculté des Science  
Département de chimie



## **Mémoire de fin d'étude**

En vue de l'obtention du diplôme de master

Option : Chimie physique

Réalisé par : M<sup>elle</sup> **HENICHE Fatiha**

Sujet :

**Effets de la température de frittage sur les propriétés diélectriques d'un matériau diélectrique à base du titane de la composition**



Soutenu le 05/10/2016 à 9h

Devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Président
M <sup>me</sup> AMAOUZ Nouara	Maître de Conférences	UMMTO	Rapporteur
M <sup>me</sup> DOUANI Rachida	Maître de Conférences	UMMTO	Examinatrice

Année universitaire : 2015-2016

## *Remerciements*

---

*Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimiques « LCAGC » à l'Université de Tizi Ouzou, sous la direction de Monsieur Saïd TEZKRATT, Maître de Conférences A, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.*

*J'exprime également mes vifs et sincères remerciements tout particulièrement à ma promotrice M<sup>me</sup> LAMRANI AMAOUZ Nouara ; Maître de Conférences A ; à la faculté des sciences de l'Université de MOULOUD Mammeri de Tizi-Ouzou pour son encadrement, ses conseils et de m'avoir accompagné durant mon travail, tout le mérite lui revient.*

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

*Je remercie très vivement Mme DOUANI ép. ZOBIRI Rachida pour m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Mes reconnaissances et mes remerciements vont aussi à M<sup>elle</sup> KENNOUR Sadia pour m'avoir dirigé tout au long de la réalisation de ce travail ; ses orientations, ses encouragements et sa disponibilité constante m'ont été d'une précieuse aide.*

*Je ne manquerais pas de remercier M<sup>me</sup> SAIDI Malika et Mr CHERIFI Yacine, doctorants au sien du laboratoire pour leurs aides et leurs conseils.*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes parents*

*A mon fiancé Mokran*

*A mes frères : Sofiane, Samir, Mustapha, Hakim et Rabah*

*A ma sœur Lila*

*A mon très cher neveu Oussama*

*A mes belles sœurs : Louisa, Hassina et Suzana*

*A tous mes amis(es)*

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>		1
<b>PARTIE THÉORIQUE</b>		
<b>Chapitre I : « Synthèse bibliographique »</b>		
I.1.	DIFFÉRENTS TYPES DE MATÉRIAUX.....	3
I.2.	LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES.....	3
I.3.	LA POLARISATION DIÉLECTRIQUE .....	4
I.4.	PRINCIPAUX MÉCANISMES DE POLARISATION.....	5
I.5.	LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES .....	6
I.5.1.	La constante diélectrique.....	6
I.5.2.	Les pertes diélectriques.....	6
I.6.	LA PIÉZOÉLECTRICITÉ .....	7
I.6.1.	Historique et définition.....	7
I.6.2.	Matériaux piézoélectriques.....	8
I.6.3.	Les principaux matériaux piézoélectriques.....	9
I.6.4.	Les propriétés des matériaux piézoélectriques.....	10
I.6.4.a.	Les équations piézoélectriques.....	10
I.6.4.b.	Les coefficients piézoélectriques.....	11
I.7.	LES MATÉRIAUX FERROÉLECTRIQUES.....	13
I.7.1.	Les domaines ferroélectriques .....	13
I.7.2.	La transition de phase et Le point de Curie ferroélectrique $T_c$ .....	14
I.7.3.	Matériaux ferroélectrique à structure pérovskite.....	15
I.7.3.a.	Description de la structure .....	15

I.7.3.b.	Structure pérovskite idéale.....	16
I.8.	TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DES POUDRES ET CÉRAMIQUES .....	17
I.8.1.	La synthèse par voie liquide (chimique).....	18
I.8.1.a.	Le procédé sol-gel.....	18
I.8.1.b.	Synthèse par voie hydrothermale.....	19
I.8.1.c.	Synthèse par voie Co-précipitation.....	20
I.8.2.	Synthèse par voie solide.....	20
I.8.2.a.	Broyage par attrition : mélangeage-broyage .....	20
I.8.2.b.	Broyage-mélangeage à l'aide d'un broyeur planétaire.....	21
I.9.	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTEME $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT).....	22
I.10.	LE TITANATE DE BARYUM $\text{BaTiO}_3$ (BT).....	23
I.11.	OBJECTIF DU TRAVAIL.....	24

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre II : « Synthèse des poudres céramique et techniques de caractérisation »**

II.1.	LES CÉRAMIQUES.....	25
II.2.	SYNTHESE DES POUDRES.....	25
II.2.1.	Les précurseurs utilisés.....	26
II.2.2.	Mélangeage- broyage.....	26
II.2.3.	Calcination (chamottage).....	27
II.3.	ELABORATION DES CERAMIQUES.....	28
II.3.1.	Mise en forme par pressage.....	28
II.3.2.	Frittage.....	28

II.3.3.	Polissage.....	29
II.4.	PRÉPARATION DES ÉLECTRODES.....	29
II.5.	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	30
II.5.1.	Caractérisation structurale par diffraction aux rayons X.....	30
II.5.2.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
II.5.3.	Mesure de la densité des céramiques frittées.....	30
II.5.4.	Caractérisation diélectrique.....	31
II.5.5.	Caractérisation électrique.....	32
<b>Chapitre III : « Résultats et discussions »</b>		
III.1.	CARACTERISATIONS DES POUDRES.....	34
III.1.1.	Caractérisation structurale de la poudre par DRX.....	34
III.1.2.	Caractérisation granulométrique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
III.2.	CARACTERISATION DES CERAMIQUES.....	35
III.2.1.	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	35
III.2.2.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
III.2.3.	Études des propriétés diélectriques de système NBT-0.6BT.....	38
III.2.4.	Etudes des propriétés électriques (mesures d'impédance).....	41
<b>CONCLUSION GENERALE</b>		45
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		47

**Liste des figures**

**Chapitre I : Synthèse bibliographique**

<b>Figure I.1 :</b> Schématisation des effets piézoélectriques .....	7
<b>Figure I.2:</b> Différentes classes cristallines.....	8
<b>Figure I.3 :</b> Définition des directions dans un milieu piézoélectrique.....	12
<b>Figure I.4 :</b> Évolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.....	13
<b>Figure I.5 :</b> Cycle hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique.....	14
<b>Figure I.6:</b> Variation de la permittivité en fonction de la température de Curie.....	15
<b>Figure I.7 :</b> Maille pérovskite cubique $ABO_3$ .....	16
<b>Figure I.8 :</b> Direction de déformations privilégiées dues aux déplacements de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygène .....	17
<b>Figure I.9 :</b> Les étapes de synthèse sol – gel.....	19
<b>Figure I.10 :</b> Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale.....	19
<b>Figure I.11 :</b> Dispositif expérimental du broyage par attrition.....	21
<b>Figure I.12 :</b> Broyeur planétaire et système de fonctionnement.....	21
<b>Figure I.13 :</b> La structure cristalline de NBT .....	23
<b>Figure I.14 :</b> La structure cristalline de $BaTiO_3$ .....	24

**Chapitre II : Synthèse des poudres céramiques et techniques de caractérisation.**

<b>Figure II.1 :</b> Principales étapes de fabrication d'une céramique.....	25
<b>Figure II.2 :</b> Cycle thermique de calcination.....	27
<b>Figure II.3:</b> Cycle thermique de frittage.....	29
<b>Figure II.4:</b> Cycle de cuisson des électrodes.....	29

**Chapitre III : Interprétation des résultats.**

<b>Figure III.1:</b> Diagramme DRX de la poudre calcinée à 850°C.....	34
---	----

**Figure III.2:** Micrographie MEB de la poudre NBT-0.6BT calcinée à 850°C..... 35

**Figure III.3:** Diagrammes de diffraction X des céramiques frittées à différentes températures..... 36

**Figure III.4:** Micrographie MEB des céramiques de système NBT-0.6BT frittés à différentes températures..... 37

**Figure III.5:** Évolution des propriétés diélectriques en fonction de la température et de fréquence pour les céramiques frittées à différentes températures..... 40

**Figure III.6:** La variation de la partie réelle  $Z'$  en fonction de la fréquence de NBT-0.6BT à  $T=1150^{\circ}\text{C}$ ..... 42

**Figure III.7:** La variation de la partie imaginaire  $Z''$  en fonction de la fréquence de NBT-0.6BT à  $T=1150^{\circ}\text{C}$ ..... 43

**Figure III.8:** La variation de la partie imaginaire ( $Z''$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z'$ ) de NBT-0.6BT  $1150^{\circ}\text{C}$ ..... 45

**Liste des tableaux :**

**Tableau I. 1 :** Propriétés physiques des matériaux..... 3

**Tableau I. 2 :** Équations de la piézoélectricité..... 10

**Tableau I. 3 :** noms, symboles et unités des grandeurs et constantes utilisées dans les différentes formes du couple constitutives de la piézoélectricité..... 11

**tableau II.1 :** Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés..... 26

**Tableau II-2:** Les masses des réactifs utilisés..... 26

**Tableau III.1 :** Taux de densification des céramiques frittées..... 38

**Tableau III.2 :** Les résultats de la résistance ohmique de matériau..... 44

# **INTRODUCTION GENERALE**

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

Les matériaux à base de plomb sont les composés piézoélectriques les plus performants: on peut notamment citer la solution solide de Titano-Zirconate de Plomb ( $(\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ) appelé couramment PZT. Depuis sa découverte dans les années 50 avec des propriétés électriques (diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique) excellentes, le PZT est le matériau de référence pour les applications MEMS (Mechano Electro Mechanical Systems), des structures à fonctions mécaniques et électriques de très faibles dimensions sur une même puce).

Pour des raisons écologiques et santé publique, l'utilisation du Plomb est limitée, voire interdite par la législation actuelle dans l'industrie de la microélectronique. Pour limiter les pollutions provenant de ces industries, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb. De nombreuses compositions dérivées ont été développées pour optimiser l'efficacité de ces matériaux grâce à l'utilisation de dopants/additifs et des procédés de fabrication efficaces.

les matériaux sans plomb sont classés en deux catégories en fonction de leur structure, on distingue : les matériaux qui cristallisent dans une structure en feuillet ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) et les matériaux qui cristallisent dans une structure pérovskite simple (Les matériaux à base de potassium comme le  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  (KNN) et les matériaux à base de bismuth comme le  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  (BNT). Au cours de ces dernières années, la majorité des publications présentent des résultats pour les matériaux piézoélectriques sans plomb sous forme de céramique, les résultats exposés ont montré notamment pour le BNT que ses propriétés piézoélectriques étaient voisines du PZT.

Des études antérieures ont montrés que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite par la substitution sur le site A. La substitution de  $\text{BaTiO}_3$  (BT) dans  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) donne de bonnes propriétés diélectriques. Pour atteindre cet

objectif, il est important de comprendre la corrélation fondamentale entre la «structure» et la «propriété».

Le présent travail porte sur l'effet de la température de frittage sur les propriétés diélectriques et électriques de la composition  $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{0.94} \text{Ba}_{0.06} \text{TiO}_3$ , notée (NBT-0.6BT) synthétisée par voie solide.

Ce mémoire peut être divisé en deux parties principales : une partie théorique et une partie expérimentale.

- La partie théorique constitue le chapitre I. C'est une synthèse bibliographique des différents matériaux diélectriques et leurs propriétés, étude bibliographique sur les propriétés du matériau étudié et enfin les différentes méthodes de synthèse des poudres.
- La partie expérimentale est composée de deux chapitres « chapitre II et chapitre III ».
  - Le chapitre II revient sur la technique d'élaboration des céramiques, en particulier les céramiques NBT-6BT, par voie solide et les différentes techniques de caractérisations.
  - Les résultats obtenus des caractérisations effectuées sur les poudres et sur les céramiques élaborées, ainsi que leurs interprétations sont donnés dans le chapitre III.
- Enfin la conclusion générale regroupe l'ensemble des résultats essentiels de notre travail.

## **PARTIE THÉORIQUE**

### **Chapitre I : « Synthèse Bibliographique »**

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique concernant les différents types de matériaux, leurs propriétés en particulier les matériaux diélectriques et les différentes méthodes de synthèse. Dans un premier temps nous donnons un rappel sur ces matériaux et leurs propriétés, la piézoélectricité, son origine et les principaux matériaux piézoélectriques ainsi que leurs propriétés correspondantes. Puis nous rappellerons les principaux matériaux ferroélectriques à structure pérovskite en particulier le titanate de bismuth et de sodium  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , noté « NBT » et le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  noté « BT ». Nous clôturons le chapitre par quelles méthodes de synthèse des poudres.

## I.1. DIFFÉRENTS TYPES DE MATÉRIAUX

L'évolution et la diversité des matériaux sont dues à une compréhension et à une maîtrise des méthodes et des conditions de synthèse. Ils sont classés selon leurs textures et leurs propriétés physiques et suivant leur utilisation dans les différents domaines de la technologie sollicitée, exemple : la technologie de la microélectronique, la catalyse, la séparation ou la filtration... etc.

Selon la texture, on distingue les matériaux denses, poreux (minérales ou organiques), les films, les gèles, les poudres de matériaux nanostructures... etc. Selon les propriétés physiques qui sont nombreuses (la contrainte mécanique, l'induction magnétique ou encore le champ électrique ...), on distingue à titre d'exemple, les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants, dont les propriétés sont résumées dans le tableau **I.1**.

La capacité d'un matériau à résister ou à conduire l'électricité dépend de plusieurs facteurs relatifs au matériau lui-même et au milieu extérieur (la température, le pH, la pression...). Parmi les facteurs relatifs au matériau, la structure du réseau cristallin (structure amorphe, cristallisée ou autre...) et la structure électronique (les électrons libres et l'énergie de bande interdite) jouent un rôle important. Dans ce mémoire nous nous intéressons de près aux matériaux isolants dits diélectriques [1].

**Tableau I. 1 : Propriétés physiques des matériaux**

Types de matériaux	Conductivité électrique $\sigma$ (S/cm)	Résistivité « $\rho$ » ( $\Omega$ .cm)	Niveaux d'énergies
Isolants	$\sigma < 10^{-10}$	$> 10^{12}$	$E_g > 5 eV$
semi-conducteurs	$10^{-6} < \sigma < 10^4$	$10^{-2} < \rho < 10^8$	$E_g = 0,5 \text{ à } 2,0 eV$
les conducteurs	$> 10^6$	$< 10^{-4}$	$E_g = 0 eV$

## I. 2. LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES

Un milieu est dit diélectrique ou isolant s'il ne contient pas de charges libres susceptibles de se déplacer de façon macroscopique, par opposition à un conducteur qui présente des porteurs de charges (électrons ou ions) capables de migrer librement.

Un matériau diélectrique est formé de charges positives et négatives liées à l'intérieure d'atomes et de molécules. Ces charges ne peuvent pas migrer librement, mais elles sont susceptibles de se déplacer dans un volume confiné sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Aucune charge ne peut entrer ni sortir du matériau mais certaines charges peuvent se déplacer localement et créer ainsi des dipôles électriques. Lorsqu'un tel milieu est soumis à un champ électrique, on dit qu'il est polarisé.

### I. 3. LA POLARISATION DIÉLECTRIQUE

La propriété la plus importante d'un diélectrique est la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe. Elle est définie comme étant une perturbation locale de la distribution des charges électriques provoquée par l'application d'un champ électrique.

Au sens mathématique, la polarisation globale «  $\mathbf{P}$  » d'un milieu représente la densité volumique des moments dipolaires du milieu. Elle s'exprime en  $[C/m^2]$ . Dans le cas d'un milieu isotrope<sup>1</sup>, le vecteur de polarisation  $\vec{P}$  est proportionnel au champ électrique extérieur appliqué  $\vec{E}$  :

$$\vec{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}$$

Avec «  $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  » : est la permittivité du vide et «  $\chi$  » la susceptibilité<sup>2</sup> du matériau.

Les diélectriques peuvent être classés selon la polarité et selon la linéarité :

- Selon la polarité, on distingue deux catégories : diélectriques polaires et diélectriques non polaires.
  - ✚ Dans le 1<sup>er</sup> cas (polaire) : les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. Même en l'absence de champ électrique externe, la molécule est *asymétrique* et possède un moment dipolaire.
  - ✚ Dans le 2<sup>ème</sup> cas (non polaire) : les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident, la molécule est *symétrique* et non polaire.
- Selon la linéarité, on distingue diélectriques linéaires et diélectriques non linéaires.

### I.4. PRINCIPAUX MÉCANISMES DE POLARISATION

<sup>1</sup> Un milieu est isotrope **s'il est le même dans toutes les directions** c'est à dire une modification de la direction du rayon n'entraîne pas de modification de ses propriétés.

<sup>2</sup> La susceptibilité  $\chi$  décrit la capacité du matériau à se polariser en réponse à un champ électrique (polarisabilité).

La polarisation résulte de l'application d'un champ électrique dans un milieu peut avoir des origines variées. De même les mécanismes de polarisation ne sont pas propres qu'aux matériaux possédant des charges liées, certaines charges libres dans un matériau peuvent aussi contribuer à la polarisation globale du matériau. De plus, les mécanismes ne sont pas tous aussi rapides les uns que les autres. Certains réagissent instantanément, d'autres nécessitent un certain temps avant que la polarisation s'établisse, ceci introduit la notion de relaxation. On dénombre 4 mécanismes principaux de polarisation :

**a) La polarisation électronique :** C'est la polarisation induite par le faible déplacement des nuages électroniques par rapport au noyau des atomes que cela soit à l'échelle de l'atome ou d'une molécule. Elle s'établit à des fréquences  $10^{15}$  à  $10^{18}$  Hz en un temps très court  $10^{-14}$  à  $10^{-15}$  s.

**b) La polarisation ionique :** Elle résulte du déplacement relatif des ions de signes opposés en présence d'un champ. Elle s'établit à des fréquences  $10^4$  à  $10^8$  Hz en un temps relativement court  $10^{-10}$  à  $10^{-13}$  s.

**c) La polarisation d'orientation :** Celle-ci est liée à l'orientation des dipôles permanents. Elle peut exister seulement dans les gaz, les liquides et les matières amorphes visqueuses (ex : orientation des molécules d'eau). Dans les solides, les dipôles sont « figés » et ne peuvent être orientés (la rotation des dipôles est bloquée). Elle s'établit à des fréquences  $10^{11}$  à  $10^{13}$  Hz en un temps court  $10^{-9}$  à  $10^{-3}$  s.

**d) La polarisation d'interface :** Ce type de polarisation est lié à la présence des charges mobiles qui s'accumulent aux interfaces séparant différentes régions d'un milieu. Elle peut exister uniquement dans un milieu possédant des charges libres qui peuvent migrer, au moins localement. Dans un milieu diélectrique pur ne possédant que des charges liées, la polarisation d'interface est nulle. Elle s'établit à des fréquences  $10$  à  $10^4$  Hz en un temps moins court  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  s [2].

## I.5. LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES

### I.5.1. La constante diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative, notée ( $\epsilon_r$ ), est une propriété physique qui décrit la réponse d'un matériau lorsqu'on lui applique un champ électrique. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence. La permittivité est liée au phénomène de polarisation de diélectrique. La connaissance de cette grandeur pour un matériau renseigne sur le déplacement<sup>3</sup> électrique «  $\vec{D}$  » qui est provoqué par l'action d'un champ électrique.

En pratique on définit souvent la permittivité relativement ( $\epsilon_r$ ) à celle du vide par :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Avec «  $\epsilon_0$  » la permittivité absolue du vide, «  $\epsilon_r$  » la permittivité relative et «  $\epsilon$  » la permittivité absolue. On calcule aussi la permittivité absolue par la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{e \cdot C}{S}$$

Avec «  $S$  » la surface des électrodes «  $e$  » : l'épaisseur de l'échantillon et «  $C$  » la capacité du matériau de diélectrique.

### I.5.2. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques notées «  $\tan \delta$  », traduisent l'énergie dissipée par le matériau diélectrique soumis à une tension alternative [3]. Cette énergie est de la forme

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \rightarrow \begin{cases} \epsilon' = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \\ \epsilon'' = \frac{e}{R \cdot \epsilon_0 \omega \cdot S} \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Avec  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative respectivement.

<sup>3</sup> Le déplacement électrique ou le flux électrique est le produit de la quantité de charges déplacées par la distance parcourue.

$$\tan\delta = R \cdot C \cdot \omega \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} C: \text{Capacité du matériau} \\ R: \text{Résistance du matériau (Ohm)} \\ \omega = 2 \Pi f \text{ (f : fréquence de mesure)} \end{array} \right.$$

## I.6. LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

### I.6.1. Historique et définition

Le phénomène piézoélectrique a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité [4].

Le préfixe « piézo » vient du verbe grec qui signifie « presser ». On appelle piézoélectricité la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique. On distingue les effets piézoélectriques direct et inverse.

- **Effet direct de la piézo-électricité :** La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée.
- **Effet inverse de la piézo-électricité :** L'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [5].

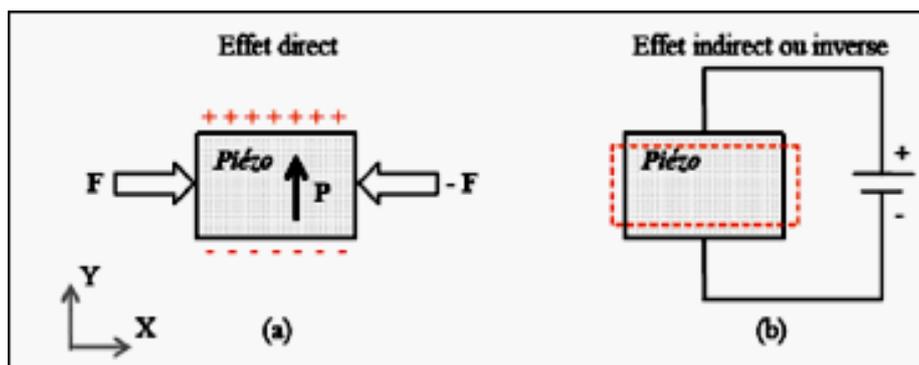


Figure I-1 : Schématisation des effets piézoélectriques

### I.6.2. Matériaux piézoélectriques

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par un décalage des barycentres des charges positives et négatives de la maille cristalline. Par conséquent, la propriété de piézoélectricité est fortement liée à la symétrie de la maille cristalline, ainsi une maille « centrosymétrique » (i.e. qui possède un centre de symétrie) ne peut donner lieu à un cristal piézoélectrique.

➤ La **piézoélectricité** ne se manifeste que pour certaines classes de géométrie cristalline. Parmi les 32 classes cristallines existantes, 21 sont non centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques et dont 10 présentent une polarisation électrique spontanée en l'absence de contrainte ou de champ extérieur. Elles sont dites **pyroélectriques** ; leurs moments dipolaires varient avec la température. Ces 32 classes sont représentées par l'organigramme de la figure I-2.

➤ La **pyroélectricité** est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel.

➤ La **ferroélectricité** est la propriété de certains matériaux de posséder une polarisation électrique à l'état spontané, naturel : « une polarisation spontanée ». Cela est dû au fait que le centre de gravité des charges positives est distinct de celui des charges négatives. Cette polarisation peut être renversée en appliquant un champ électrique extérieur [6].

Après suppression du champ électrique, ces matériaux conservent une polarisation rémanente et c'est la variation de cette polarisation rémanente avec la température qui permet la libération d'un courant électrique dans une charge fermée dans la céramique.

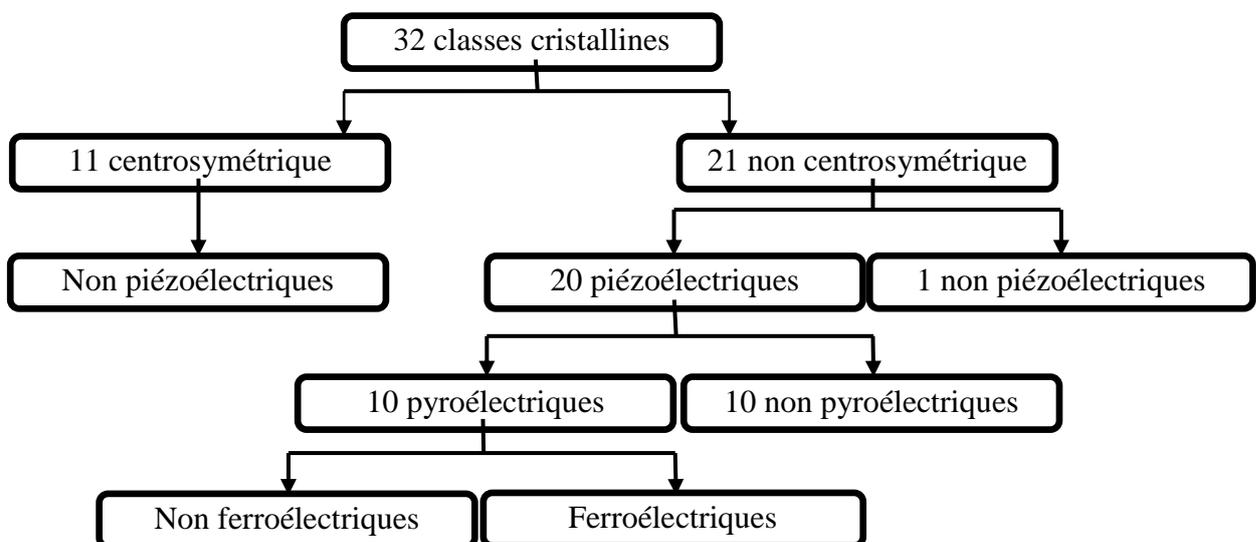


Figure I-2 : différents classes cristallines

### I.6.3. Les principaux matériaux piézoélectriques

La première application de la piézoélectricité fut le « sonar<sup>4</sup> » développé par Paul Langevin » et ses collaborateurs pendant la première guerre mondiale. Par la suite la mise au point du premier oscillateur au quartz par Walter Cady en 1920 a suscité les scientifiques à développer de nouveaux dispositifs pour une application dans différents domaines et la recherche de nouveaux matériaux diélectriques et piézoélectriques. Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on distingue: les céramiques, les cristaux, les polymères et les composites.

- **Les céramiques :** les céramiques de synthèse composées d'oxydes de structure pérovskite, sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparus durant la deuxième guerre mondiale après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement dans l'industrie en raison de leurs propriétés particulières.
- **Les cristaux :** les cristaux piézoélectriques les plus utilisés sont le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables, mais ils ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment, mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.
- **Les polymères :** découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinyle PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.
- **Les composites :** un matériau composite est un assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité de pénétration dont les propriétés se complètent. On appelle un matériau composite des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice. La matrice et le renfort peuvent être métalliques, céramique ou plastique, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le

---

<sup>4</sup> Un **sonar** : (**s**ound **n**avigation **a**nd **r**anging : navigation sonore et télémétrie) : c'est un appareil utilisant les propriétés particulières de la propagation du son dans l'eau pour détecter et situer les objets sous l'eau. Il a été utilisé, pour la première fois par les marines de guerre pour la détection de sous-marins pendant la première guerre mondiale.

procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer sur les propriétés du matériau composite [7].

#### I.6.4. Les propriétés des matériaux piézoélectriques

##### I.6.4.a. Les équations piézoélectriques

La piézoélectricité est le point de croisement de deux domaines totalement indépendants : la mécanique du solide et l'électromagnétisme. La résolution d'un problème relatif à la piézoélectricité fait intervenir quatre grandeurs : la contrainte  $T$  (unité Pa) et déformation  $S$  (sans unité) qui définissent l'état mécanique du solide, champ électrique  $E$  et induction  $D$  pour définir l'état d'un solide piézoélectrique. On peut alors dire que pour un matériau piézoélectrique on a :  $S$  ou  $T$  qui peut être fonction de  $D$  ou  $E$ . Chaque couple d'équations fait intervenir trois coefficients différents.

- Un coefficient purement électrique ( $\epsilon^T, \epsilon^S, \beta^S, \beta^T$ )
- Un coefficient purement mécanique ( $s^E, s^D, c^E, c^D$ )
- Un coefficient mixte traduisant le couplage électromécanique ( $d, e, g$  ou  $h$ ).

Les équations sont données dans le tableau I-2. Les grandeurs et les coefficients utilisés, leurs noms, ainsi que leurs unités sont résumés dans le tableau I-3, où  $()^t$  indique la transposée de la matrice considérée et  $()^X$  précise que la grandeur considérée est définie à  $X$  constant.

**Tableau I-2 : Équations de la piézoélectricité**

Couple de variable	Relations piézoélectriques
(T, E)	$S = s^E T + d^T E$ $D = d T + \epsilon^T E$
(S, D)	$E = -h S + \beta^S D$ $T = c^D S - h^T D$
(T, D)	$E = -g T + \beta^T D$ $S = s^D T + g^T D$
(S, E)	$D = e S + \epsilon^S E$ $T = c^E S - e^t E$

**Tableau I-3 : Noms, symboles et unités des grandeurs et constantes utilisées dans les différentes formes du couple constitutives de la piézoélectricité.**

Nom	Symbole	Unité
Déformation	S	Sans unité (m/m)
Contrainte	T	N/m <sup>2</sup>
Champ électrique	E	V/m
Induction électrique	D	C/m <sup>2</sup>
Permittivité électrique	$\epsilon$	F/m
Imperméabilité diélectrique	$\beta$	m/F
Constantes piézoélectriques associées aux différentes formes des équations constitutives	D e g h	C/N C/m <sup>2</sup> m <sup>2</sup> /C N/C

#### I.6.4.b. Les coefficients piézoélectriques

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

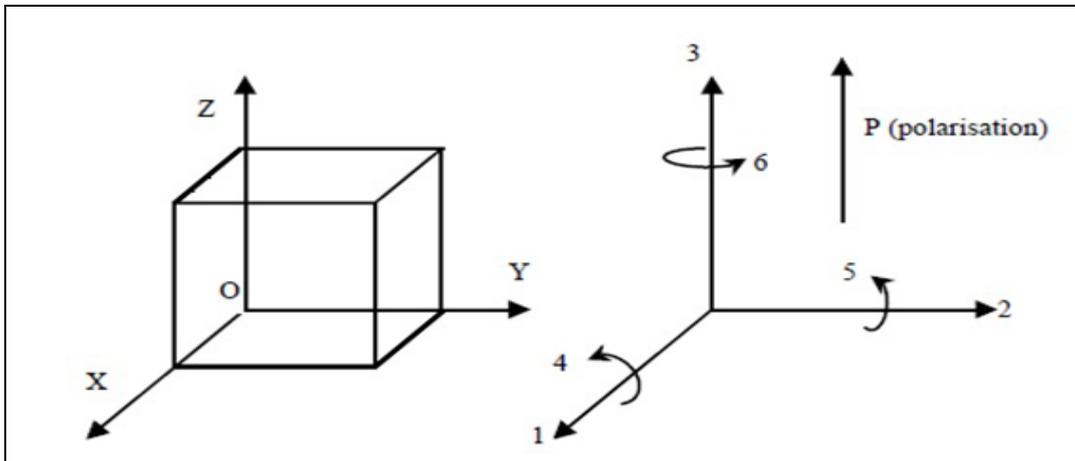
Les grandeurs électriques, champ et induction, et les grandeurs mécaniques, contrainte et déformation, sont reliées entre elles par les coefficients piézoélectriques. On dénombre quatre coefficients piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3).

De ces équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques.

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{mi} = \varepsilon_{ij}^T g_{ni} = e_{mj}^s \frac{E}{j_i} \\ g_{mi} = \beta_{mn}^T d_{ni} = h_{mj}^s \frac{D}{j_i} \\ e_{mi} = \varepsilon_{mn}^s h_{ni} = d_{mj}^c \frac{E}{j_i} \\ h_{mi} = \beta_{ij}^s e_{ni} = g_{mj}^c \frac{D}{j_i} \end{array} \right. \quad \text{avec : } i, j = 1 \text{ à } 6 \text{ et } mn = 1 \text{ à } 3.$$

- La constante de charge **d** : Elle traduit la proportionnalité entre la contrainte et l'induction électrique à champ nul ou constant.
- La constante de tension **g** : Elle traduit la proportionnalité entre la contrainte mécanique et le champ électrique à induction nulle ou constante.
- La constante piézoélectrique **e** : Elle traduit la proportionnalité entre la déformation et l'induction électrique à champ nul ou constant
- La constante piézoélectrique **h** : C'est le coefficient piézoélectrique traduisant la Proportionnalité entre la déformation et le champ électrique à induction nulle ou constante

Les indices i, j, m et n respectent la notation tensorielle de la figure 3.



**Figure I-3 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique**

Comme cas particulier, si le matériau est non piézoélectrique ( $d=e=g=h=0$ ), le comportement électrique et le comportement mécanique sont découplés.

## I.7. LES MATÉRIAUX FERROÉLECTRIQUES

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux dont il est possible de réorienter l'axe de polarisation en les soumettant à un champ électrique suffisamment fort. Ils sont caractérisés par une permittivité relative extrêmement élevée, de l'ordre de  $10^3$  et même  $10^4$ . Toutes leurs propriétés électriques sont très sensibles à la température. La ferroélectricité disparaît au-delà d'une température appelée « *température de Curie ferroélectrique* ».

### I.7.1. Les domaines ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique tel que le titanate de baryum est formé de régions homogènes appelées « domaines ». Ces derniers sont séparés par des parois.

- A l'intérieur des domaines cas (a), la polarisation peut prendre diverses orientations équivalentes.
- L'application d'un champ électrique (cas b), a pour effet de déplacer les parois de domaines et d'induire une polarisation :

- Pour de faibles valeurs de champ, la polarisation est proportionnelle au champ  $\vec{E}$ , ce qui permet de définir une permittivité relative apparente, fonction de la température. Pour un échantillon céramique, la permittivité relative mesurée est une moyenne sur toutes les orientations possibles.
- Pour des valeurs très importantes du champ appliqué, la polarisation n'est plus une fonction linéaire du champ et tend vers une valeur à saturation  $\vec{P}_{sat}$ .

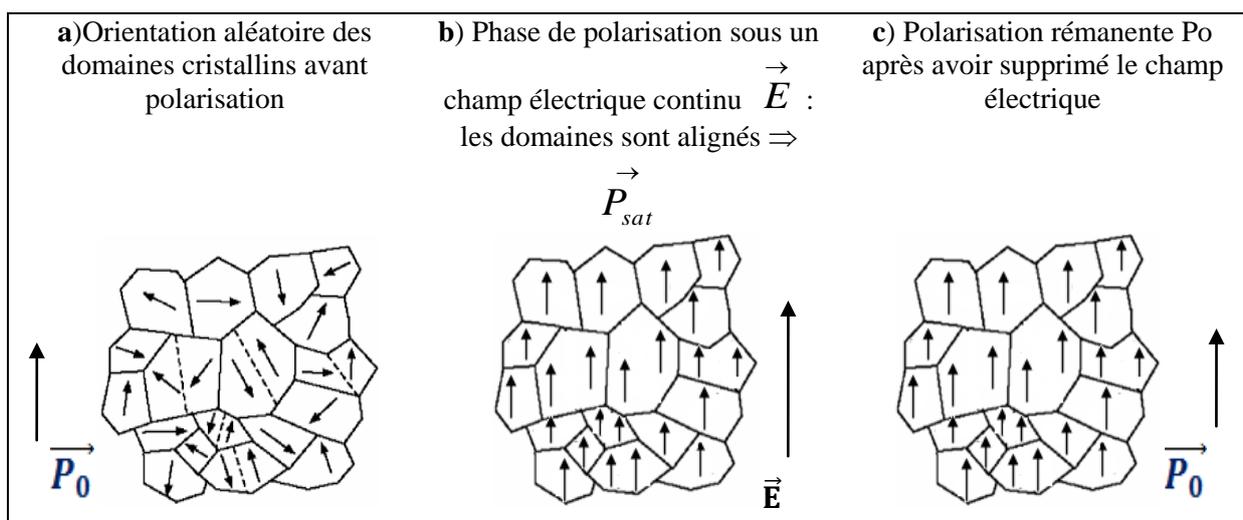
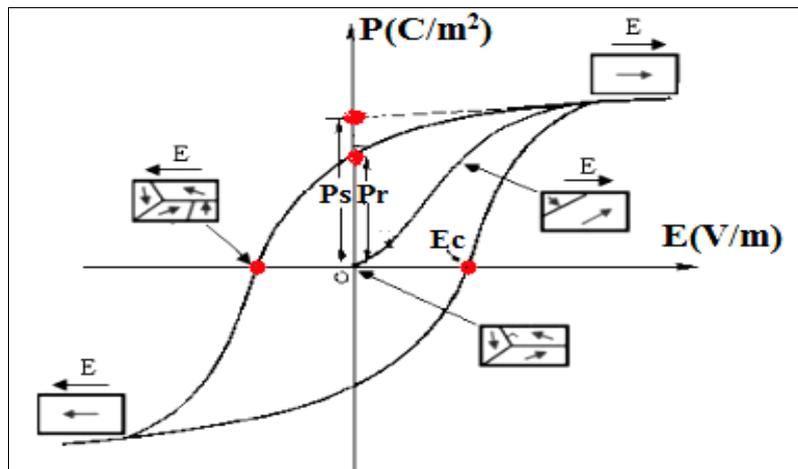


Figure I-4 : Évolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

– En supprimant le champ électrique, le processus n'est pas réversible. En effet, des défauts tels que des impuretés, des joints de grains, des dislocations et des pores dans le cas d'échantillons céramique, s'opposent au déplacement des parois : apparition d'une polarisation rémanente. Pour annuler la polarisation rémanente, il faut appliquer un champ de signe contraire, appelé champ coercitif.

La variation de la polarisation en fonction du champ électrique est représentée par un cycle d'hystérésis (figure I-5).



**Figure I-5 : Cycle hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique**

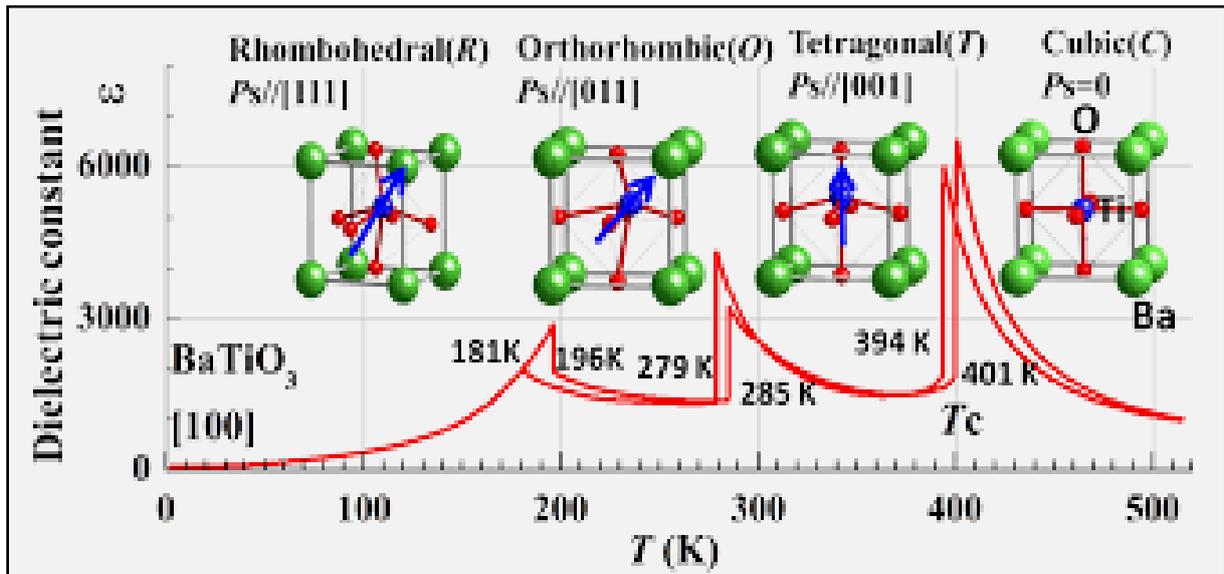
Avec «  $P_s$ ,  $P_r$  et  $E_c$  » représentent respectivement la polarisation à saturation, la polarisation rémanente et le champ coercitif [8].

### I.7.2. La transition de phase et le point de Curie ferroélectrique $T_c$

Le point de Curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au delà de  $T_c$ , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique. La transition de phase de l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) vers l'état paraélectrique ( $T > T_c$ ), se manifeste par un maximum de la permittivité diélectrique en fonction de la température (figure I-6). Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par des fortes valeurs de la constante diélectrique et piézoélectrique au voisinage de la température de curie. Au delà de cette température, la polarisation spontanée disparaît, le matériau devient paraélectrique et la permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) suit la loi de Curie Weiss [9] :

$$\varepsilon = \frac{C}{(T - T_0)}$$

Avec :  $\left\{ \begin{array}{l} C : \text{Constante de Curie} \\ T : \text{Température absolue (K)} \\ T_0 : \text{Température de Curie-Weiss (K)}. \end{array} \right.$



**Figure I-6 : Variation de la permittivité en fonction de la température de Curie : transition de phases (les flèches en bleu représentent l'orientation des axes de polarisation).**

### I.7.3. Matériaux ferroélectrique à structure pérovskite

#### I.7.3.a. Description de la structure

A l'origine, le terme « pérovskite » était utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , appelé pérovskite en l'honneur de Lev Aleksevich Von Perovski, minéralogiste russe qui la découvre. Aujourd'hui, le mot pérovskite désigne plus généralement une classe de composés possédant tous un même arrangement atomique.

Les pérovskites représentent les minéraux les plus abondants sur terre et renferment un potentiel industriel immense. Naturelles ou synthétiques, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées. Ce sont des modifications même mineures dans la structure pérovskite idéale qui engendrent certaines caractéristiques physiques. Ainsi, les pérovskites occupent une place privilégiée en chimie du solide tant par l'éventail de leurs applications techniques que par leur intérêt fondamental. La préparation facile de l'état de céramique, la stabilité

thermique et chimique et la possibilité de substitutions sélectives d'ions, font de cette famille une source inépuisable de matériaux ayant des propriétés spécifiques (électriques, diélectrique, piézoélectrique) pour le type d'utilisation envisagée.

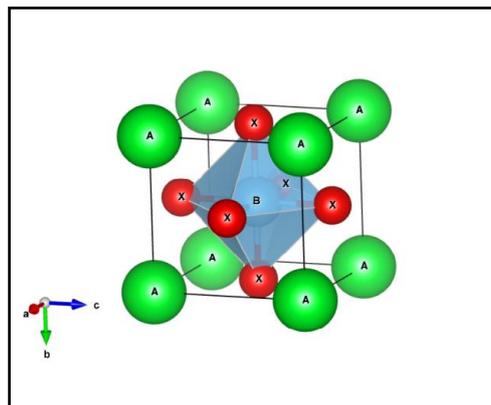
### I.7.3.b. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $ABO_3$  avec :

- **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...)
- **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...).
- **O** est l'ion oxygène.

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace «  $Pm3m$  » où

- les atomes A occupent les sommets du cube.
- les atomes B occupent le centre du cube.
- Les atomes O occupent les faces du cube.



**Figure I-7 : Maille cubique de la pérovskite simple  $ABO_3$**

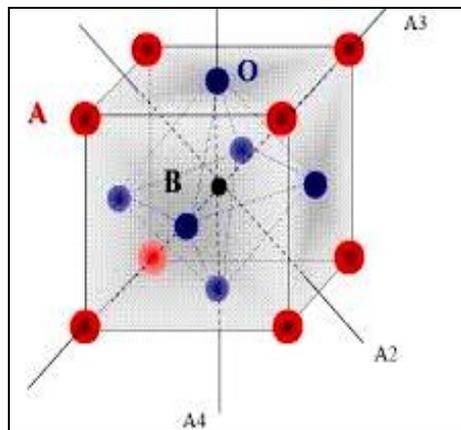
En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- ✓ Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont occupés par un seul atome (exp :  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ...).

- ✓ Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes [ex. :  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3)$ ,  $(\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3\dots)$ ].

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  sont non polaires. Les phases polaires appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. Leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées, c'est à dire suivant :

- ✓ Les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique,
- ✓ Les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique,
- ✓ Les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique [10].



**Figure I-8 : Direction de déformations privilégiées dues aux déplacements de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygène**

## I.8. TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DES POUDRES ET CÉRAMIQUES

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour leurs préparations. La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (dense, poreux, fibre, couche...). Il existe différentes techniques d'élaboration qui peuvent être séparées en deux catégories selon le mode de synthèse: la synthèse par voie liquide et la synthèse par voie solide.

### I.8.1. La synthèse par voie liquide (chimique)

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène, elle est définie par la transformation d'une solution organométallique à un matériau solide. Les trois techniques principales de cette synthèse sont: le procédé sol gel, la synthèse par Co-précipitation et la synthèse hydrothermale [11].

#### I.8.1.a. Le procédé Sol-Gel

Le terme sol-gel, composé de deux mots « sol et gel », est utilisé pour désigner l'élaboration des poudres de matériaux à partir d'une solution organométallique :

- Le sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm,
- Le gel est un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide, qui peut être colloïdale (un sol concentré) ou un polymère.

La préparation du sol consiste simplement à disperser un solide insoluble ou à ajouter un précurseur à un solvant pour former un produit à l'état colloïdal. L'augmentation de la viscosité du sol, sous le chauffage ou du vieillissement, conduit à la formation du gel. Ce dernier est séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la figure I-9.

Cette méthode est actuellement très utilisée en raison des *nombreux avantages* qu'elle offre du point de vue [12].

- ✚ Reproductibilité ;
- ✚ Meilleur contrôle de la stœchiométrie ;
- ✚ Possibilité d'une intégration dans les procédés de micro-électronique et de la technologie de silicium ;
- ✚ Possibilité de préparer des films d'épaisseur variables

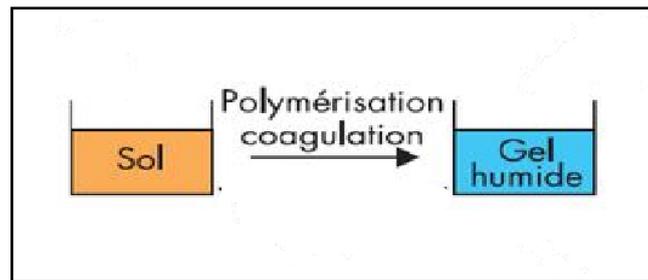
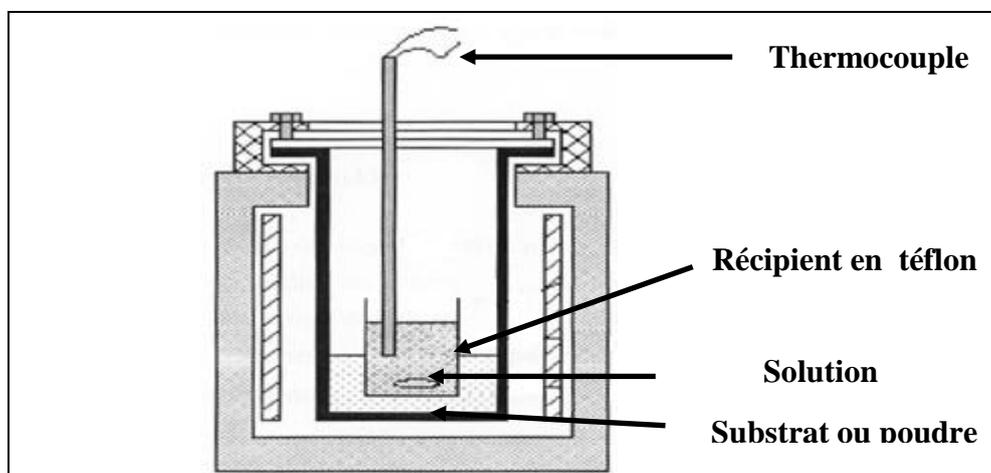


Figure I-9: Les étapes de synthèse sol – gel.

### I.8.1.b. Synthèse par voie hydrothermal

Le processus hydrothermal est défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé « un autoclave » (Fig.I-10), en présence d'un solvant aqueux ou d'agents minéralisant. Le mélange réactionnel s'effectue à haute pression et température. Ces conditions servent à dissoudre et à cristalliser les matériaux qui sont relativement insoluble dans des conditions normales de température et de pression (dans l'eau à basse températures et pression atmosphérique) [13].

La synthèse hydrothermale est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser. Elle présente beaucoup d'avantages tels que ; l'obtention des produits très homogènes (poudres fines, grande pureté, bonne qualité cristalline, une stœchiométrie et une morphologie contrôlées...etc). Elle possède des inconvénients qui sont principalement liés au grand nombre de variables qui doivent être moduler tels que: nécessité d'autoclaves assez coûteux (recouverts de téflon), l'élévation de la température et de la pression, lenteur de la réaction, les conditions de pH du milieu qui doivent être légèrement basique,... Du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasés [14].



---

**Figure I-10 : Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale****I.8.1.c. Synthèse par Co-précipitation**

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. Elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché et calciné pour obtenir des oxydes mixtes.

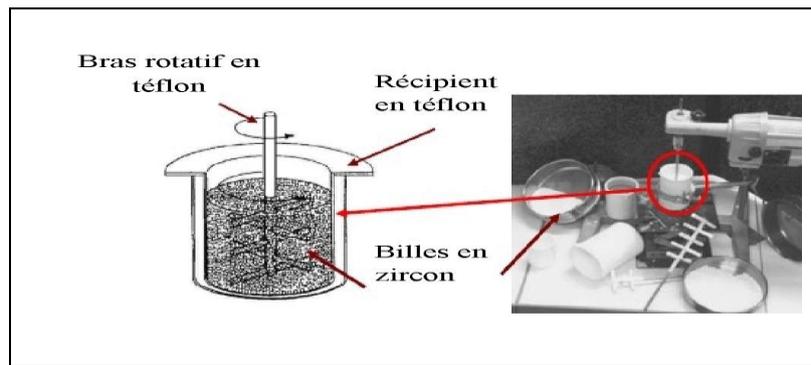
Cette méthode a d'autres avantages comme, la diffusion facile des réactifs et la bonne homogénéité. Elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont ajoutés simultanément, à faible concentration, goutte à goutte au milieu basique sous agitation magnétique [15].

**I.8.2. Synthèse des poudres par voie solide**

Cette voie de synthèse conventionnelle utilise la réaction à l'état solide d'un mélange des poudres d'oxydes ou de précurseurs d'oxydes (carbonates,..) à haute température, appelée chamottage. C'est un procédé simple, rapide et de faible coût (il ne nécessite pas des réactifs très onéreux). Plusieurs dispositifs permettent de réaliser cette étape parmi lesquels : le procédé par attriteur et le procédé à broyeur planétaire [16].

**I.8.2.a. Broyage par attrition : mélangeage-broyage**

L'attriteur est constitué d'un bol en téflon dans lequel un pilon vertical en téflon, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, animé d'un mouvement de rotation assuré par un moteur. Le mélange des précurseurs s'effectue en milieu alcoolique en présence des billes de zircone ( $ZrSiO_4$ ) de diamètre 1.5 mm [17].



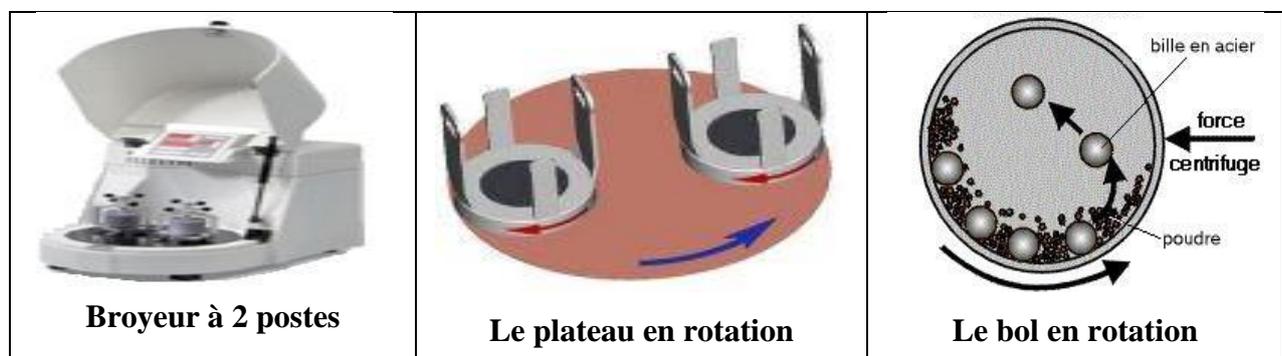
**Figure I-11 : Dispositif expérimental du broyage par attrition**

À la fin de l'opération mélangeage-broyage, « la barbotine » est récupérée et séchée. La poudre obtenue est désagglomérée puis calcinée à des températures élevées. Le broyage par attrition présente comme tout autre procédé de synthèse quelques inconvénients, comme :

- Manque d'homogénéité des compositions qui peut entraîner la formation de phases parasites (secondaires) qui peuvent altérer les propriétés finales souhaitées ;
- Grossissement des grains lors de l'étape de chamottage ;
- Introduction d'impuretés dans la poudre au cours des étapes de broyage avant et après le chamottage [18].

### I.8.2.b. Broyage-mélangeage à l'aide d'un broyeur planétaire

Le broyeur planétaire est destiné au broyage rapide par voie sèche ou humide de substances organiques ou minérales. Le broyeur est utilisé pour homogénéiser des échantillons secs ou des émulsions, pour assurer un mélange intime de substances.



**Figure I-12: Broyeur planétaire et système de fonctionnement**

La caractéristique d'un broyeur planétaire est de présenter deux rotations combinées effectuées selon des axes verticaux : celle du plateau et celle des bols de broyage excentrés par rapport au centre du plateau. Les bols de broyage sont placés en opposition sur leur poste respectif pour ne pas déséquilibrer l'appareil. Lors du broyage, la rotation des bols se fait dans le sens opposé à celui du plateau. Les vitesses de rotation considérées sont absolues, c'est-à-dire que leur référentiel est représenté par le laboratoire ou par le fabricant [19].

### I.9. LE TITANATE DE BISMUTH ET DE SODIUM $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ « NBT »

Le composé  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenskii [20]. Il est décrit comme une structure pérovskite dans laquelle :

- Les sites A (les sommets de cube) sont occupés de manière aléatoire par les atomes de sodium et de bismuth.
- Les sites B sont occupés par les atomes de titane.
- Les atomes d'oxygène occupent les centres des faces.

Les oxygènes forment des sites octaédriques au centre desquels se trouvent les atomes de titanes. Une étude par diffraction X réalisée par J.A.Zvirgzads & al. en 1982, a montré que la maille appartient au groupe d'espace ferroélectrique  $R3m$  [21]. Par contre la diffraction des neutrons sur un monocristal, a permis à S.B. Vakhrushev. Dans la même année, de préciser que le groupe d'espace était  $R3c$ . En 2002, G.O. Jones et P.A. Thomas ont confirmé ce résultat et ont pu établir les paramètres de la maille, après une étude de la structure et les transitions de phases de la pérovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , par diffraction des neutrons [22].

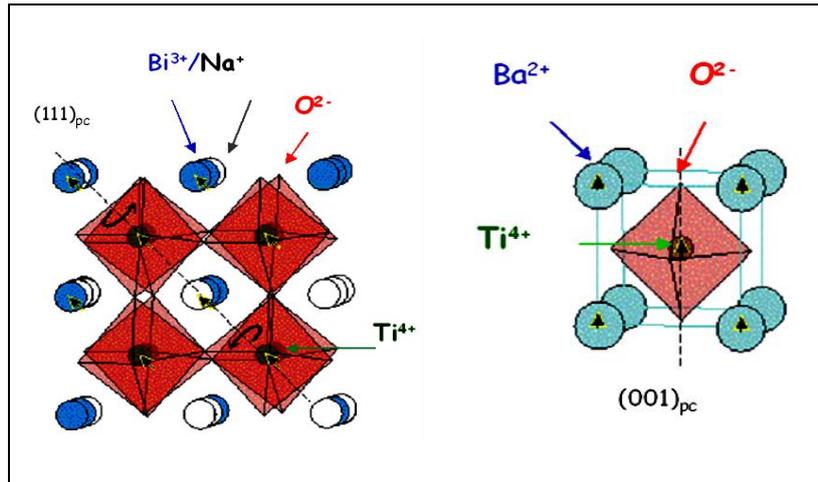


Figure I-13 : La structure cristalline de NBT : les paramètres de la maille sont :  
 $a_H=5,4887 \text{ \AA}$  et  $c_H=13,5048 \text{ \AA}$ .

### I.10. LE TITANATE DE BARYUM $\text{BaTiO}_3$ (BT)

Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable, qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante, Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  fait partie de la famille des pérovskites [23].

- Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie ( $T_c$ ) d'environ  $120^\circ\text{C}$
- Au-dessus de  $120^\circ\text{C}$ , le  $\text{BaTiO}_3$  devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique ( $a = 4,009 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $\text{Pm}3m$  centrosymétrique, non polaire et non-piézoélectrique.
- En dessous du point de curie le  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale ( $a = 3,992 \text{ \AA}$  et  $c = 4,032 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $\text{P}4mm$ , stable jusqu'aux environs de  $5^\circ\text{C}$  [24].

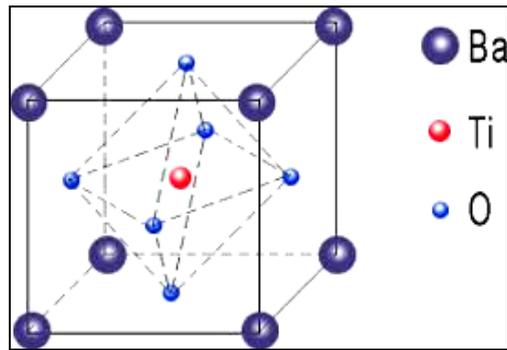


Figure I-14 : La structure cristalline de BaTiO<sub>3</sub>.

### I.11. L'OBJECTIF DU TRAVAIL

Le plomb est considéré depuis longtemps dangereux pour l'homme et l'environnement, pour ces raisons, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans plomb dans le but de développer de nouveaux composés capables de remplacer le PZT et ces dérivés.

L'objectif de notre travail, est la synthèse d'une composition NBT substituée au baryum, exempte au plomb, et l'étude de l'influence de la température de frittage sur les propriétés diélectriques finales des céramiques obtenues.

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

### **Chapitre II : « Synthèse et techniques de caractérisation des poudres et des céramiques »**

Dans ce chapitre nous présentons en premier point, les précurseurs et la méthode utilisés pour synthèse des poudres. Nous détaillons par la suite les différentes étapes d'élaborations de la céramique. Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques seront énoncées en troisième point.

## II.1. LES CÉRAMIQUES

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, la porcelaine et la brique. La définition actuelle regroupe l'ensemble des matériaux inorganiques non métalliques [25]. Les céramiques sont à base d'oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc) ou des composés chimique comme SiC, WC,...etc. La structure et la microstructure de la céramique sont définies lors du cycle d'élaboration « le **frittage** », qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense [26].

Le procédé de fabrication et la composition des céramiques peuvent être modulé afin d'ajuster leurs performances diélectriques, mécaniques et piézoélectriques. Les propriétés finales vont dépendre de leur microstructure, c'est à dire la morphologie, la nature des phases présentes et la qualité de la surface [27].

L'une des méthodes d'élaboration des céramiques les plus utilisée est la synthèse par voie solide. Cette technique a été choisie pour la préparation de nos matériaux dans cette étude. Nous exposons ci-dessous les différentes étapes de synthèse.

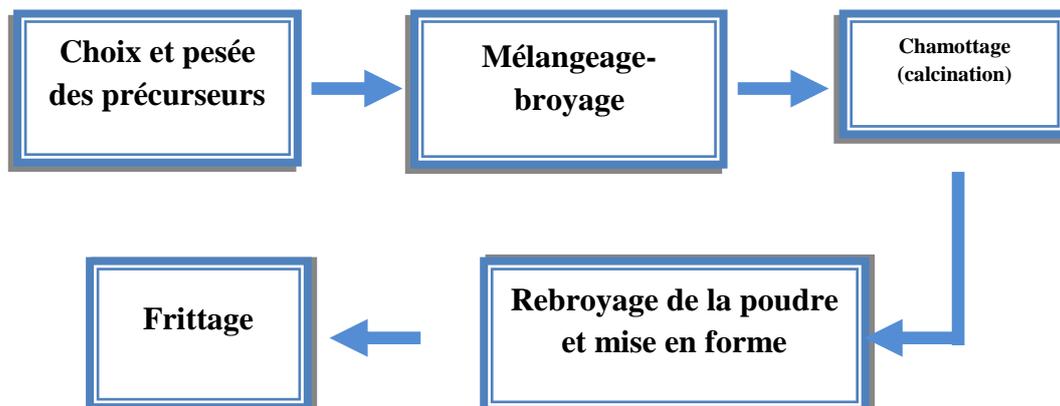


Figure II-1 : Principales étapes de fabrication d'une céramique

## II .2 SYNTHÈSE DES POUDRES

L'élaboration de la poudre est une étape cruciale dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre.

### II.2.1. Les précurseurs utilisés

Dans la synthèse des poudres NBT-BT, les matières premières utilisées sont les poudres de carbonates de baryum et de sodium, les oxydes de bismuth et de titane et l'éthanol comme solvant. Les propriétés de ces précurseurs ainsi que leur provenance sont résumées dans le tableau ci-dessous. Les carbonates et les oxydes sont à l'état solide (des poudres).

**Tableau II-1: Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.**

Les matières premières	La formule chimique	M (g/mole)	Pureté %	Fournisseur
Carbonate de baryum	BaCO <sub>3</sub>	197.34	98.5	FLUKA
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	99	KIEDEL-DE-HA.ENAG (SEELZE-HA.NNO.VER)
L'oxyde de bismuth	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	465.96	99	MERK
L'oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	79.89	99	RIEDEL-DE-HAENAG
L'éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	6.07	96	SIGMA-ALDRICH

Pour préparer une masse de 20g de NBT-0.6BT, Les masses des précurseurs utilisées ont été calculé suivant la réaction ci-dessous :



**Tableau II-2: Les masses des réactifs utilisés.**

Les réactifs	Carbonate de baryum	Carbonate de sodium	L'oxyde de titane	L'oxyde de bismuth
Les masses	1.1107g	2.3372g	7.4966g	10.2752g

### II.2.2. Mélangeage broyage

Les précurseurs ont été séchés dans une étuve à 100°C pendant 24h avant chaque pesée, afin d'éliminer l'eau adsorbée en surface (une déshydratation). Les poudres d'oxydes et des carbonates (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>), sont pesées avec précision selon les proportions stœchiométriques souhaitées, puis mélangées et broyées en présence d'éthanol comme solvant et des billes de zircone dans un attritor, pendant 2 heures. L'éthanol est utilisé pour disperser les particules des réactifs et les billes de zircone pour assurer une bonne

collision entre les différentes particules des précurseurs et augmenter la surface de contacts entre les grains des poudres.

La barbotine récupérée après séparation des billes de zircone est rincée à l'éthanol puis séchée pendant 12h dans une étuve à 100°C. Après séchage, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier.

### II.2.3. Le chamottage ou calcination

Après l'étape de mélangeage-broyage, la poudre obtenue est soumise à un cycle thermique appelé chamottage, permettant la réaction entre les différents constituants par des phénomènes de **diffusion** en phase solide. Au cours du traitement thermique, le mélange de poudre subit une perte de masse due au dégagement gazeux de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O lors de la décomposition des précurseurs. La réaction à haute température lors du traitement conduit à la formation de la phase pérovskite. Les principaux paramètres du chamottage qu'il faudra contrôler sont :

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

Le cycle thermique de calcination est représenté dans la figure II-2.

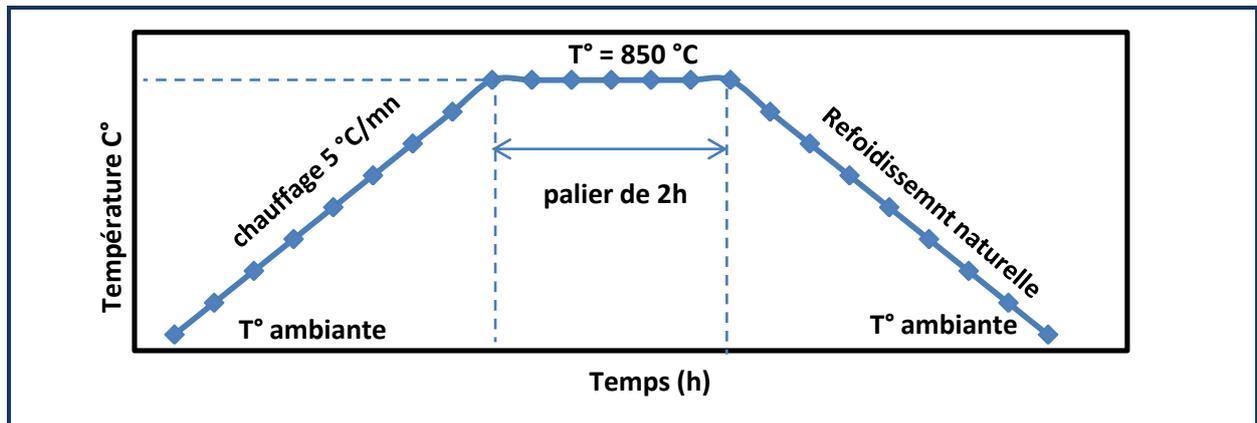


Figure II-2: Cycle thermique de calcination.

## II.3. ÉLABORATION DES CÉRAMIQUES NBT-0.6BT

### II.3.1. Le rebroyage et mise en forme par pressage

À l'issue du chamottage, la poudre est de nouveau broyée dans les mêmes conditions que précédemment afin de détruire les agrégats et les agglomérats éventuellement formés lors de la calcination et réduire la taille des grains de la poudre.

Par la suite un liant organique APV, commercialisé sous le nom de rhodoviol (alcools polyvinyliques dilué dans un milieu aqueux à 5% en poids), est ajouté manuellement à la poudre calcinée à raison de 3 gouttes par 1g de poudre avant la mise en forme. La pâte ainsi obtenue, est séchée dans une étuve à 100 °C puis désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindre de 11.03 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uni-axial. La pression exercée correspond à l'application d'une charge de 30 KN.

Le liant organique ajouté, permet d'améliorer la coulabilité de la poudre en favorisant le glissement des grains les uns par rapport aux autres lors du pressage et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule [28].

### II.3.2. Le frittage

Au cours du frittage, les échantillons préparés lors de la mise en forme sont frittés à différentes températures. Le cycle thermique effectué sous air est représenté dans la figure ci-dessous. Il comprend une vitesse de montée et de descente en température égale à 5°C/min avec un palier de 2 heures qui est fixé à la température de frittage  $T_f$ .

Le frittage est la consolidation, sous l'effet de la température, d'un agglomérat pulvérulent : les particules de la poudre de départ se soudent les unes aux autres pour donner un solide mécaniquement cohésif, en général un polycristal.

Au cours du frittage, quatre phénomènes se développent parallèlement et entre souvent en concurrence :

- **Consolidation** : développement de pont (ou cols) qui soudent les particules entre elles ;
- **Densification** : réduction de la porosité, donc contractions de l'ensemble de la pièce (retrait de frittage) ;
- **Grossissement granulaire** : grossissement des particules et des grains ;
- **Réaction physico-chimique** : au sein de la poudre, puis au sein du matériau en cours de consolidation [39].

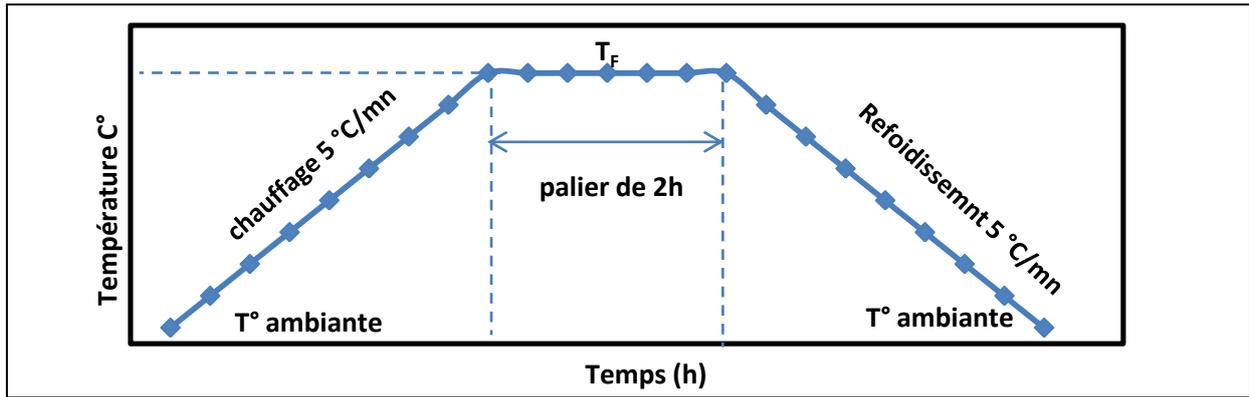


Figure II-3: Cycle thermique de frittage

### II.3.1 Polissage

A l'issue du frittage, les pastilles présentent de légères déformations. Un polissage a été nécessaire pour rendre les surfaces des échantillons aussi planes que possible et enlever toute porosité apparente et les impuretés en surface. Les surfaces des pastilles doivent être planes et parallèles pour ne pas altérer les résultats des différentes analyses.

## II.4. PRÉPARATION DES ÉLECTRODES

A l'issue du polissage, les céramiques frittées sous forme de disques sont assimilées à des condensateurs plans. Les électrodes de laque d'Argent sont déposées sur les deux surfaces planes des disques à l'aide d'un pinceau puis séchées à l'étuve à 100°C pendant 30min. Les pastilles séchées sont traitées à 500°C (un cofrittage) pour former les électrodes d'argent. La détermination de la capacité et des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) ont été faites à l'aide d'un impédance-mètre HP 4284A à des différentes fréquences.

Le cycle de cuisson des électrodes est schématisé dans la figure ci-dessous.

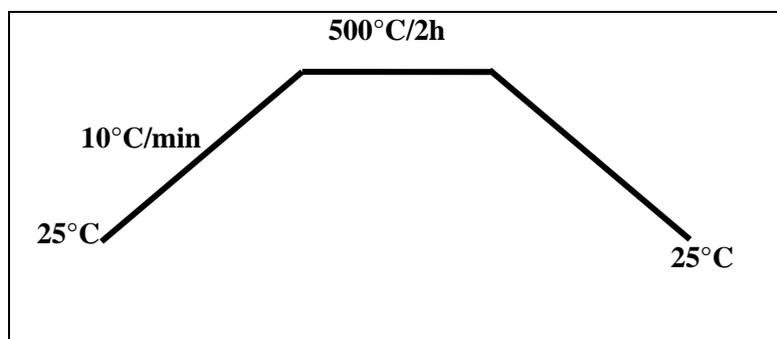


Figure II-4: Cycle de cuisson des électrodes.

## II.5. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

### II.5.1. Caractérisation structurale par diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin. Elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée et permet aussi de différencier les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit polyphasé. Cette analyse peut être appliquée sur des poudres finement broyées et sur des échantillons massifs. Le diffractomètre, à géométrie Bragg-Brentano, consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle  $\theta$ ) et du détecteur (angle  $2\theta^\circ$ ) par rapport au faisceau incident de rayons X. Le diffractomètre utilisé, dans cette étude, est de type Philips Expert.

### II.5.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'échantillon. Il permet de suivre la microstructure avec la température et d'apporter des informations sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction forte entre les électrons et la matière, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les images sur une fracture d'un échantillon permettent d'obtenir des informations générales sur son état de densification, l'organisation ou l'arrangement des grains et la porosité [30]. Le microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un *Philips XL 30 FEG*.

### II.5.3. La mesure de densité

Les densités expérimentales des pastilles frittées (des céramiques) sont mesurées par la poussée d'Archimède. L'échantillon est pesé préalablement à l'air libre ; la pesée donne  $m_s$ . Puis immergé dans l'eau et pesé une deuxième fois ; la pesée donne  $m_i$ .

La densité relative ( $d$ ), est définie par la relation ci-dessous :

$$d = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{the}}} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$\rho_{\text{exp}}$  : est la masse volumique expérimentale mesurée par la poussée d'Archimède. Elle est donnée par la relation suivante

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

$\rho_{\text{the}}$  : c'est la masse volumique théorique de l'échantillon.

Dans le cas d'un mélange binaire, la masse volumique théorique est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{w_1 + w_2}{\frac{w_1}{d_1} + \frac{w_2}{d_2}} \quad (\text{II-3})$$

$w_1$  : le pourcentage massique de la composition 1 dans le mélange ;

$w_2$  : le pourcentage massique de la composition 2 ;

$d_1$  (g/cm<sup>3</sup>): la densité de la composition 1 ;

$d_2$  (g/cm<sup>3</sup>): la densité de la composition 2.

#### II.5.4. Caractérisation diélectrique

##### ➤ Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Pour calculer la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ), nous avons mesurés la capacité de l'échantillon à l'aide d'un impédancemètre en fonction de la température (nous faisons des mesures sur des échantillons d'épaisseur 1.27 mm et 10 mm de diamètre) en balayant la gamme de température entre 25 et 450 °C. Ces mesures sont faites dans un four lié à un thermocouple qui affiche la température pour chaque valeur de capacité et de la fréquence.

## II.5.5. Caractérisation électrique

### ➤ La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe (SCI) est une technique d'analyse largement utilisée pour les mesures des propriétés électriques des matériaux à base d'oxyde. Elle permet d'étudier les phénomènes de transports de charge électriques susceptible d'apparaître dans les matériaux lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique

L'impédance  $Z$  traduit la relation qui existe entre la tension appliquée ( $U$ ) de pulsation ( $\omega$ ) aux bornes d'un circuit et l'intensité du courant ( $I$ ) le traversant.

L'impédance électrique est une grandeur complexe notée ( $Z$ ), composée

- partie réelle ( $Z'$ ) représente la résistance et
- partie imaginaire ( $Z''$ ) qui peut être soit inductive soit capacitive
- $J^2 = -1$

La spectroscopie d'impédance a été utilisée dans notre travail afin de déterminer les propriétés diélectriques et électriques de la céramique étudiée, les mesures d'impédance ont été réalisées dans la région de fréquence de 100Hz à 1MHz

Dans notre expérience, On mesure par impédance mètre les valeurs ( $R_s$ ) et ( $\tan\delta$ ) pour chaque température et à différentes fréquence, on calcule ensuite les valeurs de ( $Z'$ ) et ( $Z''$ ) à

partir des deux relations suivantes : 
$$\begin{cases} z' = R_s \\ z'' = \frac{z'}{\tan\sigma} \end{cases}$$

$R_s$  : la résistance du matériau en série.

### ➤ Conclusion

Dans ce chapitre, Une description plus au moins détaillée a été dédiée à l'élaboration des céramiques par voie solide et les différents stades de synthèse. Nous avons rappelé aussi brièvement les définitions et les principes des techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

# **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

## **Chapitre III : « Caractérisation de la poudre et de la céramique**

### **Interprétation des résultats Interprétation des résultats»**

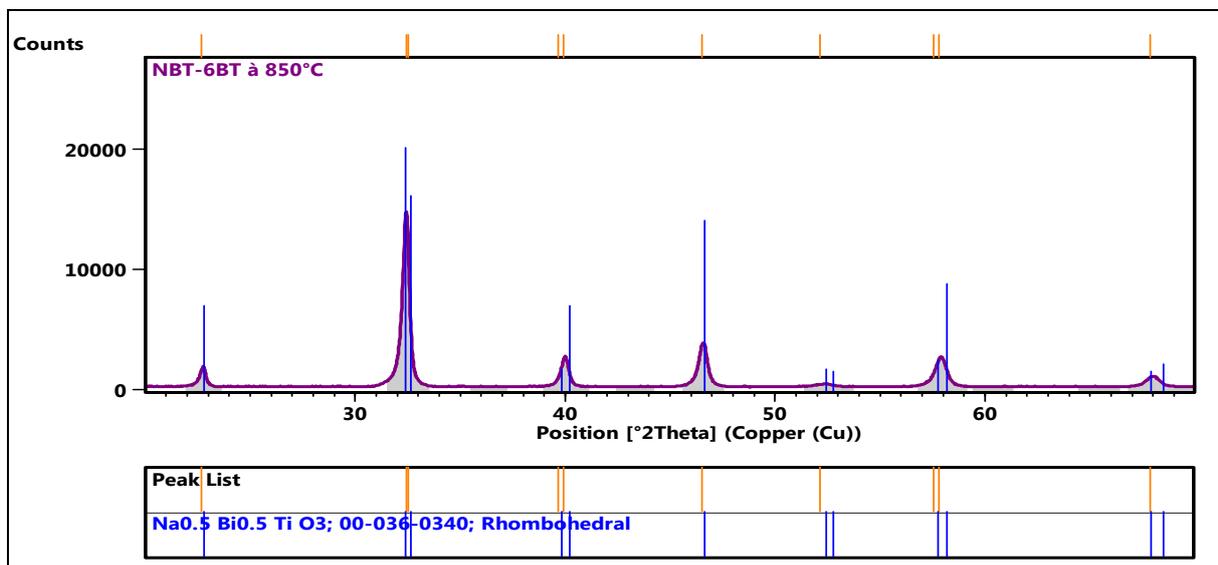
Dans de ce mémoire, nous avons été amenés à synthétiser des poudres et élaborer des céramiques à base de  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  notées (NBT-0.6BT) par voie solide en utilisant la méthode de broyage par attrition. Dans ce chapitre nous décrivons très brièvement le procédé de synthèse puis nous exposons les résultats obtenus des différentes caractérisations réalisées avec leurs interprétations.

### III.1 Caractérisation de la poudre NBT-0.6BT

Les poudres calcinées ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) et analysées aux rayons X. Le dépouillement des clichés de diffraction ont été effectués à l'aide d'un logiciel de diffraction le High'Score Plus. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures **III-1** et **III-2** ci-dessous.

#### III.1.1 Caractérisation Structurale par DRX

Le diagramme de diffraction de la poudre traitée à 850°C de la figure (**III-1**), permet d'indexer toutes les raies de cette composition sur la base de paramètres d'une maille rhomboédrique isotype de la pérovskite  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  [00-036-0340] de groupe d'espace R3c. le cliché de diffraction ne montre aucun pic caractéristique d'une phase secondaire par contre un déplacement des raies vers les faibles angles est enregistré. Ceci confirme la formation d'une solution solide de NBT-BT, dont le pic principal apparait à  $2\theta = 32,419^\circ$ , avec un élargissement des paramètres de maille. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par S. Kennour et al. [31] et M. Saidi et al. [32] sur les compositions  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{BaTiO}_3)$  synthétisées par voie sol-gel.

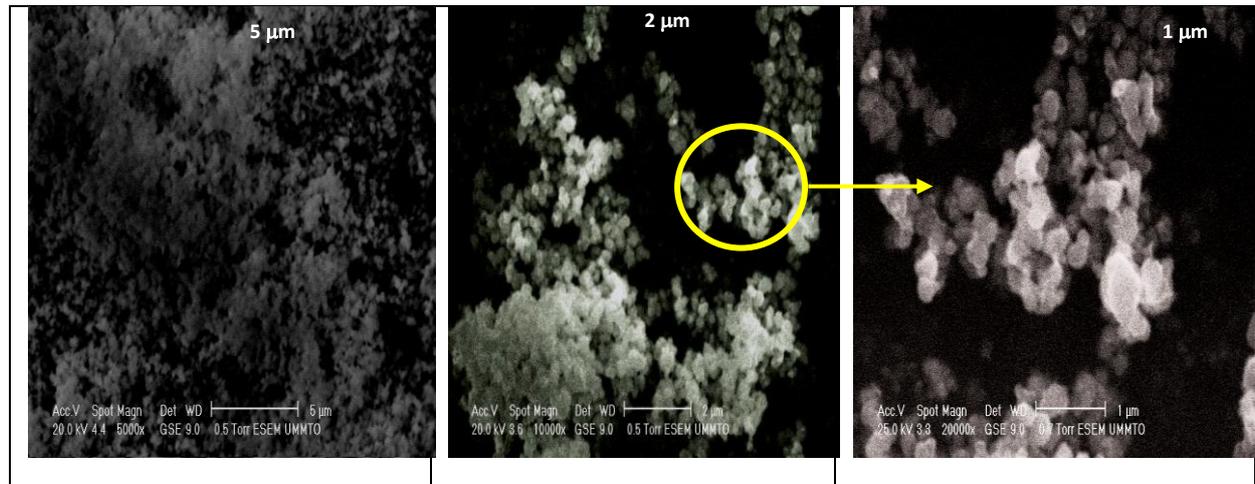


**Figure III-1** : Diagramme DRX de la poudre calcinée à 850°C

#### III.1.2 Caractérisation morphologique par MEB

Les micrographies en MEB de la figure (**III-2**) mettent en évidence une structure nanométrique des poudres synthétisées. En effet, avec un grossissement de  $5\mu\text{m}$  le cliché montre la formation d'agglomérats et d'agrégats, par contre avec un grossissement plus petit

(2 $\mu\text{m}$  et 1 $\mu\text{m}$ ), il est très facile de repérer des grains séparés de taille nanométrique. La taille moyenne des grains est inférieure à 100 nm.



**Figure III-2:** Micrographie MEB de la poudre NBT-0.6BT calcinée à 850°C

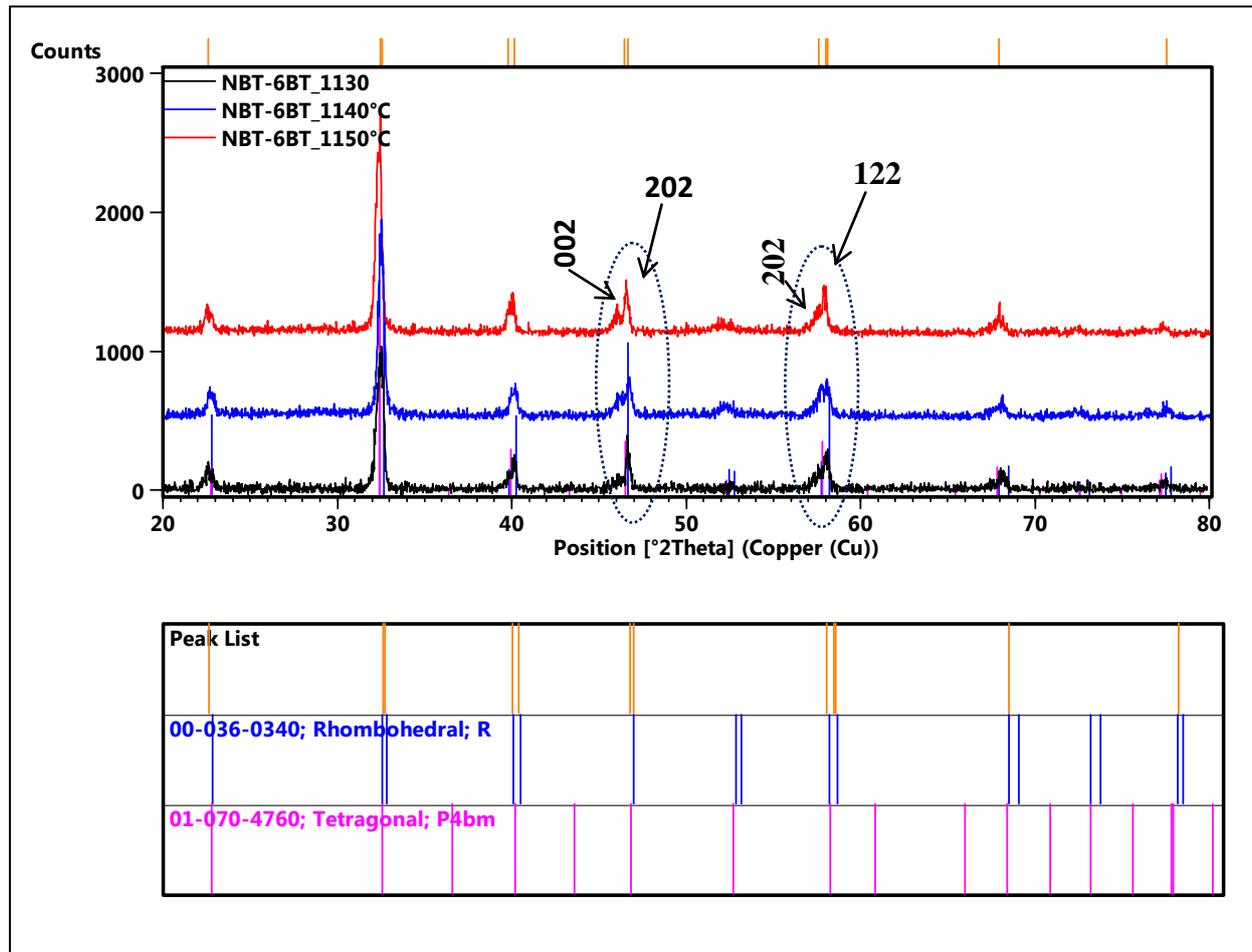
## III.2 Caractérisation des céramiques NBT-0.6BT

### III.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Les résultats de diffraction aux rayons X des échantillons frittés à 1130°C, 1140°C et 1150°C pendant deux heures, sont rassemblés dans la figure **III-3**.

Ces diagrammes montrent que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la température de frittage, ceci traduit une meilleure cristallisation de ces compositions. Comparativement au diagramme X de la poudre, ceux des céramiques frittées montrent un éclatement de certaines raies de diffraction ce qui correspond un mélange de phases rhomboédrique de groupe d'espace R [00-036-0340] et tétragonale de groupe d'espace P4mm [01-070-4760], comme le montre la séparation de pics à  $2\theta=46,5^\circ$  et à  $2\theta=57,8^\circ$  [20]. Cet éclatement est très bien visible à 1140°C et 1150°C.

Les indices de Miller de la phase rhomboédrique sont représentés horizontalement sur les pics concernés, tandis que ceux de la phase tétragonale sont représentés verticalement.



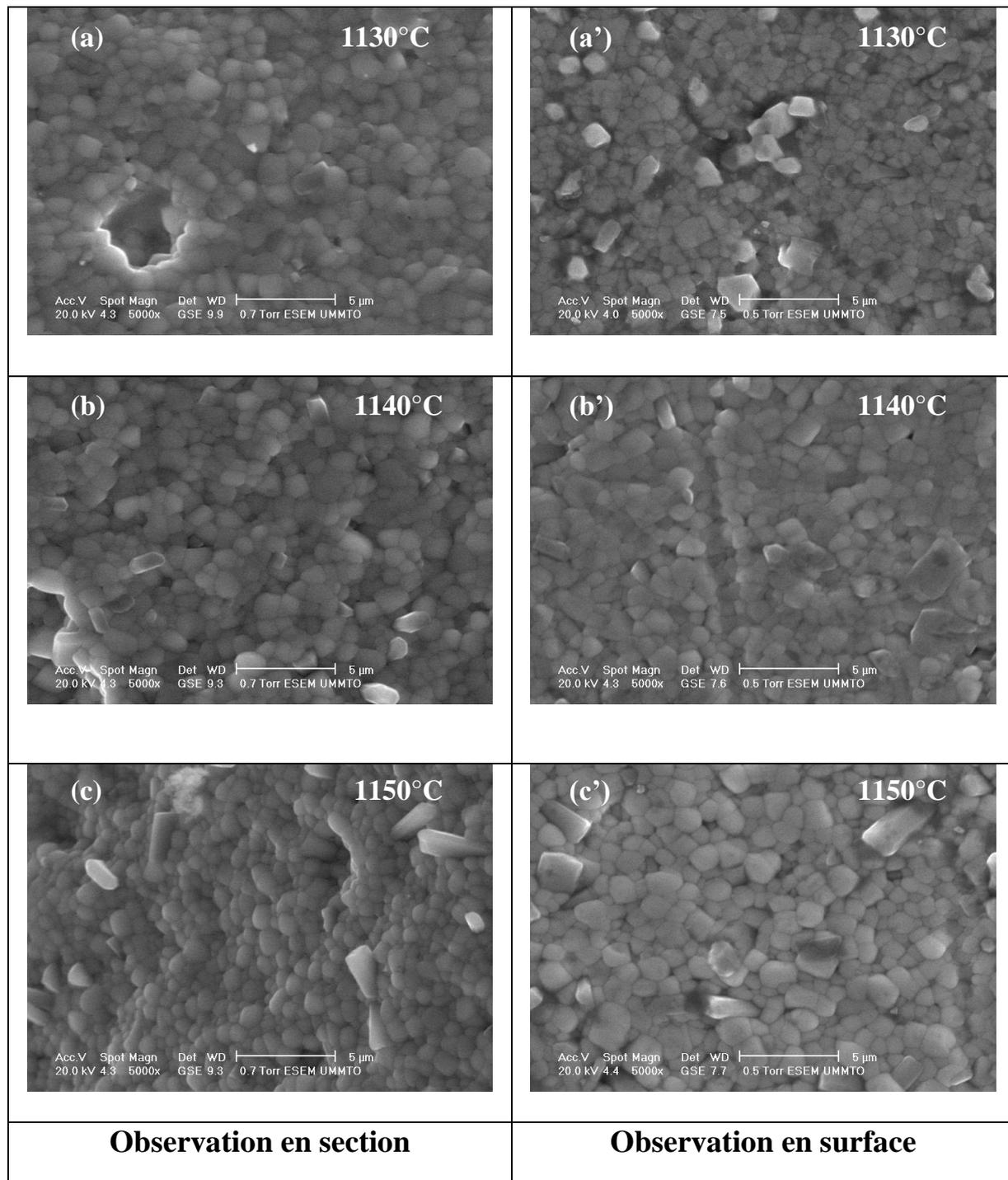
**Figure III-3: Diagrammes de diffraction X des céramiques frittées à différentes températures**

### III.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La figure **III-4** présente les micrographies en MEB des échantillons du système NBT-0.6BT frittés à différentes températures pendant 2 heures. Les observations ont été réalisées après une révélation thermique à 1100°C (choc thermique).

Les micrographies en section montrent l'absence de la porosité dans les céramiques frittées à 1150°C. La présence d'une faible porosité dans les céramiques frittées à 1130°C peut être due, soit à l'arrachement des grains lors de polissage, ou à une densification incomplète des céramiques à cette température.

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



**Figure III-4: Micrographie MEB des céramiques de système NBT-0.6BT frittées à différentes températures**

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

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

**Dans le tableau III-1 :** Taux de densification des céramiques frittées

Température de frittage (°C)	Densité expérimentale $\rho_{\text{exp}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Densité théorique $\rho_{\text{the}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de densification D(%)
1130	5.67	5.987	94
1140	5.87	5.987	97
1150	5.91	5.987	98

D'après ces résultats, on remarque que le meilleur taux de densification est obtenu pour les céramiques frittées à 1150°C ; une augmentation de 10° de température permet un gain de 4% en taux de densification.

### III.2.3 Études des propriétés diélectriques de système NBT-0.6BT

Les mesures des propriétés diélectriques ont été réalisées lors du refroidissement des échantillons de 450°C à la température ambiante à différentes fréquences (1KHz, 10KHz, 100KHz et 1MHz). Les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1130°C, 1140°C, 1150 °C dans la figure (III-5).

Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage, sauf que la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Deux pics majeurs sont observés dans toutes les courbes, ce qui indique que tous les échantillons sont soumis à deux transitions de phases.

La température de transition entre 95°C à 150°C correspond à la température de dépolarisation ( $T_d$ ), qui est due à la transition de phase ferroélectrique à anti ferroélectrique [33], La seconde transition observée à la température de Curie ( $T_m$ ) vers 300°C, correspond à la transition de phase anti-ferroélectrique à paraélectrique ou la permittivité ( $\epsilon_r$ ) atteint le maximum [33-34].

La transition de phase de ferroélectrique à anti ferroélectrique ( $T_d$ ) présente une forte dépendance de la fréquence ce qui est confirmé par la réduction de l'épaule pour les différents échantillons, il est l'indication de la stabilité des domaines ferroélectriques [35]. A cette température le matériau est totalement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique [36].

Les pics diélectriques à ( $T_m$ ) sont relativement larges, ce qui suggère que la transition de phase à  $T_m$  est une transition de phase diffuse qui est en accord avec la nature de la composition NBT-0.6BT qui est un ferroélectrique relaxeur [37]. Ce maximum d'activité diélectrique est expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale, Ce comportement est raisonnablement lié à la distribution au hasard des cations  $Na^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  et  $Bi^{3+}$  dans les sites de coordinations 12 et donc le désordre de site A [38].

L'augmentation de la fréquence, entraîne la diminution des valeurs de la permittivité et l'augmentation de la température entraîne une diminution de  $T_m$ , elle passe de 330°C à 270°C

Les pertes diélectriques sont faible entre la température ambiante et 300 °C ce qui justifie la bonne densification, au-delà de 300°C, on remarque une augmentation rapide des pertes diélectriques ce qui est bien apparait à la fréquence 1KHz est due à l'augmentation de la conductivité électrique.

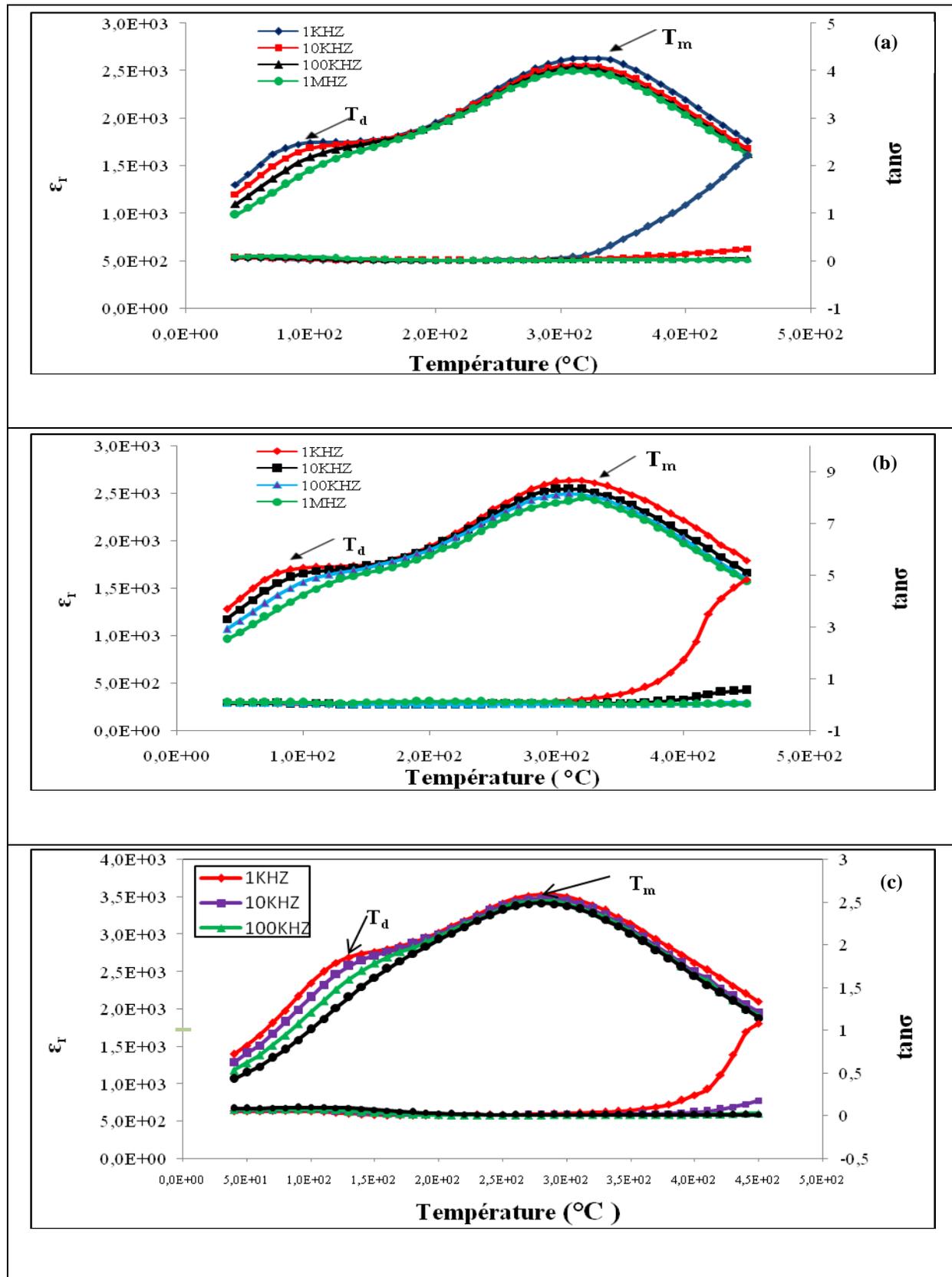
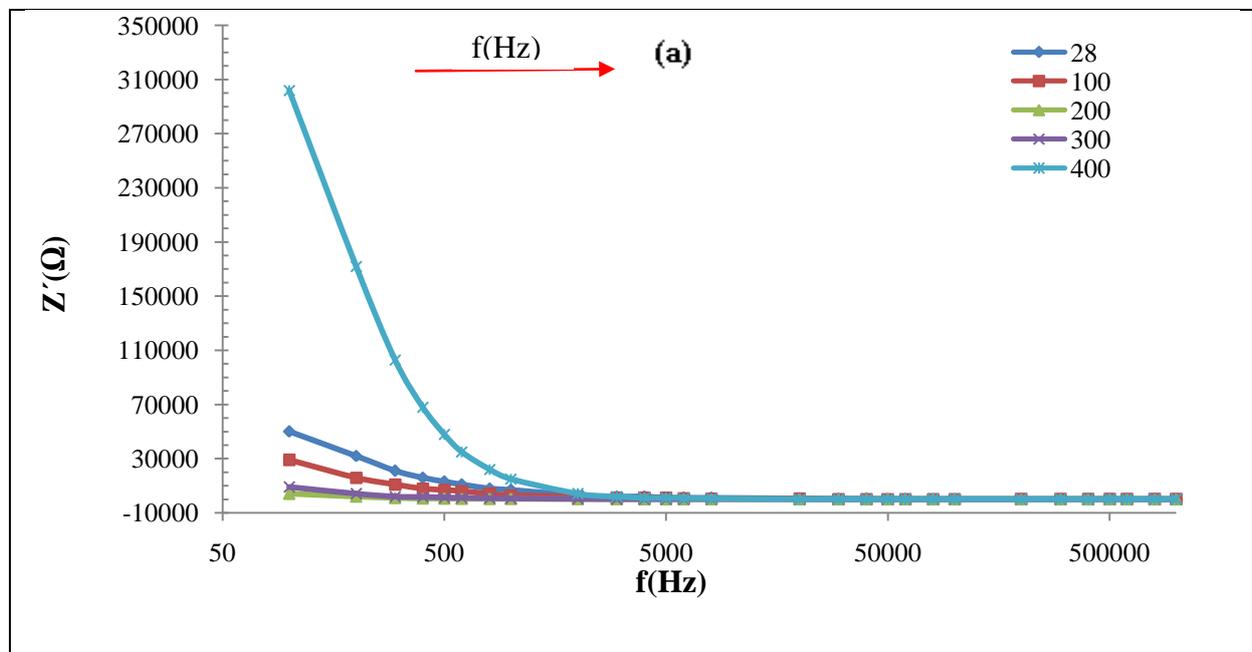


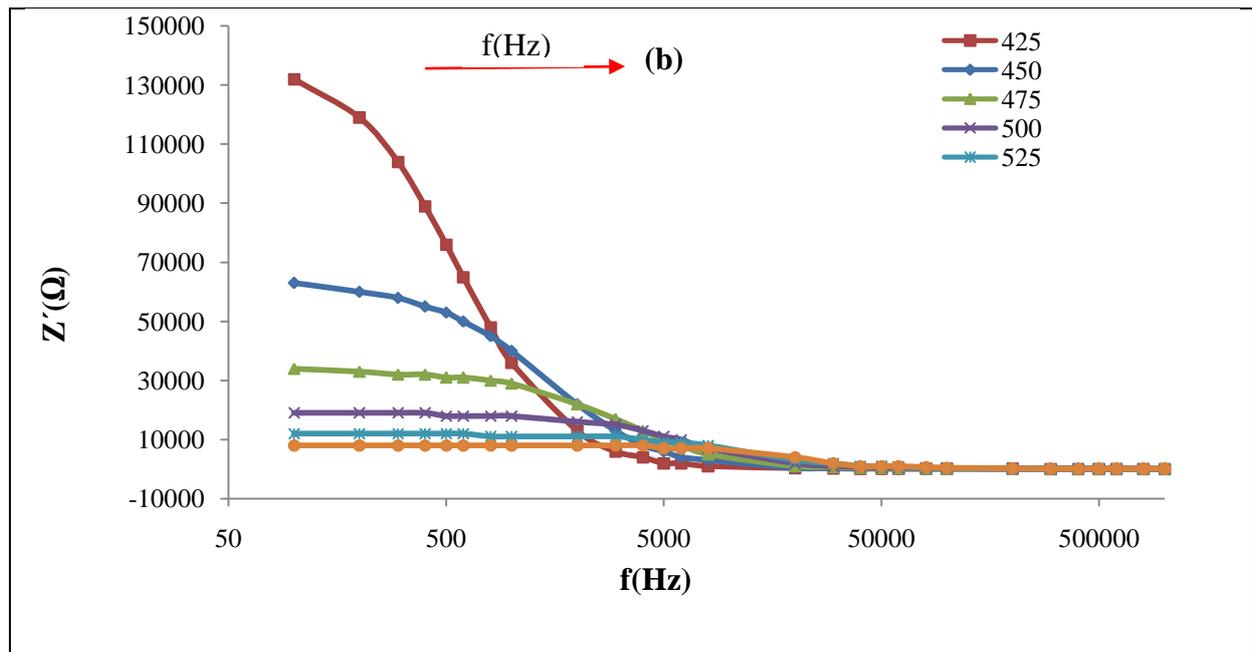
Figure III-5: Evolution des propriétés diélectriques en fonction de la température et de fréquence pour les échantillons frittés à (a) : $1130^{\circ}\text{C}$ -(b) : $1140^{\circ}\text{C}$ -(c) : $1150^{\circ}\text{C}$

### III.2.3 Etudes des propriétés électriques (mesures d'impédance)

La figure II-6 montre la variation de la partie réelle ( $Z'$ ) de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Les courbes (a) montrent une diminution de la partie réelle de l'impédance ( $Z'$ ) en fonction de la fréquence et de la température. A des basses fréquences, on a des valeurs élevées de ( $Z'$ ) donc on a une résistance élevée. A des hautes fréquences, les valeurs de ( $Z'$ ) convergent vers des valeurs constantes, ce qui explique l'augmentation de la conductivité, qui est dûe aussi à la libération des charges d'espace dans le matériau. A des basses fréquences on remarque aussi que ( $Z'$ ) diminue en fonction de la fréquence ce qui indique que le coefficient de résistance de température est négatif (NTCR) de ce matériau.

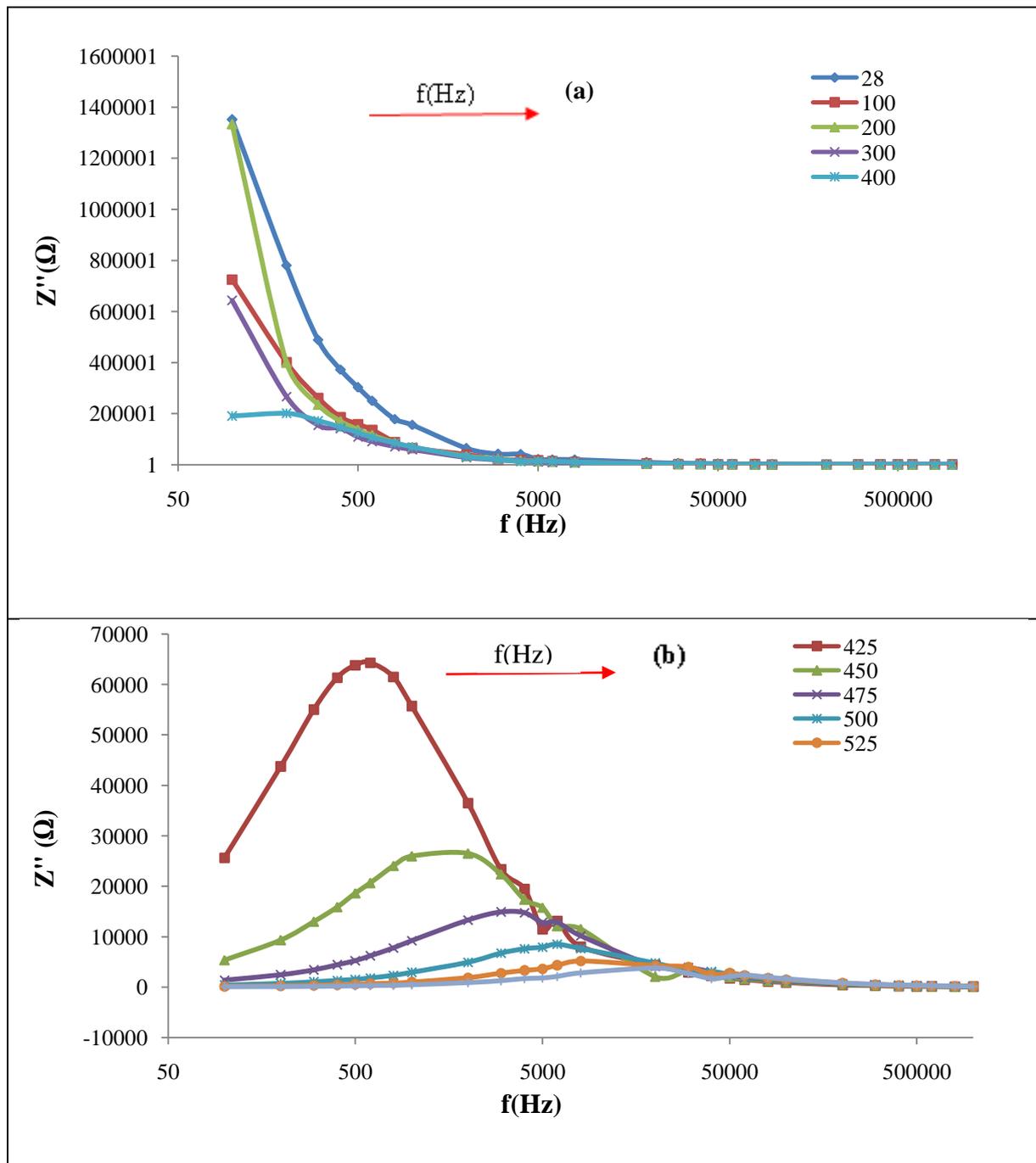




**Figure II-6 : la variation de la partie réelle  $Z'$  en fonction de la fréquence de NBT-0.6BT à  $T=1150^{\circ}\text{C}$**

La figure **III-7** présente la variation de la partie imaginaire de l'impédance ( $Z''$ ) en fonction de la fréquence à différentes températures.

Les courbes (III-b) montrent que les valeurs de l'impédance ( $Z''$ ) présentent des pics maximales qui diminuent avec l'augmentation de la température. On remarque aussi un décalage de ces pics vers des fréquences élevées avec un élargissement asymétrique en fonction d'augmentation de la température. Ce phénomène observé dû à un temps de relaxation diffuse qui dépend de la température [39]. Dans les courbes (a) les pics n'ont pas été observés à des basses températures, ce qui peut être dû à la faible dissipation du courant dans le matériau [40].



**Figure III-7: la variation de la partie imaginaire  $Z''$  en fonction de la fréquence de NBT-0.6BT à  $T=1150^{\circ}\text{C}$**

La figure **III-8** présente la variation de la partie imaginaire ( $Z''$ ) de l'impédance en fonction de la partie réelle ( $Z'$ ) à différentes températures.

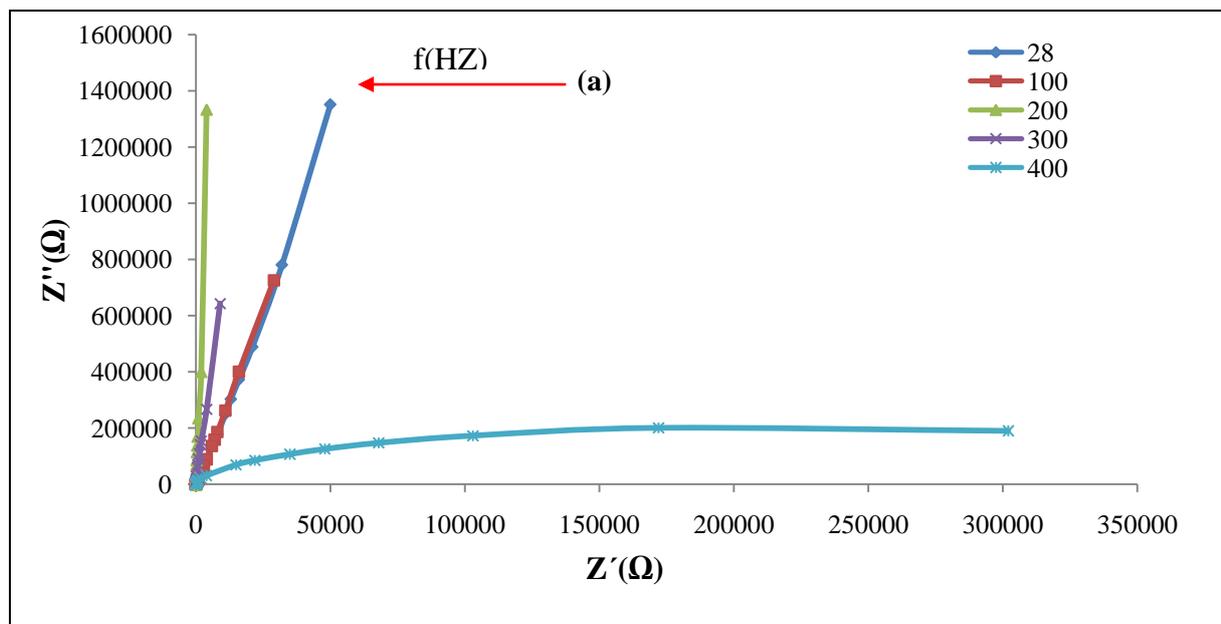
On remarque de ces courbes, que la pente des courbes diminue quand la température augmente. À partir de  $400^{\circ}\text{C}$ , on observe l'apparition des demi-cercles à hautes fréquences, ce

qui explique la contribution des grains dans les phénomènes électriques de ce matériau. Ces demi-cercles diminuent de plus en plus avec l'augmentation de la température. Cette variation s'explique par une diminution de la résistance du matériau, c'est à dire l'augmentation de la conductivité.

A partir de ces diagrammes, on peut déterminer la résistance Ohmique du matériau notée  $R_0$  pour différente température à partir de l'intersection des courbes avec l'axe réel  $Z'$ .

**Tableau III-2** : les valeurs de la résistance Ohmique à différentes température.

Température (°C)	425	450	475	500	525
Résistance (K $\Omega$ )	130	60	35	20	10



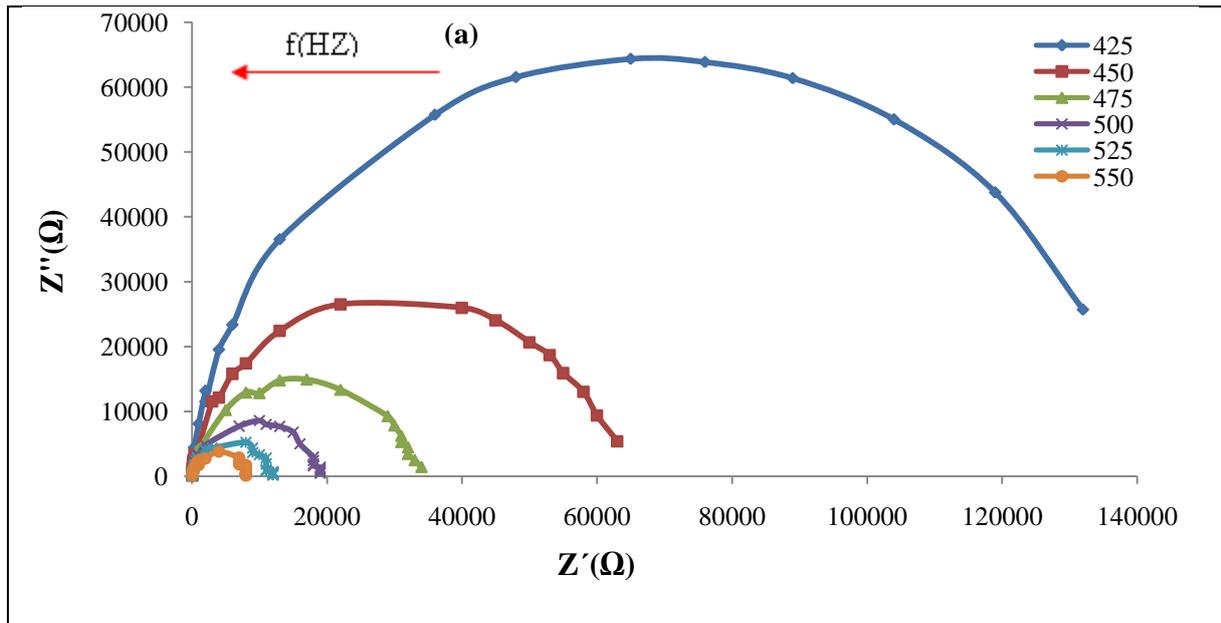


Figure III-8 : la variation de la partie imaginaire ( $Z''$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z'$ ) de NBT-0.6BT 1150°C

## **CONCLUSION GENERALE**

### **Conclusion générale**

Ce travail est consacré à l'élaboration de matériau céramique  $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$ . Notre but principal consiste à étudier l'influence de la température de frittage sur les propriétés diélectriques et électriques des céramiques obtenues.

La poudre de composition NBT-0.6BT est préparée par la voie solide à partir de différents précurseurs de départ, la poudre synthétisée est calcinée à la température 850 °C pendant 2 heures pour obtenir la structure pérovskite.

La poudre obtenue est caractérisée de point de vue structure et microstructure à l'aide de plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

- D'après les analyses aux DRX, les résultats montrent que la température de calcination 850°C correspond à la température de diffusion de BT dans la structure pérovskite de NBT, cela permet donc d'étudier une composition convenable des céramiques pour avoir de bonnes propriétés diélectriques.
- Les résultats du MEB montrent que la poudre est formée d'agglomérats de petits grains de taille inférieure à 100 nm.

Les céramiques obtenues après frittage à différentes températures (1130°C, 1140°C, 1150°C) pendant 2 heures sont caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage et par la mesure de la densité.

- Les résultats de diffraction des rayons X montrent la coexistence de deux phases tétragonale et rhomboédrique dans les céramiques frittés à 1140°C et 1150°C.
- Les observations par microscopie électronique à balayage montrent l'influence de la température de frittage sur la densité des céramiques. Les céramiques frittées à (1150°C) correspondent aux produits de meilleure qualité confirmés par la mesure de la densité par la poussée d'Archimède qui est de 98%.

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été réalisées entre 25°C et 450°C à différentes fréquence ; en effet les courbes montrent l'existence de deux anomalies :

- La première anomalie est observée au voisinage de 90°C, appelée aussi température de dépolarisation. Cette température correspond à la transition ferroélectrique à anti ferroélectrique, à cette température le matériau est totalement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique.
- La deuxième anomalie est observée au voisinage de 300°C, il correspond à la transition anti ferroélectrique à paraélectrique ; ces matériaux possèdent un bon comportement relaxeur.
  - Au voisinage de la température ambiante, les pertes diélectriques sont faible ce qui justifie la bonne densification, à haute température les pertes augmentent rapidement ce qui est due à l'augmentation de la conductivité électrique.

L'étude des propriétés électroniques de la céramique à été réalisées par la spectroscopie d'impédance. Les résultats de mesure des parties réelles et imaginaires de l'impédance montrent que :

- La variation de la partie réelle ( $Z'$ ) en fonction de la fréquence diminue avec l'augmentation de la température, à haute température les valeurs ( $Z'$ ) convergent vers les mêmes valeurs ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la conductivité.
- La variation de la partie imaginaire ( $Z''$ ) en fonction de la fréquence montre qu'aux basses températures ( $Z''$ ) diminue, Au de la de 300°C les valeurs de ( $Z''$ ) présentent des pics maximales ( $Z'' \max$ ) qui se déplacent vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température, on remarque aussi un élargissement asymétrique des pics qui augmente avec l'augmentation de la température et de la fréquence.

Les courbes de variation de la partie imaginaire  $Z''$  en fonction de la partie réelle  $Z'$  présentent une forme de demi-cercle à partir de 400°C, indiquant l'augmentation de la conductivité (diminution de la résistance).

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**Références bibliographiques**

- [1] : Jean P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz.PPUR presses polytechniques, p 499, (1999).
- [2] : [PCF90] J. Ph. Pérez, R. Carles, and R. Fleckinger. Electromagnétisme, Vide et milieux matériels. Masson, (1990).
- [3] : Pierre Quennehen. Etude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC. Electronique. Université Grenoble Alpes, (2014).
- [4] : Arnaud Parent. Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants. Physiques. Université Paris ` Sud - Paris XI, (2008).
- [5] : G.H.HAERTLING, Revla C. BUCHANAN," Céramique Materials for Electronics Reval, piezoelectrooptic ceramics," pp. 139-225, (1986).
- [6]: Jean- Philippe Manceau. Étude de phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal. Micro et nanotechnologie/Microélectronique. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, (2008).
- [7] : Teresa. Oh, M-H. Kim. Phase relation and dielectric properties in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  lead-free ceramics. Mat.Sci.Eng B, 132,239, (2006)
- [8] : B. Nogarede. Electrodynamique appliquée Bases et principes physiques de l'électrotechnique, Sciences sup, Editions DUNOD, ISBN 2 10 007314, 2005.
- [9] : Boch, Philippe .propriétés et applications des céramique. Paris, hermès science publication , P 178-180, 2001.
- [10]:C.R.Zhoua,X.Y.Liu. Effect of B-site substitution by  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{+4}$  for  $\text{Ti}^{+4}$  on microstructure and piezoelectric properties in  $(\text{Na}_{1/2} \text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics. Journal of Alloys and Compounds 466,563 (2008).
- [11]: B.V.Tilak, R.S.Y.Srinivasan. Comprehensive treative of Electrochemistry. Ed Plenum press New York (1982).
- [12] : F. KAHOUL. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP).thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra, p38, 2013.

- [13] : J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, sol-gel synthesis of oxide materials, *Acta Materialia*, Volume 46, Issue 3, 23, P 743-750, 1998.
- [14] : A. Collomb, J.J. Capponi, M. Gondrand, J.C. Joubert. Synthèse de quelques oxydes mixtes de type  $A^{6+}B_2^{3+}O_6$  en milieu hydrothermal sous très haute pression. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 23, Issues 3–4, P 315-319, 1978.
- [15] : R.E RIMAN, W. L SUCHANEK, M.M LENCKA. Hydrothermal crystallization of ceramics. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Volume 27, Issue 6, P 15-36, 2002.
- [16] : G. PONCELET, P. GRANGE and P. A. JACOBS. Preparation of catalysts III, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1983
- [17] : C. ELISSALDEL. M. MAGLIONE<sup>1</sup>. J-C NIEPCE<sup>2</sup>. Céramiques ferroélectriques nanostructures. *Verres Céramiques & Composites*, Vol. 1, N°1 (2011) 12-27
- [18]: Smolenskii, G.A, et al, New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics-Solid State*, 2(11) :p.2651-2654, 1961
- [19]: Vakhrushev, S.B, et al, Phase transition in sodium-bismuth titanate. *JETP Letters*, 35 : p134, 1982.
- [20] : Jones, G.O. and P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transition on the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ . *Acta Crystallographica*, B58 :p168-178, 2002.
- [21] : Vincent DORCET. Étude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ - $BiFeO_3$  : thèse de doctorat de l'Université de LEMOGES. 2008. p51
- [22] : V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London and New York, (1971)
- [23] : F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962).
- [24] : C. ELISSALDEL, M. MAGLIONE<sup>1</sup>, J-C NIEPCE<sup>2</sup>. Céramiques ferroélectriques nanostructures. *Verres Céramiques & Composites*, Vol. 1, N°1 (2011) 12-27
- [25] : J. Pierre et R. Pierre, *Chimie Industrielle*, (1998).
- [26] : F. Jean-Marie Haussonne, *Céramiques pour Composants Electroniques*, (1996).
- [27] : C. Benhamideche, *Thèse de Magister, Université de Constantine*, (1998).

- [28] : PUNYATOYZ MISHRA. Lead free Ceramic Polymer composites for Embedded Capacitor and piezoelectric applications, INDIA – 769008, p47-49, 2014.
- [29] : B, PHILIPPE. matériaux et processus céramique. Paris, hermès science publication, 2001, p74-75-76
- [30] : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy, Volume 324, Issue 4, February 1997, Pages 239-255
- [31] : S.kennour.Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de composition dielectriques de formulation  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ .Thèse de Magister : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [32] : M.Saidi.2012.l'effet de dopage d'éléments sur les propriétés dielectriques et piézoélectriques de la composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  synthétisé par la voie sol-gel. Thèse de Magister : Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [33] : T.Low.F.Azough.R.Freer. « Control of  $0.2\text{CaTiO}_3-0.8\text{Li}_0.5\text{Nd}_0.5\text{TiO}_3$  microwave dielectric ceramic by addition of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ »J.Electriceramic.P, 257-261,(2006)
- [34] : C.G.Xu, D.M.Lin, K.W.Kwork, «structure,electrical properties and depolarisation temperature of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramic», Solide State Sci.10. p.934-940,2008
- [35] : S.J.Zhang, T.R.Shrouf, H.Nagata, Y.Hiruma, T.Takinaka, IEEE Trans.«Ultrasonic Ferroelectric».p.910, vol (54),(2007).
- [36] : H.D.Li, C.D.Feng, W.L. «Yao Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{N}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  morphotropic-phase-boundry composition Mater.»Lett.p.1194-1198, vol (58), (2004).
- [37] : G.A.Smolenskii, A.I.Agranovskaya.Sove.phys.Tech.Phys.P, 1380, vol (3), (1958).
- [38] : Sridevi Swain, Subrat Kumar Kar, Pawan Kumar. Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric Studies of NBT-BT Ceramics near MPB. Ceramics International, Volume 41, Issue 9, Part A, Pages 10710-10717, (2015).
- [39] : K.S. Rao, D.M. Prasad, P.M. Krishnal, J.H. Lee, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 41 (2008) 229–236.

## *Références bibliographiques*

---

[40]: Enyew Amare Zereffal and Alamanda Vara Prasadarao. Effect of Zirconium Substitution on the Electrical Properties of Ferroelectric  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  Ceramics, 2(2): 130-143, (2012).

## Résumé

Le titanate de bismuth et de sodium  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes qu'il présente. C'est un excellent candidat comme matériau sans plomb. Des études antérieures ont été faites pour améliorer les propriétés de ces matériaux par la substitution d'éléments sur le site A et B et par le développement de nouvelles techniques de synthèse. L'objectif de cette étude décrit la synthèse par voie solide de composition morphotropique  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$  (NBT-0.6BT), l'information obtenue est que, la phase pérovskite pure est formée à la température  $850^\circ\text{C}$ , la caractérisation diélectrique montre que la céramique frittée  $1150^\circ\text{C}$  donne des bonnes propriétés diélectriques et ferroélectriques et la caractérisation électrique montre qu'à haute température le matériau devient conducteur.

**Mots clés :** synthèse par voie solide,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$  (NBT-0.6BT), phase pérovskite, phase morphotropique, céramique, ferroélectrique, diélectrique et électrique.

## Abstract

The sodium and bismuth titanate  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) was the subject of a lot of research due to the interesting dielectric properties which it contains. It is also an excellent leadless material. Many studies have been done in order to improve the properties of these materials by the substitution of some elements on site A and B and by the development of new techniques of synthesis. the objective of this study is to describe the solid phase synthesis of morphotropic composition  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$  (NBT-0.6BT), the results were that, the pure perovskite stage was formed at the temperature  $850^\circ\text{C}$ , the dielectric characterization shows that the ceramic sintered  $1150^\circ\text{C}$  gives good properties dielectric and ferroelectric, the electric characterization shows that at high temperature the material becomes conducting.

**Keywords :** Solide phase synthesis,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$  (NBT-0.6BT), perovskite phase, morphotropic phase, ceramic, ferroelectric, dielectric and electric.