REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI- OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Magister

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par :

M^{me} KHALFAOUI Kheloudja épouse SLIMANI

Sujet :

« Effet de CuO sur la densification et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition (Na_{0.52}K_{0.44} Li_{0.04})(Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04})O₃ »

Devant le jury d'examen composé de :

M ^r KADRI Abdelaziz ;
M ^r CHAOUCHI Ahcène ;
M ^r SAHMOUNE Amar ;
M ^r TEZKRATT Said;
M ^r ADKHIS Ahmed ;

Professeur ;U.M.M, Tizi-OuzouMaître de Conférences A ;U.M.M, Tizi-Ouzou;Professeur ;U.M.M, Tizi-Ouzou;Maître de Conférences A ;U.M.M, Tizi-Ouzou;Maître de Conférences A ;U.M.M, Tizi-Ouzou;

Président. Rapporteur. Examinateur. Examinateur. Examinateur.

Soutenu le: 13/ 10/ 2014

REMERCIEMENTS

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

Je tiens avant tout à remercier vivement Monsieur Ahcéne CHAOUCHI, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour sa disponibilité tout le long de ce travail, il a été d'un grand soutien scientifique. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je remercie profondément monsieur **A. KADRI**, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur **S. TEZKRATT**, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, de m'avoir accepté dans ce laboratoire (LCAGC). Je suis très honorée qu'il ait accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens aussi à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **A. SAHMOUNE**, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou et Monsieur **A. ADKHIS**, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Je remercie Madame **M. SAIDI**, étudiante en Doctorat pour son aide et qui m'a fait bénéficier de ces compétences. Je remercie également tous mes amis pour leur soutient.

Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement ma famille, surtout mes parents et mon mari de leurs encouragements depuis des années, je les en remercie du fond du cœur.

DEDICACES

A mes parents

A mon époux : Karim

A ma petite fille : Nesrine

A mes frères : Achour, Rezki, Mohammed et Mouloud

A mes sœurs : Ferroudja et Fatiha

A ma belle mère

A mes beaux frères : Said, Kamel et Mokrane

A mes belles sœurs : Zahia et Ouiza

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

Liste des figures

Figure I.1: Diagramme de Fresnel	7
Figure I.2: Schéma représentatif des différents types de polarisation dans u	n
matériaux1	0
Figure I.3: Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité1	1
Figure I.4: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grain	IS
monocristallins, joints de grains et pores12	2
Figure I.5: structure d'un composite, pilier de céramique noyé dans un polymère1	3
Figure I.6: Relation entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un matériau	X
piézoélectrique1	5
Figure I.7: Classes cristallines1	6
Figure I.8: Cycle d'hystérésis P= f(E)1	7
Figure I.9: Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique1	8
Figure I.10: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un cham	p
électrique1	9
Figure I.11: Déplacement des ions de BaTiO ₃ lors de la transition de phase displacive cubique -	→
tétragonal2	0
Figure I.12: Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A T>T	`c
(gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à T	<
Tc (droite) les cations se placent tous sur le même site	0
Figure I.13: Définition des directions dans un milieu piézoélectrique2	3
Figure I.14: Structure pérovskite cubique de BaTiO ₃ 2	6
Figure I.15: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO ₆ 2	7
Figure I.16: Déformations possibles de la structure pérovskite et représentation des axes d	le
polarisation dans les deux phases ferroélectriques2	8
Figure I.17: Diagramme simplifié des procédés sol-gel	2
Figure I.18: Structure de KNbO3 3	4
Figure I.19: Schéma des différentes transitions de phase dans KNbO ₃ 3	5
Figure II.1: Dispositif d'attrition4	0
Figure II.2: Cycle thermique de la calcination de la poudre4	0
Figure II.3: Organigramme de préparation de la poudre NK4	1
Figure II.4: Procédés d'élaboration des céramiques étudiées4	2
Figure II.5: Schéma du moule de la presse4	3

Liste des figures

Figure II.6: Mécanisme de transfert de matière44
Figure II.7: Les diagrammes de diffractions des rayons X des céramiques de NK frittée à 1120°C
pendant deux heures, NK2C, NK6C, et NK1C frittées à 1080°C pendant deux
heures49
Figure II.8: Micrographie en MEB des céramiques des systèmes NK, NK2C, NK6C et
NK1C50
Figure III.1: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK pure en
fonction de la température pour différentes fréquences
Figure III.2: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK2C en
fonction de la température pour différentes fréquences
Figure III.3: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK6C en
fonction de la température pour différentes fréquences
Figure III.4: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK1C en
fonction de la température pour différentes fréquences
Figure III.5: Evolution de log ($\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon}$) en fonction de log (T-T _m) pour les différentes
compositions NK, NK2C, NK6C et NK1C pour une fréquence de 1kHz62
Figure III.6: Les cycles d'hystérésis des différentes céramiques NK1C, NK2C à la température
ambiante sous 4 KV
Figure III.7: Les cycles d'hystérésis des différentes céramiques NK, NK6C à la température
ambiante sous 3 KV
Figure III.8: l'évolution de la constante piézoélectrique (d ₃₃) en fonction du taux de CuO dans les
céramiques du système NK
Figure III.9: L'évolution de coefficient de surtension mécanique (Q _m) en fonction du taux de CuO
dans les céramiques du système NK à la température ambiante
Figure III.10: L'évolution de facteur de couplage électromécanique (K _p) en fonction du taux de
CuO dans les céramiques du système NK à la température ambiante70

Liste des tableaux

Tableau I.1: les permittivités relatives de quelques matériaux
Tableau I.2: Applications des matériaux piézoélectriques14
Tableau I.3: Les équations piézoélectriques
Tableau I.4: Forme d'échantillon pour caractérisation des modes fondamentaux
Tableau I.5: Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT(les rayons
ioniques (10 ⁻⁹ m) des dopants sont donnés entre parenthèses)
Tableau II. 1: Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés
Tableau II.2: Evolution du taux de densification en fonction de la température de frittage pour les
pastilles de NK2C, NK6C et NK1C46
Tableau II.3: Evolution du taux de densification en fonction du taux de CuO dans la composition
de NK47
Tableau III.1: Les valeurs de pour les différentes compositions60
Tableau III.2: Les propriétés ferroélectriques des céramiques du système NK, NK2C, NK6C et
NK1C à la température ambiante (25°C)65
Tableau III.3: Les constantes piézoélectriques des différentes compositions
Tableau III.4: Les coefficients de surtension mécanique des différentes compositions68
Tableau III.5: Les facteurs de couplage électromécanique des différentes compositions69

Abréviation :

(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃: NKN

 $(Na_{0.52}K_{0.44}\ Li_{0.04})\ (Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04})\ O_3 + 0\%\ CuO:\ NK$

 $(Na_{0.52}K_{0.44}\ Li_{0.04})\ (Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04})\ O_3 +\ 0.2\%\ CuO:\ NK2C$

 $(Na_{0.52}K_{0.44}\ Li_{0.04})\ (Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04})\ O_3 +\ 0.6\%\ CuO:\ NK6C$

 $(Na_{0.52}K_{0.44}\ Li_{0.04})\ (Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04})\ O_3 +\ 1\%\ CuO:\ NK1C$

(%) : pourcentage en poids.

<u>SOMMAIRE</u>

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES	4
I.1. Introduction	5
I.2. Les matériaux diélectriques	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Les propriétés des matériaux diélectriques	5
I.2.2.a. La constante diélectrique	5
I.2.2.b. Les pertes diélectriques	6
I.2.2.c. Le coefficient de température	7
I.2.2.d. La résistivité ou la résistance d'isolement	7
I.2.3. Vecteur polarisation	8
I.2.4. Mécanismes de polarisation	8
I.2.4.a. Polarisation électronique	8
I.2.4.b. Polarisation ionique	8
I.2.4.c. Polarisation dipolaire ou d'orientation	9
I.2.4.d. Polarisation d'interface	9
I.3. Les matériaux piézoélectriques	10
I.3.1. Historique	10
I.3.2. Définition de la piézoélectricité	11
I.3.3. Applications des matériaux piézoélectriques	13
I.3.4. Influence des grandeurs physiques sur les piézoélectriques	14
I.3.5. Symétrie cristalline	15
I.4. Les matériaux ferroélectriques	16
I.4.1. Définition de la ferroélectricité	16
I.4.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques	
I.4.3. Transition de phase	19
I.4.4. Température de Curie T _C	21

Sommaire

I.4.5. Le vieillissement	21
I.5. Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique .	22
I.5.1. Equations piézoélectriques	22
I.5.2. Coefficients piézoélectriques	23
I.5.3. Quantification du couplage électromécanique	24
I.5.3.a. Coefficient de couplage électromécanique	24
I.5.3.b. Coefficient de surtension mécanique	25
I.6. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite	26
I.6.1. Description de la structure pérovskite	26
I.6.2. La stabilité de la structure pérovskite	27
I.6.3. Effet de la température sur la structure pérovskite	28
I.6.4. Effet de la substitution sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques	28
I.7. Les différentes méthodes de synthèses des poudres	30
I.7.1. Synthèse par voie solide	30
I.7.2. Synthèse par voie liquide	31
I.7.2.a. Le procédé sol-gel	31
I.7.2.b. La synthèse hydrothermale	33
I.7.2.c. La coprécipitation	33
I.8. Structure de base de système à étudier	34
IQ I'chiestif du travail	25
1.9. L'objectil du travali	
CHAPITRE II : SYNTHESE, ELABORATION ET CARACTERISATION	DES
CERAMIQUES	37
II. Synthèse, élaboration et caractérisation des céramiques	38
II.1. Introduction	38
II.2. Préparation des poudres par voie solide	38
II.2.1. Choix et pesée des précurseurs	38
II.2.2. Mélangeage-broyage des poudres (Broyage par attrition)	39
II.2.3. Calcination ou chamottage	40
II.2.4. Rebroyage	41
II.3. Elaboration des céramiques	42

Sommaire

III.10.2. Mesure du facteur de couplage electroniceanique Rp III.11. Conclusion. CONCLUSION GENERALE.	70 71
III.11. Conclusion	70
III 11 Conclusion	70
	.07
III 10.2 Mesure du facteur de couplage électromécanique $V_{\rm m}$.07
III 10.1 Mesure du coefficient de surtension mécanique O	.07
alectromécanique	age
III.). Liude des proprietes prezoereculiques	.00
III.0. Etude des propriétés piézoélectriques	03
III 8 Propriétés ferroélectriques	
III.7. Calcul de la constante y à partir de la loi de Curie-Weiss modifiée	. <i>55</i>
III 6 Etude des propriétés diélectriques des systèmes NK NK2C NK6C et NK1C	55
III 5.2 Mesure de la constante niézoélectrique (coefficient de charge d ₂₂)	.5 4
III 5 1 Mesure de la constante diélectrique	. 54
III 5 Mesure des constantes diélectriques et niézoélectriques	54
III.4. Méthodes de polarisation utilisée	54
III.3. Les différentes méthodes de polarisation	53
III.2. Polarisation des céramiques	.53
III.1. Introduction	53
PIEZOELECTRIQUE DES CERAMIQUES	52
<u>CHAPITRE III</u> : CARACTERISATION DIELECTRIQUE, FERROELECTRIQUE	ЕТ
II.8. Conclusion	.51
II.7.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	.50
II.7.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	47
II.7. Caractérisation physico-chimique des céramiques	47
II.6. Effet de CuO sur la densification de la composition NK	.47
II.5. Détermination de la température de frittage	.46
II.4. Densité des céramiques	44
	.44
II.3.3. Rectification (Polissage des pastilles frittées)	
II.3.2. Frittage de la poudre compactée (pastilles) II.3.3. Rectification (Polissage des pastilles frittées)	.43

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite ABO₃ présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Les qualités de ces céramiques permettent de répondre à des exigences très spécifiques, c'est-à-dire pouvant assurer les fonctions mécanique, thermique, nucléaire, optique, électromagnétique, chimique et biologique. Elles ont fait et font encore l'objet de nombreuses applications industrielles notamment dans les domaines de haute technologie tels que l'électronique, l'aéronautique, l'automobile, la biotechnologie et les télécommunications.

La majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes vise à éliminer tout composé à base de plomb. Les compositions choisies sont donc exemptes de plomb et de tout élément toxique afin de répondre aux normes de protection de l'environnement. La mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude des composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes. Parmi les composés émergeants, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$, Bi_7 Ti_4 NbO₂₁ ...), le titanate de baryum BaTiO₃, les titanates de bismuth et d'alcalin (Na/K) $Bi_{0.5}$ TiO₃ et les niobates d'alcalins (Li/Na/K)NbO₃.

Dans le cas des niobates d'alcalins, des chercheurs ont confirmé que le dopage de Li, Ta et Sb dans la structure de base (K, Na) NbO₃ est très efficace et indispensable en augmentant ses réponses diélectrique et ferroélectrique à la température ambiante aussi bien que à température de Curie.

La littérature nous a permis de constater que de nombreuses études ont été menées sur les méthodes de frittage et sur les propriétés piézoélectriques des céramiques à base de (Na, K) NbO₃. Parmi ces méthodes, celles la formation de solutions solides de types NKN-SrTiO₃ et NKN-LiTaO₃ et les ajouts de frittage : $K_4CuNb_8O_{23}$, MnO₂, et Bi₂O₃. Parmi ces voies, l'ajout de CuO a montré un grand intérêt dans l'abaissement de la température de frittage de (Na, K) NbO3 par la formation d'une phase liquide avec une amélioration de la densification.

Dans ce travail, nous avons étudié la diminution de la température de frittage de la composition piézoélectrique ($Na_{0.52}K_{0.44}Li_{0.04}$) ($Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04}$) O₃ par l'ajout de CuO. La caractérisation structurale, microstructurale, diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique des compositions frittées a été aussi réalisée.

Le présent mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre rassemble des généralités sur les matériaux diélectriques, la piézoélectricité (définition et application) et les ferroélectriques suivie d'une étude bibliographique sur les céramiques de base KNbO₃.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des poudres par voie solide, à l'élaboration et à la caractérisation structurale et microstructurale des céramiques.

Le troisième chapitre présente l'étude des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques frittées.

On terminera notre travail par une conclusion qui résume l'essentiel des résultats obtenus durant cette étude.

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1. Introduction

Ce premier chapitre regroupe des généralités sur les matériaux diélectriques, la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité. Il contient également une étude bibliographique sur les céramiques de type KNbO₃.

I.2. Les matériaux diélectriques I.2.1. Définition

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre. Ils sont classiquement assimilés à des corps isolant électrique **[1]**. Ces matériaux sont caractérisés par une résistivité (ρ) très élevée : 10^8 à 10^{16} Ω .cm.

Le diélectrique est caractérisé par son vecteur de polarisation \vec{P} défini comme le moment dipolaire par unité de volume.

I.2.2. Les propriétés des matériaux diélectriques

Quelle que soit la classe à laquelle appartient un matériau diélectrique, celui-ci est caractérisé par quatre grandeurs :

- * La constante diélectrique.
- * Les pertes diélectriques.
- * Le coefficient de température.
- * La résistivité d'isolement.

I.2.2.a. La constante diélectrique

La constante diélectrique, ε_r (permittivité relative) est intrinsèque au matériau. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence, ainsi elle est liée aux phénomènes de polarisation du dipôle électrique.

Cette permittivité est définie par rapport à celle du vide par la relation [2] :

$$\varepsilon_{\mathbf{r}} = \varepsilon/\varepsilon_0$$
 avec $\varepsilon = \mathbf{c}$. - (I-1)

Où : s est la surface des électrodes. e est l'épaisseur du diélectrique.

C est la capacité en (F).

 ε_0 est la permittivité absolue du vide : $\varepsilon_0 = 8.85$. 10⁻¹² F/m.

Matériaux	ε _r
Vide	1
Air	1.00059
Téflon	2.1
Polyéthylène	2.25
Polystyrène	2.4
Paraffine	2.1 à 2.5
Papier	3.5
Verres	4 à 12
Alumine	9
Eau	80
Caoutchouc	4
TiO ₂	150
BaTiO ₃	1500 à 4000
Huile minérale	2.2

Tableau I.1 : les permittivités relatives de quelques matériaux.

I.2.2.b. Les pertes diélectriques :

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique **[3, 4]**. Cette énergie est de la forme

$$E = V.I.cos(\phi)$$

(**I-2**)

 φ représente le déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I. Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité est égal à 90° et l'énergie dissipée est donc nulle.

La notion des pertes diélectriques peut être classiquement introduite en utilisant le diagramme de Fresnel comme illustré sur la **figure I.1**. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.





Figure I.1 : Diagramme de Fresnel

I.2.2.c. Le coefficient de température

Le coefficient de température (τ_{ϵ}) présente la variation de la permittivité en fonction de la température. Cette propriété diélectrique est définie par la relation suivante :

$$\tau_{\varepsilon} = (1/\varepsilon) \ x(\Delta \varepsilon / \Delta T) \tag{I-3}$$

Avec : $\Delta \epsilon$: variation absolue de la permittivité.

 ΔT : variation absolue de la température.

I.2.2.d. La résistivité ou la résistance d'isolement

La résistivité traduit la faculté du matériau à s'opposer au passage du courant électrique, cette grandeur présente le caractère isolant d'un diélectrique sous champ électrique statique. Dans le cas idéal, c'est-à-dire pour un diélectrique parfait, la résistivité serait infinie. Les solides diélectriques ont une résistivité généralement supérieure à $10^6 \Omega$.cm.

La résistivité dépend de la température, de la tension appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau.

Pour un échantillon d'épaisseur e (cm) et de section S (cm²), la résistivité d'isolement est donnée par la relation suivante :

 $\rho_i = R_i.S/e$

(**I-4**)

Avec : ρ_i résistivité électrique R_i la résistance

I.2.3. Vecteur polarisation

La matière est constituée d'un grand nombre de charges positives et négatives.

Dans la grande majorité des cas, la matière est neutre : à l'échelle atomique et moléculaire, les barycentres des charges positives et négatives coïncident et la matière est relativement inerte au point de vue électrique. L'application d'un champ électrique extérieur à un matériau modifie la distribution des charges électroniques et ioniques. A l'échelle de l'atome, de la molécule, de l'ion ou de la maille élémentaire, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus et se séparent de quelques dixièmes d'angström.

Le champ électrique a pour effet :

De séparer les charges positives des charges négatives, c'est- à - dire de créer des dipôles électriques appelés dipôles induits.

D'orienter les dipôles électriques existants dans les matériaux à molécules polaires : c'est l'orientation des dipôles permanents.

Cette polarisation crée elle-même un champ électrique qui se superpose à l'intérieur du matériau. Le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique appliqué.

I.2.4. Mécanismes de polarisation

Les mécanismes de polarisation se différencient essentiellement par leurs inerties. Les électrons de masse très faible devant celle des ions peuvent suivre l'excitation due au champ électrique appliqué jusqu'à des fréquences très élevées telles celles de la lumière visible. Par contre, pour les ions, l'inertie du processus d'excitation est beaucoup plus forte. On distingue quatre types de mécanismes de polarisation (**figure I.2**).

I.2.4.a. Polarisation électronique

Tous les matériaux présentent le phénomène de polarisation électronique. Sous l'effet d'un champ électrique, les nuages électroniques se déplacent par rapport aux noyaux, et une polarisation électronique P apparait.

Le mécanisme de polarisation électronique reste actif jusqu'à de très hautes fréquences, 10^{16} à 10^{17} Hertz [5].

I.2.4.b. Polarisation ionique

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

I.2.4.c. Polarisation dipolaire ou d'orientation

Ce mécanisme concerne les molécules polaires, c'est-à-dire, portant un moment dipolaire propre : dans ces molécules, le barycentre des charges électroniques ne coïncident pas avec celui des charges positives. Sous l'action du champ électrique local, les molécules ont tendance à aligner leur moment dipolaire avec le champ pour diminuer l'énergie du système.

La polarisabilité moléculaire augmente quand la température diminue, mais le processus de polarisation nécessite des sauts thermiquement activés des molécules entre leurs positions d'équilibre. Ces sauts ne peuvent plus se produire si la fréquence d'excitation est trop élevée.

I.2.4.d. Polarisation d'interface

Elle est due aux différents défauts où il peut y avoir accumulation de charges électriques : lacunes, centres d'impuretés, dislocations, interface de matériaux hétérogènes **[6]**.



Figure I.2 : Schéma représentatif des différents types de polarisation dans un matériau.

I.3. Les matériaux piézoélectriques

I.3.1. Historique

Le phénomène électrique qui résulte de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux fut observé pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Just Haut. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880, à qui l'on attribue la découverte de l'effet piézoélectrique direct **[7]**. L'effet piézoélectrique inverse fut énoncé théoriquement par Lippmann en 1881 et vérifié expérimentalement la même année par les frères Curie.

I.3.2. Définition de la piézoélectricité

Le phénomène de piézoélectricité caractérise l'aptitude de certains matériaux cristallins à se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie presser ou serré.

Il existe deux effets : l'effet piézoélectrique direct défini comme étant l'apparition des charges électriques par l'application d'une pression (**voir figure I.3**) et l'effet piézoélectrique inverse caractérisé par l'apparition d'une déformation à l'application d'un champ électrique (**voir figure I.3**).



Effet direct On applique une force, on recueille une tension



Effet inverse On applique une tension, on recueille une déformation



Parmi les différents types des matériaux piézoélectriques, on peut distinguer :

• Les céramiques :

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre

de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joins de grains), (figure I.4).



Figure I.4 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores

• Les cristaux :

Le cristal piézoélectrique le plus connu est le quartz. Il existe d'autres cristaux, tel que le niobate de lithium (LiNbO₃) et le tantalate de lithium (LiTaO₃). Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques, mais les techniques mises en jeu sont délicates et couteuses.

• Les polymères :

Les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinilydène (PVDF) présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique.

• Les composites :

Ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.



Figure I.5 : structure d'un composite, pilier de céramique noyé dans un polymere.

I.3.3. Applications des matériaux piézoélectriques

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des deux effets, effet direct et inverse. Quelques applications de ces matériaux sont données dans **le tableau I.2** en fonction de l'effet utilisé.

Applications basées sur	Applications basées sur	Applications basées sur les
l'effet direct	l'effet inverse	deux effets
Microphone	Haut-parleur	Transducteur d'ultrasons
Hydrophone	Buzzer	pour diagnostic médical (échographie)
Capteur de choc	Transducteur sonar	Détecteur de proximité ou de
Accéléromètres	Nébuliseur	présence
	1 (obuliseur	Mesure de distance ou de
Bouton poussoir	Nettoyage par ultrasons	débits
Allumage	Moteurs ultrasonores	Gyroscope
Capteur de pression ou de	Relais	Filtre fréquentiels (ondes
contraintes	Micropositionnement	volumques 57 (v)
	Wherepositioninement	Lignes à retard
	Aiustement laser	Lighes a retard
	i gustement iuser	Transformateur
	Imprimante à jet d'encre	piézoélectrique
	imprimance a jet a chere	piezoeneeurque
	Dispositifs acousto-	
	optiques	
	Pompe piézoélectrique	
	Bistouri piézoélectrique	

I.3.4. Influence des grandeurs physiques sur les piézoélectriques

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique (**figure I.6**). Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme suivant [9]:





Figure I.6 : Relation entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un

matériau piézoélectrique.

I.3.5. Symétrie cristalline

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques [1].

La symétrie macroscopique d'un cristal est caractérisée par un des 32 groupes ponctuels cristallographiques (**figure I.7**) parmi lesquels 11 possèdent un centre de symétrie : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation. Les 21 groupes restant sont non- Centro –symétriques [1], tous les cristaux appartenant à ces groupes présentent la caractéristique de la piézoélectricité sauf ceux du groupe 432, qui ne présentent pas cet effet.

Parmi ces 20 classes, 10 d'entre elles présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique extérieur, elles sont dites pyroélectrique et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

Les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent qu'est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur.



(4): 1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm.

Figure I.7 : Classes cristallines [10].

I.4. Les matériaux ferroélectriques

I.4.1. Définition de la ferroélectricité

La classe des ferroélectriques est constituée des cristaux dont la polarisation spontanée des domaines microscopiques peut être réorientée par l'application d'un champ électrique extérieur. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation de chaque domaine est orientée au hasard.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis, qui représente la courbe d'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

Sous l'influence d'un champ électrique externe, les matériaux se polarisent jusqu' à une valeur de saturation appelée polarisation spontanée P_M . La polarisation existant pour un champ électrique nul est dite polarisation rémanente P_R^+ et P_R^- .

Le champ coercitif E_C^+ ou E_C^- est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du cristal, ils correspondent aux interactions du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses (figure I.8).



Figure I.8 : Cycle d'hystérésis P= f(E).

• Remarque :

Il existe des cristaux anti ferroélectriques. Ces cristaux sont anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux. Contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement aux dipôles des mailles voisines.

L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase anti ferroélectrique – ferroélectrique (**figure I.9**).

Où E_a c'est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit.





Figure I.9 : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique.

I.4.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région appelée domaine présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Puisque la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. La frontière entre deux domaines est appelée mur des domaines. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis.

Avec l'application d'un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine des celles du champ vont croitre en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique **[8, 11]**.

Ce processus s'appelle la polarisation du matériau. Celui-ci présente alors une polarisation macroscopique, il devient anisotrope.

La **figure I.10** donne une représentation du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'un matériau ferroélectrique.



Figure I.10 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique [8].

I.4.3. Transition de phase

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans la structure cristalline, et d'une modification de l'orientation et de l'amplitude de la polarisation électrique, ce changement se produit à une température de transition appelée, température de Curie Tc, au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique.

Avec une diminution de la température, en aura le passage d'une phase non ferroélectrique à une phase ferroélectrique.

Quand un matériau est refroidi à une température inférieure à Tc, la transition de phase qui se produit peut être de type ordre – désordre et/ou de type displacive.

• Transition displacive :

Les ions ou atomes se déplacent faiblement par rapport aux distances interatomiques. La maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. Des effets thermiques importants sont observés. Lorsque le déplacement des cations et des anions se fait dans des directions opposées, ce type de transition conduit à l'apparition de propriétés polaires souvent ferroélectriques comme dans le cas de PbTiO₃ ou BaTiO₃ (**figure I.11**).



Figure I-11 : Déplacement des ions de BaTiO₃ lors de la transition de phase displacive cubique \rightarrow tétragonal

• Transition ordre désordre :

Il existe des dipôles désordonnés dans la phase para électrique. Chaque maille possède un moment dipolaire changeant de sens suivant la position occupée par l'ion positif par rapport à l'ion négatif (positions équiprobables). Ces deux positions sont équiprobables. En phase ferroélectrique, la probabilité d'occupation de chaque site est différente. La polarisation est alors proportionnelle à la différence de probabilité d'occupation des deux sites, probabilité qui décroît quand la température augmente et qui s'annule quand le désordre total s'installe (**figure I.12**) [12].



Figure I-12 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A T>Tc (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à T < Tc (droite) les cations se placent tous sur le même site

I.4.4. Température de Curie T_C

La température de Curie Tc c'est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparait. Au-delà de température de Curie le matériau ferroélectrique devient para électrique.

Ce phénomène se traduit par un pic sur la courbe de la permittivité diélectrique relative ε_r en fonction de la température T (la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale).

Au delà de la température de curie, la dépendance thermique de la permittivité diélectrique est souvent assez bien décrite par la loi de curie – Weiss :

$$= _{0}+c/(T-T_{0}) \text{ pour } T > T_{0}$$
 (I-5)

En général, pour T>T₀ et T \neq T₀, le terme $\varepsilon_0 \ll c/(T-T_0)$, la loi de curie – Weiss s'écrit alors :

 $\varepsilon_r = c/(T - T_0) \text{ pour } T > T_0$

 $\begin{array}{l} T: \text{température absolue (K)} \\ T_0: \text{température de Curie- Weiss (K)} \\ C: \text{constante de Curie} \end{array}$

• Remarque :

Certains ferroélectriques montrent un comportement particulier lors de la transition ferroélectrique – para électrique. Ces matériaux sont appelés relaxeurs. Les courbes présentant la permittivité en fonction de la température présentent un maximum plus au moins élargi et se décalent vers les hautes températures avec les fréquences croissantes. Elles ne suivent pas la loi de Curie –Weiss.

La variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température est donnée par cette loi :

 $---=\frac{()}{2}$. < <2 (I-6)

Avec : ε_m : constante diélectrique maximale.

 T_m : la température pour laquelle la constante diélectrique est maximale. c: constante.

I.4.5. Le vieillissement

Le vieillissement est défini comme étant le changement des propriétés du matériau avec le temps et il peut être provoqué par des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées. On exprime généralement, dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété physique X au cours du temps t de la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln (t / t_0)$$
 (I-7)

 \mathbf{t}_{0} : le point de départ de la mesure de X.

La constante A : donne la vitesse de vieillissement, qui peut être positive ou négative.

I.5. Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique

I.5.1. Equations piézoélectriques

Les équations piézoélectriques relient une variable mécanique (déformation S ou contrainte T) et une variable électrique (induction électrique D ou champ électrique E) pour obtenir un système linéaire de 8 équations tensorielles [13] (tableau I.3).

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$\mathbf{D} = \mathbf{dT} + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{T}} \mathbf{E}$	$\mathbf{S} = \mathbf{s}^{\mathrm{E}} \mathbf{T} + \mathbf{d}^{\mathrm{t}} \mathbf{E}$
D, T	$E = \beta^T D - gT$	$S = s^{D} T + g^{t} D$
E, S	$D = e^{S} E + eS$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = \beta^{S} D - hS$	$T = c^{D} S - h^{t} D$

[]^t est la transposée de la matrice []. ()^X indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul.

$T (N/m^2)$	Contrainte mécanique
S(m/m)	Déformation relative

S	(m/m)) Déformation relat	ive

E(V/m)	Champ électrique
$D(C/m^2)$	Déplacement électrique ou induction
s (m ² /N)	Compliance ou susceptibilité élastique
$c (N/m^2)$	Raideur ou constante élastique
ε (F/m)	Permittivité électrique
β (m/F)	Constante d'imperméabilité diélectrique
d (C/N ou m/V)	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul.
e (C/m ² ou N/V.m)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul.
g (V.m/N ou m ² /C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nul.

h (V/m ou N/C)

Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante nul.

I.5.2. Coefficients piézoélectriques

Puisque les matériaux piézoélectriques sont anisotropes, leurs propriétés sont représentées par des tenseurs.

On a quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

 $\begin{aligned} \mathbf{d}_{mi} &= \boldsymbol{\epsilon}^{T}{}_{nm} \ \mathbf{g}_{ni} = \mathbf{e}_{mj} \ \mathbf{s}^{E}{}_{ji} \\ \mathbf{g}_{mi} &= \boldsymbol{\beta}^{T}{}_{nm} \ \mathbf{d}_{ni} = \mathbf{h}_{mj} \ \mathbf{s}^{D}{}_{ji} \\ \mathbf{e}_{mi} &= \boldsymbol{\epsilon}^{S}{}_{nm} \ \mathbf{h}_{ni} = \mathbf{d}_{mj} \ \mathbf{c}^{E}{}_{ji} \\ \mathbf{h}_{mi} &= \boldsymbol{\beta}^{T}{}_{nm} \ \mathbf{e}_{ni} = \mathbf{g}_{mj} \ \mathbf{c}^{D}{}_{ji} \end{aligned}$ avec m, n = 1 à 3 et i, j = 1 à 6

Des considérations de symétrie du milieu cristallin permettent de réduire le nombre de coefficients. Ainsi pour une céramique polarisée suivant l'axe 3, la matrice des coefficients piézoélectriques d s'écrit :

Comme l'indique la **figure I.13**, les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux directions normales aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5, 6 aux directions tangentielles à ces mêmes plans.



Figure I.13 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique.

I.5.3. Quantification du couplage électromécanique

A chacune des fréquences de résonance d'un matériau piézoélectrique est associé un mode de vibration qui dépend de ses dimensions, de la direction du champ d'excitation [°] et du vecteur de polarisation [°]. Les principaux modes sont présentés dans le **tableau I.4**.

I.5.3.a. Coefficient de couplage électromécanique

Le couplage électromécanique c'est l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique (ou inversement). Il est caractérisé par un coefficient de couplage **[14]**.

La définition du coefficient de couplage est donnée par :

$$\mathbf{k} = \mathbf{U}_{\mathbf{m}} / \left(\mathbf{U}_{\mathbf{E}} \times \mathbf{U}_{\mathbf{D}}\right)^{1/2} \tag{I-8}$$

Avec : U_E : énergie élastique

U_D: énergie diélectrique

 U_m : énergie d'interaction, ou mutuelle, élasto-diélectrique

Ce coefficient de couplage est obtenu à partir d'une étude thermique du système, considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques. Ainsi, on peut quantitativement écrire :

k^2 = énergie transformée/énergie fournie

(**I-9**)

L'expression du coefficient de couplage dépend de la forme de la céramique et de son mode de vibration. Le **tableau I.4** regroupe les principaux coefficients de couplage, selon la forme et le mode de vibration.

Piezoelectric Modes Of Vibration								
Vibration Mode	Dimensions		Constants To Be Calculated					
Mode	L - Length W - Width T - Thicki	ness D-Diameter	Piezoelectric	Mechanical				
Transverse Length Mode		Th, W < L/5	$k_{31}, d_{31}, g_{31}, e_{33}^T$	$s_{11}^{D}, s_{11}^{E}, Q_{31}$				
Radial Mode		D > 10Th	$k_{\rm p}, \varepsilon_{33}{}^{s}, \varepsilon_{33}{}^{T}$	$\sigma^{F}, s_{12}{}^{F}, Q_{p}$				
Thickness Extension Mode		D > 10Th	$k_{t}, e_{33}{}^{S}$	$c_{33}^{\ \ \ \ }, c_{33}^{\ \ \ \ \ \ }, s_{13}^{\ \ \ \ \ \ }, Q_{\mathrm{T}}$				
Longitudinal Length Mode		D < L/2.5	k ₃₃ , d ₃₃ , g ₃₃ , e ₃₃ ^T	s ₃₃ ^D , s ₃₃ ^E , Q ₃₃				
Thickness Shear Mode		L > 3.5(Th,W)	$k_{15}, d_{15}, g_{15}, \varepsilon_{11}{}^{T}, \varepsilon_{11}{}^{S}$	$c_{55}^{D}, s_{55}^{D}, s_{55}^{E}, Q_{15}$				
Polarisation direction Direction of displacement, —								

I.5.3.b. Coefficient de surtension mécanique

Le coefficient de surtension mécanique appelé aussi facteur de qualité mécanique mesure les pertes mécaniques dans la céramique. Il est défini par :
$\mathbf{Q} = \mathbf{2}.$ $\cdot \frac{\acute{\mathbf{e}} \qquad \acute{\mathbf{e}} \qquad \acute{\mathbf{e}}}{\acute{\mathbf{e}} \qquad \acute{\mathbf{e}}}$

I.6. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite

Le nom pérovskite est employé pour les matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle du BaTiO₃.

I.6.1. Description de la structure pérovskite

La structure pérovskite peut être représentée par une maille cubique de formule ABO₃, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille est occupé par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B **[15,16]**. La **figure I.14** est une représentation de la maille pérovskite cubique de BaTiO₃.

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel BO_6 [17] (figure I.15).



Figure I.14 : Structure pérovskite cubique de BaTiO₃.





Figure I.15 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO₆.

On a deux types de structures pérovskites : -Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : BaTiO₃, KNbO₃, PbTiO₃ - Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO₃ (BNT), PbMg _{1/3} Nb _{1/3} O ₃ (PMN).

I.6.2. La stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres. Le premier est le facteur de tolérance t, appelé facteur de Goldschmidt **[18]**, défini par :

$$\mathbf{t} = \frac{1}{(\mathbf{x})^{-}(\mathbf{x})^{-}}$$
(I-10)

où **R**_A, **R**_B et **R**_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O.

La structure pérovskite est stable que si le facteur t est compris entre 0.8 et 1.05 et elle est d'autant plus stable que t est proche de 1.

Pour t = 1 : tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

Pour t > 1: l'ion B peut se déplacer dans la maille.

Pour t < 1 : l'ion A peut être mobile dans le réseau.

Le deuxième critère de stabilité de la pérovskite est l'ionicité de la liaison anion-cation. La quantité des liaisons ioniques est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions **[19]**. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2$$
 (I-11)

X_{A-O} et X_{B-O} sont réspectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

I.6.3. Effet de la température sur la structure pérovskite

Les différents systèmes de la maille pérovskite sont obtenus par l'étirement du cube, soit en appliquant un champ électrique élevé **[20]** ou en augmentant la température **[8]**.

La déformation de la maille se fait suivant divers axes :

Pour les systèmes quadratiques, la polarisation s'effectue suivant les 6 directions équivalentes [100] de la maille cubique, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les six faces.
Pour le système rhomboédrique, 8 directions de polarisation sont possibles. Elles correspondent aux axes [111] de la maille cubique, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les grandes diagonales [20, 21, 22].

Les angles formés entre les domaines ferroélectriques sont de :

- 90° et 180° pour la phase quadratique.
- 71°, 109° et 180° pour la phase rhomboédrique.

Les distorsions de la maille et les directions de polarisation sont donnés par la figure I.16 [21, 22].



Figure I.16 : Déformations possibles de la structure pérovskite et représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques.

I.6.4. Effet de la substitution sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques

En pratique, on n'utilise jamais PZT pur, il est généralement modifié par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer en site A de la pérovskite ou un couple de cation en site B. Selon la nature de ces cations, ces substitutions modifient le comportement, les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides obtenues (**tableau I.5**). Suivant leur rayon atomique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [**13**, **23**] :

a. Les dopants isovalents

Ce sont les dopants qui ont une valence égale à celle de l'ion substitué, par exemple de Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en site A et Ce^{4+} en site B de la pérovskite. Ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante.

b. Les dopants accepteurs

Ce sont les dopants qui ont une valence inférieure à celle de l'ion substitué, par exemple, on peut citer K^+ et Na^+ en site A et $Fe^{2+/3+}$ et $Ni^{2+/3+}$ en site B. Généralement, les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du matériau et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent également une augmentation :

- du facteur de qualité mécanique,
- du champ coercitif,
- de la conductivité

et une diminution :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,
- de la taille des grains de la céramique.

Les matériaux dopés avec des accepteurs sont dits **durs** car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte

c. Les dopants donneurs

Ce sont les dopants qui ont une valence supérieure à celle de l'ion substitué, comme La^{3+} en site A ou Nb⁵⁺ et W⁶⁺ en site B. Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,
- de la compliance élastique.

On observe également une diminution :

- du facteur de qualité mécanique,
- du champ coercitif,
- de la conductivité,
- du point de Curie.

Les matériaux dopés avec des donneurs ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Ils sont dits **doux** car ils sont facilement dépolarisables et ils entraînent des effets opposés à ceux induits par les dopants accepteurs.

Tableau I.5 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT(les rayons ioniques (10⁻⁹m) des dopants sont donnés entre parenthèses) [24].

Dopant	Principaux effets
Dopant isovalent Ba ²⁺ (0.134), Sr ²⁺ (0.112) à la place de Pb ²⁺ (0.132) Sn ⁴⁺ (0.071) à la place de Zr ⁴⁺ (0.068) ou Ti ⁴⁺ (0.079)	 1- Diminution du point de Curie 2- Augmentation de la permittivité
Dopant accepteur K^{+} (0.133) ou Na ⁺ (0.094) à la place de Pb ²⁺ (0.132) Fe ³⁺ (0.067), Al ³⁺ (0.057), Sc ³⁺ (0.083), In ³⁺ (0.092) ou Cr ³⁺ (0.064) à la place de Zr ⁴⁺ (0.068) ou Ti ⁴⁺ (0.079)	 1- Diminution de la permittivité 2- Diminution de tan δ 3- Diminution de K_p 4- Augmentation de Qm
Dopant donneur La ³⁺ (0.122), Nd ³⁺ (0.115), Sb ³⁺ (0.09), Bi ³⁺ (0.114) ou Th ⁴⁺ (0.110) à la place de Pb ²⁺ (0.132) Nb ⁵⁺ (0.069), Ta ⁵⁺ (0.068), Sb ⁵⁺ (0.063) ou W ⁶⁺ (0.065) à la place de Zr ⁴⁺ (0.068) ou Ti ⁴⁺ (0.079)	 Augmentation de la permittivité Augmentation de K_p Diminution de Qm Augmentation de la résistivité (× 10³)

I.7. Les différentes méthodes de synthèses des poudres

Il existe différentes techniques de préparation des poudres qui peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par voie solide.

- La synthèse par voie liquide.

I.7.1. Synthèse par voie solide

Ce procédé est facile à mettre en œuvre, peu couteux et plus souvent utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire.

La synthèse par voie solide s'effectue en trois étapes :

a. Mélange :

Cette étape permet l'homogénéisation des précurseurs utilisés, s'effectue en milieu humide (eau, alcool,..) ou à sec dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur.

b.Calcination :

La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, c'est un traitement thermique. Dans cette étape, les poudres vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide pour avoir la phase souhaitée.

c. Broyage :

Les grains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyés pour obtenir une poudre la plus fine possible.

• Les inconvénients de synthèse par voie solide [25,26]

-La calcination à haute température des produits de départ favorise le départ des espèces volatiles.
- Les températures de frittage et celles de calcination sont plus élevées que celles de la méthode par voie liquide.

- La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.

I.7.2. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention des poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille.

Les principaux procédés de synthèse sont rappelés ci-dessous :

I.7.2.a. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de la synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène [27].

Un sol est définit comme étant une dispersion stable de particules organométalliques dans un solvant **[28].** Afin que les particules solides plus denses restent dispersées dans le liquide, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation **[29].**

L'hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Ce gel est ensuite séché pour former le xérogel. Ce dernier est calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité (fines, homogènes, ..).

La cohésion du gel est due à des liaisons entre les particules de nature chimique ou physique. Ces deux types de liaisons mettent en évidence deux types de gels.

- Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou physique.

- Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique ou chimique.

* Les gels polymériques ou chimique :

Ils sont en général obtenus par gélification d'un sol à partir d'alcoxydes métalliques qui peuvent être partiellement hydrolysés et polymérisés. La cohésion est due à des liaisons chimiques en formant une macromolécule en équilibre avec un sol.

* Les gels colloïdaux ou physique :

Ils sont obtenus par déstabilisation de PH du sol. Ils sont le plus souvent de nature cristalline. Ces gels dérivent directement du sol dont les molécules (particules) sont liées par des forces électrostatiques de Van Der Waals. Les deux voies suivies pour arriver aux gels sont données dans la **figure I.17 [30].**



Figure I.17 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel [30].

• Les avantages du procédé sol-gel [31]:

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Facile à mettre en œuvre et réaliser les équipements nécessaires pour la synthèse.

• Les inconvénients du procédé sol-gel :

Malgré ces avantages, la technique sol-gel a les inconvénients suivants :

- Les groupements hydroxyles et les carbonates restants après traitement thermique.
- Le procédé sol-gel est long à mettre en œuvre. La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours (même des mois).
- Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique, (c'est-à-dire lors du séchage). La technique n'est pas recommandée dans l'industrie [32].

I.7.2.b. La synthèse hydrothermale [33,34]

Cette méthode est utilisée depuis trente ans environ dans le but d'élaboration des matériaux très divers et pour la réalisation des dépôts.

Le principe de cette technique consiste à introduire les précurseurs solides tels que les oxydes ou les hydroxydes et un solvant dans une autoclave. Ce mélange est chauffé à une température comprise entre 100 et 350°C et à la pression interne 150 bars, donc cette synthèse est caractérisée par un traitement thermique sous pression, sans calcination et sans broyage.

• Les avantages de la synthèse hydrothermale :

- Température de synthèse faible.
- Taux de dépôt relativement élevé.
- Utilisation de matières premières relativement peu couteuses.

I.7.2.c. La coprécipitation

C'est la technique par voie liquide la plus utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes **[35]**. Le principe de cette technique est de préparer une solution homogène des différentes espèces et à provoquer leur précipitation par effet d'ions communs. Les réactifs sont sous forme d'acétates ou de chlorures et d'oxydes. La solution obtenue est filtrée, le précipité final est composé d'hydroxydes et d'oxalates et/ou de dioxalates **[36, 37, 38]**.

Le précipité obtenu est séché, broyé dans l'alcool, puis subit un traitement thermique à haute température.

I.8. Structure de base de système étudié

A haute température, le composé $KNbO_3$ a une structure cubique de type perovskite ABO_3 . Les ions K^+ occupent les sommets du cube, les ions de niobium le centre de la maille et les ions oxygène les centres des faces.Le groupe d'espace de cette structure est - - (figure I.18).



Figure I.18 : Structure de KNbO₃

Les composés de structure pérovskite KNbO₃ présentent une succession de transitions de phases en fonction de la température.

En abaissant la température, on observe l'apparition successive de trois phases tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique (figure I.19) [39, 40].

Dans chacune des trois phases stabilisées, l'atome Nb se déplace dans une direction donnée : [001] dans la phase tétragonale, [101] dans la phase orthorhombique et [111] dans la phase rhomboédrique. Les déplacements des atomes d'oxygène sont négligés.



Figure I.19 : Schéma des différentes transitions de phase dans KNbO₃

I.9. L'objectif du travail

Dans notre travail nous nous sommes orientés à la composition à base de $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) qui possède des bonne propriétés piézoélectrique et une température de curie relativement élevée. En particulier, les résultats portés sur NKN substitué par les éléments (Li, Ta, Sb) ont montré une meilleure amélioration du point de vu : diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique, cette composition peut être un matériau typique pour remplacer des céramiques du piézoélectrique à base de plomb **[41, 42]**. En revanche, l'élaboration de ces céramiques présente des inconvénients tels qu'une grande hygroscopicité des carbonates utilisées comme précurseurs de synthèse et l'évaporation des éléments K et Na (à haute température, pendant le processus de frittage), qui conduit à la difficulté d'obtention des céramiques densifiées et donc une dégradation des propriétés finales **[43, 44]**.

Pour cela, plusieurs études ont été portées dans la bibliographie pour améliorer le frittage et les propriétés piézoélectriques des céramiques à base de (Na,K)NbO₃.

Parmi ces études, les auteurs ont réalisés : la formation de solutions solides de types NKN-SrTiO₃ et NKN-LiTaO₃ et les ajouts de frittage : $K_4CuNb_8O_{23}$, MnO₂, et Bi₂O₃ [**45**, **46**]. Parmi ces voies, l'ajout de CuO a montré un grand intérêt dans l'abaissement de la température de frittage de NKN par la formation d'une phase liquide avec une amélioration de la densification [**47**].

Dans ce travail, nous avons étudié la diminution de la température de frittage de la composition piézoélectrique (Na_{0.52} K_{0.44}) (Nb_{0.9} Sb_{0.06}) O₃-0.04LiTaO₃ par l'ajout de CuO. La caractérisation structurale, microstructurale, diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique des compositions frittées a été aussi réalisée.



CHAPITRE II : SYNTHESE, ELABORATION ET CARACTERISATION DES CERAMIQUES

II. Synthèse, élaboration et caractérisation des céramiques

II.1. Introduction

Ce deuxième chapitre décrit dans un premier temps les procédures de synthèse de la poudre de composition ($Na_{0.52}K_{0.44}Li_{0.04}$) ($Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04}$) O₃ (NK). Il présente ensuite, les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des céramiques de composition NK, NK2C, NK6C et NK1C, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de ces céramiques par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. Préparation des poudres par voie solide

La méthode utilisée pour la préparation de cette composition est la voie solide, elle consiste à faire réagir, à l'état solide des réactifs sous formes de carbonates et d'oxydes.

II.2.1. Choix et pesée des précurseurs

Les produits de départ qui sont utilisés pour la synthèse de NK sont : Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 et Ta_2O_5 , ces produits commerciaux dont la pureté et l'état physique sont donnés dans le **tableau II.1**.

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Etat physique
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	99.8	105.98	Solide
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	99	138.2	Solide
Carbonate de lithium	Li ₂ CO ₃	98	73.88	Solide
Penta-oxyde de niobium	Nb ₂ O ₅	99.5	265.81	Solide
Trioxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	99.5	291.6	Solide
Penta-oxyde de tantale	Ta ₂ O ₅	99.99	441.89	Solide

Гаbleau II. 1 :	: Caractéristiques	physico-chimiques	des réactifs utilisés.
-----------------	--------------------	-------------------	------------------------

Les précurseurs sont pesés selon la stœchiométrie de la composition à l'aide d'une balance de type PRECISA 180A (précision 0.1mg).

II.2.2. Mélangeage-broyage des poudres (Broyage par attrition)

C'est lors de cette étape que les précurseurs sont désagglomérés, intimement mélangés (permet l'homogénéisation des précurseurs) et broyés pour obtenir une distribution granulométrique étroite de taille moyenne la plus faible possible.

Le broyage par attrition a été effectué en milieu humide à l'aide d'un moteur électrique.

Cet appareil est constitué d'un bêcher cylindrique en téflon dans lequel les précurseurs, l'isopropanol et les billes sont placés (**figure II.1**). Ces billes sont en Zircon (ZrSiO₄) de diamètre 1.5 mm, leur volume égale 6 fois la masse des précurseurs. La quantité de l'isopropanol est ajustée afin que le mélange surnage légèrement au dessus des billes. Le mélange (précurseurs, isopropanol, billes) mis en rotation par les pales du bras d'attritor. Le mouvement de l'ensemble se fait dans le même sens que l'axe, avec une vitesse angulaire de 200 tour/minute pendant deux heures.

Après les deux heures de broyage, avec l'utilisation de l'isopropanol pour le rinçage, les billes de Zircon sont retenues dans le tamis, la barbotine a été récupérée dans un plat en porcelaine, elle a été ensuite placée dans l'étuve pour séchage.

Une fois séchée, la poudre obtenue a été désagglomérée manuellement dans un mortier en agate. L'attrition est plus efficace que les méthodes utilisant des billes de taille supérieure (comme la pulvérisette par exemple) **[48, 49].**



Figure II.1: Dispositif d'attrition

II.2.3. Calcination ou chamottage

Le mélange obtenu des opérations précédentes a été porté à haut température dans une barquette (creuset) d'alumine, elle-même disposée dans la zone centrale du four tubulaire, la température et le temps sont réglés par un régulateur à 850°C.

Ce traitement thermique permet la décomposition des carbonates et la réaction des précurseurs par des phénomènes de diffusion en phase solide pour former une poudre bien cristallisée.

Le cycle thermique de calcination est illustré sur la figure II.2.



Figure II.2 : Cycle thermique de la calcination de la poudre

II.2.4. Rebroyage

Le rebroyage effectué pour la poudre issue de la calcination a été aussi réalisé par attrition dans les mêmes conditions qu'au premier broyage (**paragraphe II.2.2**), pendant deux heures, pour rendre la poudre la plus fine possible. Cette dernière est séchée et suivie d'une désagglomération au mortier.



Figure II.3 : Organigramme de préparation de la poudre NK par voie solide

II.3. Elaboration des céramiques

Pour l'élaboration des céramiques, nous avons différentes étapes à suivre. Ces étapes, sont illustrées dans la **figure II.4**.



Figure II.4 : Procédés d'élaboration des céramiques étudiées.

II.3.1. Mise en forme par pressage

La mise en forme par pressage s'effectue après l'ajout d'un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA)) à la poudre synthétisée par voie solide. Le rôle de ce liant organique est de faciliter une cohésion entre les grains. Ce liant enrobe les grains pour former une fine couche plastique qui entraîne la formation d'agglomérats dits 'mous' facilement déformables et aident l'arrangement des particules lors de pressage.

Ce liant organique (PVA), est ajouté à la poudre dans un mortier à raison de trois gouttes pour un lot de 0.8g de poudre de façon à avoir une pâte. Cette dernière est séchée à 100°C dans une étuve puis désagglomérée au mortier.

La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindres (de diamètre 13mm et d'épaisseur de 2mm environ) à l'aide d'une presse uni-axiale **figure II.5**.



Figure II.5 : Schéma du moule de la presse

II.3.2. Frittage de la poudre compactée (pastilles)

Le frittage est la consolidation, par action de la chaleur, d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants **[50, 51]**. Il s'effectue en trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement. Ensuite il y a densification et élimination des porosités intergranulaires. Enfin, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées **[8] (figure II.6)**.

Le frittage des pastilles dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [52]. La température de frittage choisie est de1120°C pendant deux heures pour la composition NK pure, les autres compositions (NK2C, NK6C et NK1C) ont été frittées à 1080°C pendant deux heures. Avec une vitesse de montée de 5 °C/min et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du four.



Figure II.6 : Mécanisme de transfert de matière [8].

- a) Evaporation / condensation et dissolution / cristallisation
- b) Diffusion en surface
- c) Diffusion en volume à partir d'une surface convexe
- d) Diffusion en volume à partir du joint de grain
- e) Diffusion intergranulaire

II.3.3. Rectification (polissage des pastilles frittées)

Après frittage, les pastilles n'ont pas toutes la même épaisseur. Elles présentent, par ailleurs, de légères déformations. Un polissage a été effectué dans le but de rendre les surfaces des pastilles aussi planes que possible et enlever toute porosité apparente en surface. Cela contribue à la diminution des pertes diélectriques. Après le polissage, les pastilles ont été rincées à l'eau distillé, puis séchées.

II.4. Densité des céramiques

Les densités expérimentales des différentes compositions sont mesurées par poussée d'Archimède sur des échantillons frittés sous forme des pastilles. On pèse préalablement la pastille fritté à l'air, m_s . On place la pastille dans un bêcher, puis on fait couler l'eau dans le bêcher de

manière à recouvrir l'échantillon. Celui-ci est accroché à un trombone en immersion, la pesée donne m_i.

L'échantillon est ensuite pesé à nouveau après avoir été retiré du bêcher et essuyé légèrement avec un papier hygiénique pour enlever l'eau superficielle, soit m_h .

Les densités apparentes des échantillons ont été déterminées à partir des poids des échantillons secs (m_s) .

Densité apparente : $\rho_{app} = \mathbf{m}_s / \mathbf{v}_{app}$

Avec: $\mathbf{v}_{app} = \mathbf{v}_m + \mathbf{v}_{po} + \mathbf{v}_{pf}$ (II-1)

v_{app}: volume apparent

 $\mathbf{v}_{\mathbf{m}}$: volume de matière sèche

 v_{po} : volume de pores ouverts

v_{pf} : volume de pores fermés

Rappel :

m_s : masse de l'échantillon sec $\rightarrow m_s = \rho_{app} \cdot v_{app}$	(II-2)
m_h : masse de l'échantillon humide $\rightarrow m_h = \rho_{théo} \cdot v_m + \rho_{liq} \cdot v_{po}$	(II-3)
m_i : masse de l'échantillon immergé $\rightarrow m_i = \rho_{théo} \cdot v_m - \rho_{liq} \cdot (v_m + v_{pf})$.	(II-4)

Par combinaison des équations (1), (2), (3) et (4) on trouve :

$$\mathbf{V}_{app} = (\mathbf{m}_{h} - \mathbf{m}_{i}) / \rho_{liq}$$

Donc :

 $\rho_{app} = (\mathbf{m}_{s}, \rho_{liq}) / (\mathbf{m}_{h} - \mathbf{m}_{i})$ (II-5)

* Définition de taux de densification

Le taux de densification appelé aussi la densité relative donne des informations sur l'état de densification du matériau après le frittage, elle est calculée par la relation suivante :

 $\rho = \rho_{exp} / \rho_{théo.} \tag{II.6}$

Avec : ρ : densité relative ou taux de densification.

 $\rho_{\rm th\acute{e}o} = 4.71 \ {\rm g} \ / \ {\rm cm}^3.$

II.5. Détermination de la température de frittage

Les pastilles de NK2C, NK6C et NK1C ont été frittées à des températures de 1050°C et 1080°C.

Les densités expérimentales et les taux de densification obtenue à ces deux températures de frittage sont portés dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Evolution du taux de densification en fonction de la température de frittagepour les pastilles de NK2C, NK6C et NK1C.

Température de frittage (°C)	NK+X % CuO	Densité expérimentale ρ _{exp} (g/cm ³)	Taux de densification ρ (%)
1050	NK2C	3.79	80.46
	NK6C	3.97	84.28
	NK1C	4.47	94.90
1080	NK2C	4.421	93.86
	NK6C	4.503	95.60
	NK1C	4.565	96.92

De ce tableau, on remarque que la valeur de taux de densification la plus élevée obtenue corresponde à la température de 1080°C pour les trois compositions étudiées.

La température de frittage T_F choisie est de 1080°C pour les pastilles de composition NK2C, NK6C et NK1C.

II.6. Effet de CuO sur la densification de la composition NK

 Tableau II.3 : Evolution du taux de densification en fonction du taux de CuO dans la composition de NK.

Température de frittage (°C)	Composition	Densité expérimentale ρ _{exp} (g/cm ³)	Taux de densification ρ (%)
1120	NK	4.335	92.04
	NK2C	4.421	93.86
1080	NK6C	4.503	95.60
	NK1C	4.565	96.92

D'après ces résultats, on constate que la présence de CuO contribue à la densification de la céramique à des températures relativement basse. CuO est un bon agent de frittage des matériaux à basse température [53]. L'ajout de CuO augmente le taux de densification du NK pure de 92.04 à 96.92% par l'ajout de 1% de CuO.

II.7. Caractérisation physico-chimique des céramiques

II.7.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes des diffractions des rayons X des différentes céramiques NK, NK2C, NK6C et NK1C présentent des pics caractéristiques de la structure pérovskite. On remarque aussi la présence des phases secondaires (pics peu intense).

L'ajout de CuO s'accompagne d'un léger décalage des pics, qui contribue à une variation des paramètres de maille. Ce ci peut être expliqué aussi par une substitution des atomes de la structure de NK par les ions Cu²⁺.

 Cu^{2+} diffuse dans les sites (A) et (B) de la structure pérovskite pour former des solutions solides homogènes, parce que le rayon de Cu^{2+} (0,73°A) proche de celui de K⁺ (1,38 °A) (et/ou) de celui de Na⁺ (1,02°A) (et/ou) de celui de Li⁺ (0,76°A) (et/ou) de celui de Nb⁵⁺ (0,64°A) (et/ou) de celui de Ta⁵⁺ (0.64°A) (et/ou) de rayon de Sb⁵⁺ (0,60°A) de la céramique de NK [**54**].

Quand la quantité de Cu^{2+} ajoutée à la composition NK est supérieure à 0.1% on aura la formation d'une deuxième phase K₄CuNb₈O₂₃ [55].

L'intensité des pics augmente avec l'ajout du CuO, ce qui veut dire que les compositions NK2C, NK6C et NK1C sont mieux cristallisées.

On remarque la coexistence des deux phases tétragonale et orthorhombique pour la composition NK pure (sur les diffractogrammes, on remarque que les deux phases sont caractérisées par deux pics séparés). Les compositions NK2C, NK6C et NK1C montrent une phase tétragonale. Ce qui est en accord avec les résultats déjà publiés [56, 57].



Figure II.7 : Les diagrammes de diffractions des rayons X des céramiques de NK frittée à 1120°C pendant deux heures, NK2C, NK6C, et NK1C frittées à 1080°C pendant deux heures.

II.7.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'évolution microstructurale des céramiques a été observée par microscopie électronique à balayage. Les échantillons ont été soumis à un choc thermique à une température de 1040 °C pendant trente minutes pour révéler la microstructure. Cette technique apporte des informations sur la forme et la taille des grains après le frittage.

Les micrographies présentées dans la **figure II.8** montrent des grains avec une taille moyenne de 1 à 3 μ m pour la composition NK. L'ajout de CuO conduit à une densification de la céramique avec une augmentation de la taille des grains.



Figure II.8: Micrographie en MEB des céramiques des systèmes NK, NK2C, NK6C et NK1C

II.8. Conclusion :

L'ajout de CuO à la composition NK, conduit à une diminution de la température de frittage du système NK.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les compositions NK2C, NK6C, et NK1C sont mieux cristallisées.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses, avec une distribution homogène des grains, et une augmentation de la taille des grains en présence de CuO.



<u>CHAPITRE III : CARACTERISATION DIELECTRIQUE, FERROELECTRIQUE ET</u> <u>PIEZOELECTRIQUE DES CERAMIQUES</u>

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous étudierons l'effet du CuO sur certaines propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition NK, comme le cycle d'hystérésis, la permittivité relative ε_r , les pertes diélectriques et le coefficient piézoélectrique d₃₃. Nous donnerons aussi les résultats obtenus des mesures du coefficient de surtension mécanique Q_m et du facteur de couplage électromécanique K_P pour les différentes compositions NK, NK2C, NK6C et NK1C, après avoir annoncé les deux méthodes principales qui sont utilisées pour la polarisation des échantillons.

III.2 Polarisation des céramiques

Les céramiques obtenues après frittage sont rectifiées pour avoir des céramiques d'épaisseur de 1mm et de diamètre de 10 mm environ. Les deux surfaces sont recouvertes d'une mince couche de la laque d'argent (métallisation) puis séchées à 100°C pendant 30 minutes pour obtenir des condensateurs plans, ensuite ces céramiques sont soumises à un traitement thermique à 600 °C pendant 15 minutes pour former les électrodes. Ces dernières (céramiques) sont utilisées pour faire les mesures diélectriques et piézoélectriques.

III.3 Les différentes méthodes de polarisation

Polarisation par champ continu : Cette polarisation s'effectue par deux méthodes.

Polarisation directe : la polarisation s'effectue par application d'un champ électrique continu directement sur la surface du diélectrique.

Polarisation par l'électrode : la polarisation est basée sur l'application d'un champ électrique continu par une électrode électrique de haut potentiel placée à une distance de quelques centimètres de la surface du diélectrique.

Polarisation par champ alternatif : la polarisation s'effectue par trempe du diélectrique dans un champ électrique alternatif de forte intensité et à des basses fréquences (0.1 Hz - 0.5 Hz).

III.4 Méthodes de polarisation utilisées

Pour la polarisation des céramiques, nous avons utilisé deux méthodes : Polarisation par champ alternatif des céramiques dont le but d'obtenir le cycle d'hystérésis. Polarisation par champ continu des céramiques pour déterminer le coefficient piézoélectrique d₃₃. Les conditions de polarisation sont les mêmes pour toutes les compositions étudiées (NK, NK2C, NK6C et NK1C).

III.5Mesure des constantes diélectriques et piézoélectriquesIII.5.1Mesure de la constante diélectrique

Après l'électrodage, les céramiques frittées sont assimilées à des condensateurs plans. La capacité C et les pertes diélectriques (tan δ) sont mesurées à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A lors du refroidissement des échantillons de 450°C à 30°C.

La permittivité relative ϵ_r est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{\rm r} = ({\rm e} \times {\rm C}) / ({\rm S} \times \varepsilon_0) \tag{III.1}$$

Où :

- C : est la capacité mesurée (F)
- **e** : est la distance entre les deux électrodes (m)
- **S** : est la surface de l'électrode (m²)
- ϵ_0 : est la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m.

III.5.2 Mesure de la constante piézoélectrique (coefficient de charge d₃₃)

Le coefficient de charge d_{33} traduit l'aptitude d'un matériau piézoélectrique à se transformer dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique, sous l'effet de ce dernier. Ce coefficient est mesuré pour chaque céramique à l'aide d'un piézoélectrique mètre (Piezotest PM 200) suivant le principe de l'effet direct. Le principe de mesure consiste à appliquer une force F de 1N à une fréquence de 100 Hz sur l'échantillon et à mesurer la variation de charge Q résultante. Le coefficient d₃₃ est déterminé par la relation suivante:

$$\mathbf{d}_{33} = \mathbf{Q} / \mathbf{F} \tag{III.2}$$

Avec :

 \mathbf{Q} : est la charge en pC

 ${\bf F}:$ est la force en N

III.6 Etude des propriétés diélectriques des systèmes NK, NK2C, NK6C et NK1C

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques ont été réalisées entre 30°C et 450°C environ.

L'évolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques des différentes compositions NK, NK2C, NK6C et NK1C à différentes fréquences (1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz) est représentée sur les figures (III.1), (III.2), (III.3) et (III.4).

Les courbes obtenues révèlent deux anomalies diélectriques pour chaque composition. Ces dernières sont attribuées à des transitions de phases :

- Une anomalie traduite par un épaulement (faible bosse) environ de 90°C qui correspond à la transition intermédiaire (ferroélectrique – antiferroélectrique) d'une phase orthorhombique à une phase tétragonale **[58, 59]**.

La température qui correspond à cette transition est appelée la température de dépolarisation (T_d) parce que à cette température l'échantillon est essentiellement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique **[60, 61]**. Cette température a été considérée comme étant une indication de la stabilité en température des domaines ferroélectriques **[60, 62, 63]**.

La deuxième anomalie observée aux environs de 300°C est un pic qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique. Cette anomalie correspond à la transition antiferroélectrique
paraélectrique (d'une phase tétragonale à une phase cubique) [64, 65, 59].

La température qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique est appelée la température de Curie (T_C) [58, 59].

Les propriétés diélectriques (ε_r , tan δ), la température de Curie T_C et la température de dépolarisation T_d dépendent du taux de CuO dans la composition. On remarque que la permittivité

relative diminue avec l'ajout de CuO, elle passe de 6509.68526 pour x = 0% à 2563.3 pour x = 0.6%, à une fréquence de 1kHz.

La température de Curie T_C diminue avec l'augmentation de la teneur de CuO dans la composition, elle passe de 300°C pour x = 0% à 260°C pour x = 0.6%, à une fréquence de 1kHz.

La température de dépolarisation T_d diminue aussi en fonction du taux de l'oxyde de cuivre dans la composition.

Pour les courbes tan $\delta = f(T)$, on observe que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques [66]. On remarque aussi qu'au-delà de T_C, les pertes diélectriques augmentent légèrement avec la température pour toutes les compositions.



Figure III.1. Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK pure en fonction de la température pour différentes fréquences.



Figure III.2. Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK2C en fonction de la température pour différentes fréquences.



Caractérisation diélectrique, ferroélectrique et

Figure III.3. Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK6C en fonction de la température pour différentes fréquences.

 5000
 -1 kHz

 4500
 -10 kHz

 3500
 -100 kHz

 3000
 -100 kHz

Chapitre III

Caractérisation diélectrique, ferroélectrique et



Figure III.4. Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NK1C en fonction de la température pour différentes fréquences.

III.7 Calcul de la constante γ à partir de la loi de Curie-Weiss modifiée

Certains ferroélectriques appelés relaxeurs montrent un comportement particulier lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Les courbes représentant la permittivité en fonction de la température présentent un maximum plus ou moins élargi et se décalent vers les hautes températures avec les fréquences croissantes. Elles ne suivent pas la loi de Curie-Weiss.

La variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température est alors décrite par une loi de Curie-Weiss modifie de type **[67, 68]** :

$$---=\frac{()}{(111.3)}$$

Avec :

 ϵ_m et T_m : permittivité et température au maximum de la courbe

 $\mathbf{C}: \text{constant}$

=1 : ferroélectrique normale

1< <2 : ferroélectriques relaxeurs

Pour déterminer la valeur de γ pour les compositions NK, NK2C, NK6C et NK1C, on trace le graphe de log (---) en fonction de log (T-T_m) pour une fréquence de 1kHz.

Les courbes obtenues sont des droites, dont égale à la pente.

Les valeurs de sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les valeurs de pour les différentes compositions.

Compositions	
NK	1.5161
NK2C	1.9502
NK1C	1.2175
NK6C	1.3525

On remarque que $1 < \gamma < 2$ pour tous les compositions (NK, NK1C, NK2C et NK1C).

La figure III.5 présente l'évolution de log ($\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon}$) en fonction de log (T-T_m) pour les différentes compositions NK, NK2C, NK6C et NK1C pour une fréquence de 1kHz. Les valeurs de γ obtenues révèlent que les différentes compositions sont des ferroélectriques relaxeurs.








Figure III.5: Evolution de log (---) en fonction de log (T-T_m) pour les différentes compositions NK, NK2C, NK6C et NK1C pour une fréquence de 1kHz.

III.8. Propriétés ferroélectriques

Les **figures (III.6), (III.7)** présentent les cycles d'hystérésis des compositions NK1C, NK2C à la température ambiante sous 4KV et NK, NK6C à la température ambiante sous 3KV







Figure III.7. Les cycles d'hystérésis des différentes céramiques NK, NK6C à la température ambiante sous 3 KV.

Chapitre III

Toutes les courbes présentent des cycles d'hystérésis saturés, signe d'un caractère ferroélectrique.

De ces figures, on observe que le cycle d'hystérésis de la composition NK est plus large avec une valeur de champ élevée.

Les caractéristiques ferroélectriques déterminées à partir des figures ci-dessus (III.6), (III.7) (polarisation rémanente (P_r) et champ électrique coercitif (E_c)) sont rassemblées dans le tableau suivant.

 Tableau III.2 : Les propriétés ferroélectriques des céramiques du système NK, NK2C, NK6C

et NK1C à la température ambiante (25 $^\circ$	C).
--	------------

Compositions	E _c (V/mm)	$P_r (\mu C/cm^2)$
NK	2438.96	71.25
NK2C	952.14	8.06
NK6C	833.74	6.85
NK1C	968.01	7.56

Le champ coercitif diminue avec l'ajout de CuO à la composition NK, il passe de 2438.96 V/mm pour NK à 833.74 V/mm pour NK6C. Cette diminution de E_c est intéressante dans le cas de l'utilisation des matériaux ferroélectriques mous (facilement polarisable).

III.9. Etude des propriétés piézoélectriques

Les constantes piézoélectriques des différentes compositions sont rassemblées dans le tableau cidessous.

Tableau III.3 : Les constantes piézoélectriques des différentes compositions.

Compositions	d ₃₃ (pC /N)
NK	90
NK2C	67
NK6C	73
NK1C	91

La **figure III.8** présente la constante piézoélectrique (d_{33}) en fonction du taux de CuO à la température ambiante.



Figure III.8: l'évolution de la constante piézoélectrique (d₃₃) en fonction du taux de CuO dans les céramiques du système NK.

Chapitre III

La constante piézoélectrique (d_{33}) de la composition NK pure est de 90 pC/N. La valeur de cette constante diminue pour NK2C et NK6C et atteint une valeur maximale de 91 pC/N pour NK1C.

Les résultats montrent que la composition à proximité de la frontière de la phase morphotropique MPB (orthorhombique-tétragonale) possède des propriétés Piézoélectriques intéressantes. Cette amélioration est attribuée à une augmentation du nombre de direction possible de la polarisation spontanée pour la composition prés de

la phase morphotropique MPB en raison de la coexistence des phases orthorhombique et tétragonale [69, 70, 71].

III.10. Mesure du coefficient de surtension mécanique et du facteur de couplage électromecanique

III.10.1 Mesure du coefficient de surtension mécanique Q_m

Le coefficient de surtension mécanique appelé aussi facteur de qualité mécanique, mesure les pertes mécaniques dans la céramique. Il est défini de la façon suivante :

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{m}} = \mathbf{2}.$$
 $\cdot \frac{\acute{\mathbf{e}}}{\acute{\mathbf{e}}}$ $\stackrel{\acute{\mathbf{e}}}{\acute{\mathbf{e}}}$ $\stackrel{\acute{\mathbf{e}}}{\acute{\mathbf{e}}}$ $\stackrel{\acute{\mathbf{e}}}{\acute{\mathbf{e}}}$

Le coefficient de surtension mécanique (Q_m) est déterminé à partir de l'évolution du module et de la phase de l'admittance au voisinage de la fréquence de résonance (f_r) et d'antirésonance (f_a) .

Ce coefficient (Q_m) est calculé à partir de la relation suivante :

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{m}} = \frac{1}{\mathbf{Q}_{\mathbf{m}}}$$
(III.4)

Avec: \mathbf{Z}_m : impédance minimale (Ohm)

C : capacité (F)

Ces paramètres sont donnés à l'aide d'Impédance mètre.

Les valeurs de Q_m des différentes compositions sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4. Les coefficients de surtension mécan	ique des différentes compositions.
---	------------------------------------

Compositions	Qm
NK	188.27
NK2C	155.96
NK6C	245.55
NK1C	69.96

La **figure III.9** présente le coefficient de surtension mécanique (Q_m) en fonction du taux de CuO à la température ambiante.



Figure III.9 : L'évolution de coefficient de surtension mécanique (Q_m) en fonction du taux de CuO dans les céramiques du système NK à la température ambiante.

On observe que la valeur de Q_m pour NK pure égale à 188.27 cette valeur diminue pour NK2C et NK1C, elle atteint une valeur maximale de 245.55 pour NK6C.

III.10.2 . Mesure du facteur de couplage électromécanique K_p

Les équations générales de la piézoélectricité permettent de déterminer l'importance du couplage élasto-électrique. Cependant du fait de leur caractère tensoriel elles sont très lourdes et difficiles à utiliser.

En pratique, on préfère caractériser le couplage par un scalaire que l'on appelle coefficient de couplage [14, 72].

Le facteur de couplage électromécanique est un paramètre essentiel pour la description des matériaux piézoélectrique, ce paramètre tient compte à la fois des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques du matériau. Il définira l'aptitude du matériau utilisé à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (ou réciproquement).

Ce facteur est calculé à partir de la relation suivante :

$$K_{p} = (,).(--) - (--)$$
 (III.5)

Les facteurs de couplage électromécanique calculés à partir de la relation ci-dessus sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau	TTT 5 .	I og footourg	do gounlogo	álastromáson	iono dog	différentes	ampositions
I abicau	III. <i>J</i> .	Les lacieurs	ue couplage	electi oniecan	iique ues	uniter entres	compositions.

Compositions	K _p
NK	0.219
NK2C	0.225
NK6C	0.231
NK1C	0.23

La **figure III.10** présente le facteur de couplage électromécanique (K_p) en fonction du taux de CuO à la température ambiante.



Figure III.10 : L'évolution de facteur de couplage électromécanique (K_p) en fonction du taux de CuO dans les céramiques du système NK à la température ambiante.

On observe que le facteur de couplage électromécanique augmente avec l'ajout de CuO à la composition NK avec une valeur maximale de K_P =0.231 pour NK6C.

III.11. Conclusion

De cette étude, on peut dire que l'ajout de CuO à la composition NK, ne dégrade pas considérablement des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. La composition qui nous semble intéressante est NK1C qui montre un cycle d'hystérésis saturé et K_p élevée de l'ordre 0.23.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux de recherche effectués durant ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de l'étude de l'éffet de CuO sur la densification et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition (Na_{0.52}K_{0.44} Li_{0.04}) (Nb_{0.9}Sb_{0.06}Ta_{0.04}) O₃. Notre travail est consacré à l'élaboration des céramiques NK, NK2C, NK6C et NK1C par voie solide, à leurs caractérisations de point de vue structural et microstructural et à l'étude de leurs propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

Après la formation des céramiques par frittage (1120°C pendant deux heures pour NK et 1080°C pendant deux heures pour NK2C, NK6C et NK1C), nous avons étudié la structure des différents échantillons.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase morphotropique (FMP) pour la composition NK pure et que les compositions NK2C, NK6C, et NK1C sont mieux cristallisées.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré que toutes les compositions sont denses, de taille de grains de l'ordre du micron et une distribution étroite et homogène des grains.

L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température a été effectuée dans un large domaine de température, entre 30°C et 450°C à différentes fréquences (1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz). Cette investigation a révélé pour toutes les compositions l'existence de deux anomalies diélectriques. La première anomalie traduite par un épaulement, est observée vers 90°C, et la deuxième traduite par un maximum de la permittivité, est observée vers la température de 300°C.

L'ajout de CuO a montré un grand intérêt dans l'abaissement de la température de frittage de NK. (NK fritté à 1120°C pendant 2 heures, NK2C, NK6C et NK1C sont frittées à 1080°C pendant 2 heures). Avec une amélioration de la densification.

La composition qui nous semble intéressante dans notre étude est NK1C. Cette dernière présente des propriétés diélectriques acceptables, un cycle d'hystérésis saturé, la valeur de K_P élevée de l'ordre de 0.23 et une constante piézoélectrique importante de 91pC/N.

72

 $\begin{array}{ccc} \mbox{Le champ coercitif diminue avec l'ajout de CuO à la composition NK, il est de 968.01 V/mm} \\ \mbox{pour} & \mbox{NK1C}, & \mbox{avec} & \mbox{une} & \mbox{polarisation} & \mbox{rémanente} & \mbox{égale} & \mbox{à} & \mbox{7.56} & \mbox{\muC/cm}^2. \end{array}$

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIES</u>

[1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Nature 432 (2004), p. 84.

[2] B. Q. Ming, J. F. Wang, P. Qi, G.Z. Zang, J. Appl. Phys. 101 (2007).

[3] Z. P. Yang, Y. F. Chang, L. L. Wei, Appl. Phys. Lett. 90 (2007).

[4] Jaeger RE, Egerton L. Am Ceram Soc 1962, 45, p. 209–13.

[5] Egerton L, Dillom DM. J Am Ceram Soc 1959, 42, p. 42- 438.

[6] Yoo JH, Kim DH, Lee YH, Lee IH, Lee SH, Kim IS, et al. Integr Ferroelectr 2009, 105, p. 18.

[7] Gao D, Kwok KW, Lin D, Chan HLW. J Mater Sci 2009, 44, p. 2466–70.

[8] H.Y. Park, C.W. Ahn, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, H. W. Kang, D. H. Kim, K.S. Park, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 4066.

[9] Lang, S. B. Ferroélectrics and related phenomena. New York: Gordon and Breach science publishers, 1974, p. 562.

[10] M. Brissaud. Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon presses polytechniques et universitaires normandes. (2007).

[11] Lankeck, P. V. and Jonker, G. M. Ferroélectric domain stabilisation in BaTiO₃ by bulk ordering of defects. Ferroélectrics, 1978, vol. 22, p. 729-731.

[12] Cady, W. G, piézoélectricity. Mc Graw-Hill, New York, 1946.

[13] Jaffe, B, Cook, W, Jaffe, H. Piézoélectric ceramics. London: Academic press, 1971, p. 317.

[14] Mathias, B. Ferroelectricity. Science. 1959, vol. 113, p. 591-596.

[15] H. And H. Rebbah. Cristallochimie de quelques structures de l'état solide. Collection de cours de chimie, office de publication universitaire (1993).

[16] Wyckoff. Crystal structures. Inorganic compositions. Vol. 2.

[17] Michell, R. H. Perovskite : modern and ancient. Almaz press. (2002).

[18] V. M. Goldshmidh, Schrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslol: Matemot. Naturid. Klase, n[°] 2, 1927.

[19] L. Pauling, the nature of chemical bonds. New-York: cornell universitypress, p. 267. 1967.

[20] K. Kakegawa, J. Mhria. Solide state, communication 24, p. 769-772, 1977.

[21] R. C. Pohanka, P. L. Smith. Electronic ceramics. Lionel M, Levinson, Marcel Dekker, recent advances in piezoelectric ceramics, p. 45-145, 1988.

[22] G. H. Haerthing. Ferroelectric ceramics, History and Technolog. Journal of the American ceramic society, vol. 82, n° 4, p 797-818, 1999.

[23] D. Berlincourt. Piezoelectric ceramic compositional development. J.Acoust. Soc. Am3 1992, vol. 91, n° 5, p. 3034-3040.

[24] X U, Y, Ferroelectric materials and their applications, North Holland, Elservier science, p. 392, 1991.

[25] S. Rey. Thèse doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon, p. 240. 1986.

[26] B. Cassel, B. Twwombly, F. Summers, Thermal Analysis Methods to Analyze Automotive Recyclat, p. 10-16, 1995.

[27] P. Colomban, ceramics intern, p. 15-23, 1989.

[28] P.C. Hiemenz, principles of colloid surface chemistry Marcel Decker, New- York, 1997.

[29] H. B. Weiser, Atextbook of colloid chemistry, Wiley, New York, p. 2-4, 1949.

[30] A. C. Pierre, Introduction aux procédés Sol-Gel, p. 8, editions Septima Paris 1992.

[31] J. B. Mackenzie. J. Non-cryst. Solids, vol. 48, p. 1-10, 1982.

[**32**] J. Zarzycki, Glass science and tecknology Vol. 2, edited by D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl, (Academic Press, New York, 1984), p. 209.

[**33**] H. Cheng, Maj. Zhu. B et A L. Journal of American ceramic society, v. 76, n° 3, 1993.

[34] R. A. Laudise, Hydrothermal synthesis of crystals, J. Chem-Eng. News. V. 9, p. 30-43. (1987).

[35] A. Rousset. Chimie douce et science des matériaux. Actualité chimique, v. 4, p. 27-34, 2000.

[**36**] J. Choy. Y. Hang, J. Kim. J. Mater. Chem. V. 5, n[°] 1, p. 65-69, 1995.

[**37**] J. Choy. Y. Hen, J. Kim, J. Mater. Chem. V. 7, n[°] 9, p. 1807-1813, 1997.

[38] K. R. M. Rao, A. V. Prasada Rao, S. Komarneni, Mater, Lett, v. 28, p. 463-467, 1996.

[**39**] C.H. Wen, S. Y Chu, Y. D. Juang. And C.K. Wen. New phase transition of erbium- doped KNbO₃ polycrystalline, Journal of crystal Growth, Vol. 280, no. 1-2, p. 179-184, 2005.

[40] Y. Lin, X. Chen, S. W. Liu, et al. Epitaxial nature and anisotropic dielectric properties of (Pb, Sr)TiO₃ thin films on NdGaO₃ substrates. Applied physics Letters, vol. 86. Article ID, p.142-902, 2005.

[41] A. Aydi. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques Ferroélectriques et / ou relaxeur de formule $MSnO_3$ - $NaNbO_3$ (M=Ba, Ca), n° d'ordre 2964, 2005.

[42] Thirumal M, Senthil Murugan G, Varma K. B. R, Ganguli A. K, Ba₃ Zn Ta_{2-x} Nb_xO₉ and Ba₃MgTa_{2-x}Nb_xO₉: Synthesis, structural and dielectric studies, Mat. Res. Bull. 35, 2000, p.2423-2430.

[43] Zahri T, Laurent J. P, Vauclin M, Theoretical evidence of the Lichtenecker's mixture formula, based on the effective medium theory, Jour, of physics Applied physics, 31,1998, p. 1589-1594.

[44] C. Kittel. Physique de l'état solide. Dunod, Paris, (1983), p. 399-433.

[45] C. Huiber. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectrique accor- dables pour applications hyperfréquences. Thèse doctorat. 2003.

[46] P. Curie. J. Curie. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. Comptes Rendus des séances de l'Academie des sciences Paris, 1880, Tome 91, p. 294.

[47] E. Boucher. Thèse doctorat, université de Lyon, n° 02 ISAL 0088, 2002.

[48] Kerr, M. C et Reed, J. S, Comparative grinding Kinectics and grinding energy during ball milling and attrition milling. Am Ceram. Soc. Bull, 1992, 71, 12, p. 1809-1816.

[**49**] Paddem. S. Aet Redd, J. S. Grinding Kinetics and media wear during attrition mulling, Am. Ceram. Soc. Ball, 1993, 72, 3, p. 101-112.

[50] Cizeron, G. Le frittage sous son aspect physico-chimique . L'industrie céramiques, 1968, 611, p. 713-729.

[51] Lam Kwok H O. Study of piezoelectric Transducer in Smart Structure Application. Thesis Doct. August 2005.

[52] L. E. Depero. L. Sangaletti,F. Parmugiani. Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the peroviskite family. In Proceedings of the symposium of Material Research Society, Boston-USA, December 2 1996.

[53] Bin Shao, Jin-Hao Qiu, Kong-Jun Zhu, Yang Cao, Hong-Li Ji, Effect of CuO on dielectric and piezoelectric properties of (K0.4425Na0.52Li0.0375) (Nb0.87Ta0.06Sb0.07)O3 ceramics. Journal of Alloys and Compounds 515 (2012), p. 128– 133 Contents lists available at Sci Verse Science Direct.

[54] R. D. Shannon, Acta crystalloc. A 32(1976) p 751-767.

[55] E. Li, H. Kakemoto, S. Wada, T. Tsurumi, J. Am. Ceram. Soc. 90(2007), p. 1787-1791.

[56] Juan Du, Xiu-Jie Yi, Chao-Lei Ban, Zhi-Jun Xu, Pan-Pan Zhao, Chun-Ming Wang. Piezoelectric properties and time stability of lead-free $(Na_{0.52}K_{0.44}Li_{0.04})$ $Nb_{1-x-y}Sb_xTa_yO_3$ ceramics. Ceramics international, 2012.

[57] Bin Shao. Jinhao Qui. Kongjum Zhu. Xuming Pang. Qinghua Meng. Tantalum influence on electrical properties of lead-free $(K_{0.4425}Na_{0.52}Li_{0.0375})(Nb_{0.93-x}Ta_xSb_{0.07})$ O₃. Piezoelectric ceramics. Mater Electron 23. P 846-850, 2012.

[58] V. Shvantsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. K. Xu, S. G. Lu, Diffuse phase transitioninBaTi1_xSnxO3 ceramics: anintermediatestate between ferroelectricandrelaxorbehavior, JournalofApplied Physics 99(2006)124111.

[59] Y. F. Chang, Z. P. Yang, X. L. Chao, R. Zhang, X. R. Li, Dielectric and piezoelectric properties of alkaline-earth titanate doped ($K_{0.5}$ Na_{0.5})NbO₃ceramics, Mater. Lett. 61 (2007), p. 785–789.

[60]: Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, "Effect of bismuth excess on ferroelectric and piezoelectric properties of a $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ -BaTiO₃ composition near the morphotropic phase boundary", Journal of Alloys and Compounds 471 (2009), p. 310–316.

[61]: S. J. Zhang, T. R. Shrout, H. Nagata, Y. Hiruma, T. Takenaka, IEEE Trans. Ultrasonic Ferroelectr. 54 (2007), p. 910.

[62]: M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, O. Jeong Nam, "Structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ piezoelectric ceramics", Journal of the European Ceramic Society 28 (2008), p. 843–849.

[63]: B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, "Electrical properties of $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ -BaTiO₃ ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), p. 2115–2121.

[64]: T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236.

[65]: C. G. Xu, D. M. Lin, K. W. Kwok, "Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics", Solid State Sci. 10 (2008), p. 934–940.

[66] Z. Yao, H. Liu, M. Cao, H. Hao. Effects of Nb doping on the microstructures and electrical properties of $Bi_{0.44}(So_{0.75} Co_{0.25})O_3$ -0.65Pb TiO₃ piezoelectic system. Journal of Alloys and compounds, p. 281-285, 2010.

[67] Vincent Dorcet. Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudocubiques du système $Na_{0.5}$ $Bi_{0.5}$ TiO_3 –BiFeO₃.Thèse NO 1-2008. Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, p. 218. (2008).

[68] K. Uchino, S. Nomura, Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase transition crystals, Ferroelectr. Lett. Sect. 44 (1982), p. 55–56.

[69]: Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Lee, J. Zhou, H. Sun, Y. Li, "Structure, piezoelectric properties and ferroelectric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ system", Journal of Alloys and Compounds. 381 (2004), p. 221–225.

[70]: Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, "Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ system compositions", Materials Letters. 59 (2005), p. 2437 – 2441.

[71]: Y. Hosono, K. Harada, Y. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5722.

[72] IRE Standards on Piezoelectric crystals Measurements of piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14. S1. Proceeding of IRE, 1961, vol. 49, n°7, p. 1161-1169.

<u>ANNEXES</u>

Analyse par diffraction des rayons X :

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

Lorsqu'un matériau polycristallin ou une poudre cristalline sont soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2 θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter réticulaire par la formule de Bragg : $n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$.

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un spectre présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du matériau, et de la structure cristalline. Les spectres des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF.

Le spectre de diffraction ou diffractogramme, enregistré permet donc d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires, et de déterminer les paramètres de maille. Les spectres effectués sur des poudres chamottées à différentes températures permettent de suivre les transformations et la formation de nouvelles phases.

Le diffractomètre utilisé est de type *Philips X'Pert* équipé d'un tube à anode de cuivre, voir figure 3. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 40 kV une anode de cuivre par des électrons. Le cuivre excité émet alors des rayonnements K_{α} et K_{β} par retombées des électrons du cuivre des couches L et M sur la couche K. On utilise la raie $k_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0.15406$ nm, la raie $k_{\alpha 2}$ peut être supprimée du spectre par logiciel et K_{β} est absorbé par un filtre nickel.



Figure 1: Diffractomètre Philips X'pert

Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le principe du microscope électronique à balayage MEB, s'appuie sur les interactions électronsmatière : un canon à électrons bombarde le matériau à observer et celui-ci réagit en réémettant des signaux récapitulés sur la figure 2. Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou l'analyse chimique.



Figure 2: (a) Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et les signaux émis par le matériau, (b) photo MEB

- Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés en imagerie,

- L'émission de photons X se fait avec des valeurs d'énergies discrètes. Ces photons X, possédant des énergies propres, sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Le MEB est couplé à un

spectromètre en dispersion d'énergie de rayons X (EDS : Energy Dispersive X ray Spectroscopy) qui permet de faire une analyse qualitative et/ou semi-quantitative d'un échantillon en identifiant, grâce à leurs énergies respectives, les éléments présents dans le matériau.

Le microscope utilisé au laboratoire est un *Philips XL30 FEG*. Il est interfacé par un logiciel *Inca Oxford Instruments* pour les analyses EDS.

Mesure des propriétés diélectriques :

Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A.



Figure 3 : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.

Mesure des propriétés ferroélectriques :

L'appareil utilisé est le Radiant, Precision HV Amplifier ±4000V, qui permet la mesure des propriétés ferroélectriques.



Figure 4 : Photo de l'appareil de mesures des propriétés ferroélectriques Radiant, Precision HV Amplifier ±4000V

Mesure des propriétés piézoélectriques :

L'appareil utilisé est le Piezotest PM200, qui permet la mesure des propriétés piézoélectriques.



Figure 5 : Piézomètre (Piezotest PM200)