

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^{elle} NEGAB Fatima

Sujet :

Synthèse et caractérisation d'un matériau composite diélectrique à matrice polymère et charge BCTZ

Devant le jury d'examen composé de :

M ^r CHAOUCHI	Ahcene	Professeur à UMMTO	Président
M ^{me} AMAOUZ	Nouara	Maitre de conférence à UMMTO	Examinatrice
M ^{lle} ZIDI	Naima	Maitre assistante à UMMTO	Promotrice

Soutenu le : 22 / 09 / 2016

Remerciements

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

*J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à Monsieur **A. CHAOUCHI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a été mon guide, pour sa grande disponibilité, son soutien et encouragements durant la réalisation de ce mémoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **S. TEZKRAIT**, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou et directeur, de m'avoir accepté dans ce laboratoire (LCAGC).*

*Je présente mes grands remerciements à Madame **N. ZIDI**, Maître assistante à l'Université de Tizi-Ouzou pour la qualité de son encadrement.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à Madame **N. Amaouz**, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, et d'avoir accepté le juger en tant qu'examinatrice.*

Je tiens aussi à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail notamment tous les doctorants qui ont contribué par leurs conseils et encouragements.

Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement mes parents, mes sœurs et mes frères, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis. Je remercie aussi tous mes ami(e)s.

Dieu Merci

Dédicaces

Je dédie humblement comme preuve d'amour de reconnaissance

ce mémoire à tous ceux qui me sont chers :

*A mes chers parents, pour leur amour, leur sacrifice, leur
patience dont ils ont fait preuve à mon égard,*

A mes très chère sœurs : Nadia et yasmine

A mes très chère frères : Mohand et Ferhat

A mes grandes mères

A mes amies : Chabha, Melissa et Fatiha.

A toutes la famille

A tous mes amis(es)

Liste des abréviations et des symboles

PZT	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.
BCTZ ou BZT-BCT	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$.
PVC	Polychlorure de vinyle.
PP	Polypropylène.
PE	Polyéthylène.
CMP	Composites a matrice polymère.
CMC	Composites a matrice céramique.
CMM	Composites a matrice métallique.
LPM	Limite de la phase morphotropique.
T_c	Température de curie.
P	Polarisation.
E	Champ électrique appliqué.
$\tan \delta$	Pertes diélectriques.
ϵ_r	Constante diélectrique ou permittivité relative.
ϵ^*	Permittivité relative complexe
σ	Conductivité électrique.
R	Résistance d'isolement.
Z'	La partie réelle de l'impédance.
Z''	La partie imaginaire de l'impédance.
SIC	Spectroscopie d'impédance complexe.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
PTCR	Coefficient de température positive.

Liste des figures	Page
Figure I.1: Classification des matériaux composites.....	3
Figure I.2 : Connectivités des composites céramique/polymère	4
Figure I.3 : Représentation schématique d'un composite a matrice polymère 0-3.....	4
Figure I.4 : Microstructure d'une surface céramique polie.....	5
Figure I.5 : Présentation des effets piézoélectriques directs et inverse.....	6
Figure I.6 : Classes cristallines.....	7
Figure I.7 : Représentation en 2D des domaines ferroélectriques.....	9
Figure I.8 : Représentation des différents types de polarisation.....	10
Figure I.9 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	11
Figure I.10 : Structure pérovskite cubique.	12
Figure I.11 : Structure du poly (chlorure de vinyle).....	13
Figure I.12 : Diagramme de Fresnel pour un condensateur contenant un diélectrique réel	16
Figure II.1 : (a) photographie de l'attritor utilisé, (b) Schéma de la jarre d'attritor.....	19
Figure II.2 : Cycle thermique de la calcination de la poudre.....	20
Figure II.3 : Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin	25
Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre BCTZ calcinée à 1300°C	27
Figure III.2 : Micrographie MEB de la pastille BCTZ	28
Figure III.3 : Spectre infrarouge de la poudre BCTZ calcinée.....	28
Figure III.4 : Micrographie MEB des composites : (a) 50%BCTZ+50%PVC, (b) 25%BCTZ+75%PVC et (c) 10%BCTZ+90%PVC.....	29
Figure III.5 : Les spectres infrarouge des composites : 10%BCTZ+90%PVC, 50%BCTZ+50%PVC, 25%BCTZ+75%PVC et de PVC pur.....	30
Figure III.6 : Evolution de la permittivité relative des trois composites en fonction de logarithme de la fréquence a température ambiante.....	31
Figure III.7 : Evolution des pertes diélectriques des trois composites en fonction de logarithme de la fréquence.....	32
Figure III.8 : Evolution de la permittivité relative des trois composites en fonction de la température a 1 KHz.....	33
Figure III.9 : Evolution des pertes diélectriques des trois composites en fonction de la	

température a 1 KHz.....	34
Figure III.10 : Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence des trois composites préparés.....	35
Figure III.11 : Variation de la partie imaginaire de l'impédance des trois composites préparés a différentes températures pour tous les échantillons.....	37
Figure III.12: Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle a différentes températures.....	38
Figure III.13 : Variation de la conductivité des trois composites en fonction de logarithme de la fréquence a différentes températures.....	39
Figure III.14: Micrographie en MEB pour les composites préparés sous forme des films (a) 50%BCTZ+50%PVC, (b) 25%BCTZ+75%PVC et (c) 10%BCTZ+90%PVC.....	40
Figure III.15: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de logarithme de la fréquence.....	41
Figure III.16 : Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures.....	42
Figure III.17 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures.....	42
Figure III.18 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures.....	43
Figure III.19 : Evolution de la conductivité en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures.....	44

Liste des tableaux	Page
Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés.....	18
Tableau II.2: Les masses de PVC et BCTZ.....	21
Tableau II.3 : Masses de BCTZ et PVC et le volume de cyclohexanone pour chaque composite.....	22

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre. I : Généralités	
I.1. Introduction	2
I.2. matériaux composites.....	2
I.2.1. Définition	2
I.2.2. Classification des composites	2
I.2.2.1. Composites a matrice polymère (CMP)	3
I.2.2.2. Le composite 0-3	4
I.3. Les constituants du composite polymère/céramique.....	5
I. 3.1. Les céramiques.....	5
I.3.1.1. Quelques propriétés physiques des céramiques	5
I.3.1. 2. La piézoélectricité	5
I.3.1.2. a. Historique.....	5
I.3.1.2. b. Définition	6
I.3.1.2. c. Quelques céramiques piézoélectrique	7
I.3.1.3. La pyroélectricité.....	8
I.3.1.4. La ferroélectricité	8
I. 3.1. 4. a. Historique	8
I. 3.1. 4. b. Définition	8
I. 3.1. 4. c. La polarisation des matériaux ferroélectriques.....	9
I. 3.1. 4. d. Les différents types de polarisation.....	9
I. 3.1. 4. e. Ferroélectricité et transitions de phases.....	11
I. 3. 1. 4. f. Cycle d'hystérésis ferroélectrique.....	11
I. 3. 1. 4. J. Les oxydes ferroélectriques à structure pérovskite.....	12
I. 3.2. Les polymères	13
I. 3. 2. 1. Définition	13
I. 3. 2. 2. Présentation du polychlorure de vinyle.....	13
I.4. Matériaux diélectriques	14
I.4.1. Définition	14
I.4.2. Les grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques.....	15
I. 4. 2. a. La constant diélectrique (permittivité diélectrique)	15
I. 4. 2. b. Pertes diélectriques (tan δ)	15

I. 4. 2. c. La résistivité (ρ).....	16
I.5. Objectifs de notre travail	17
Chapitre. II : Techniques expérimentales	
II.1. Introduction.....	18
II.2. Synthèse de BCTZ par voie solide	18
II.2.1. Choix des précurseurs et pesée	18
II.2.2. Mélange et broyage par attrition	19
II.2.3. Calcination	19
II.3.4. Rebroyage et séchage.....	20
II.3. Synthèse des composites BCTZ / PVC.....	20
II.3.1. Choix et pesée des précurseurs	20
II.3.2. Broyage	21
II.3.3. Mise en forme par pressage a chaud	21
II.4. Synthèse des films composites BCTZ / PVC	21
II.4.1. Mélange et broyage à sec	21
II.4.2. Mise en solution.....	22
II.5. Techniques de caractérisation	22
II.5.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	22
II.5.2. Microscope électronique à balayage	23
II.5.3. Spectroscopie infrarouge	23
II.5.4. Mesures diélectriques.....	23
II.5.4.1. Constante diélectrique (ϵ_r)	24
II.5.4.2. Pertes diélectriques ($\tan \delta$)	24
II.5.5. Spectroscopie d'impédance complexe	25
II.5.6. Conductivité électrique(σ)	26
Chapitre. III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	27
III. 2. Caractérisation de la poudre BCTZ.....	27
III. 2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	27
III. 2. 2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	27
III. 2. 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	28
III. 3. Caractérisation des composites BCTZ / PVC	29
III. 3.1. Caractérisation par microscopie électronique a balayage (MEB)	29

III. 3. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	29
III. 3. 3. Etude des propriétés diélectriques	31
III.3.3.1. Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence à température ambiante	31
III.3.3.2. Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence	32
III.3.3.3. Variation de la permittivité relative en fonction de la température à 1 KHz.....	32
III.3.3.4. Variation des pertes diélectriques en fonction de la température à 1 KHz.....	33
III.3.4. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe.....	34
III.3.4.1. Variation de Z' en fonction de la fréquence.....	34
III.3.4.2. Variation de Z'' en fonction de la fréquence.....	36
III.3.4.3. Effet de la partie réelle sur la partie imaginaire de l'impédance	37
III.3.5. La conductivité électrique	38
III.4. Caractérisation des films composites BCTZ / PVC	40
III.4.1. Caractérisation par microscopie électronique a balayage.....	40
III.4.2. Caractérisation diélectrique de film composite 25%BCTZ + 75% PVC	40
III.4.2.1. Permittivité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence à température ambiante	40
III.4.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance	41
III. 4. 3.1. Effet de la fréquence sur la partie réelle d'impédance (Z') à différentes températures	41
III. 4.3.2. Effet de fréquence sur la partie imaginaire (Z'') de l'impédance a différentes températures	42
III. 4.3.3. Variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures.....	43
III.4.4. La conductivité électrique	43
Conclusion générale	45
Les références bibliographiques	47

Introduction générale

Introduction générale

Les progrès de la science fondamentale conduit au développement de nouveaux types de matériaux fonctionnels. Les matériaux, les alliages, les céramiques, les polymères et les composites ont joués un rôle vital pendant des siècles puisqu'ils permettent de répondre aux besoins de l'homme. Les céramiques et les polymères ont été exploités entant que matériaux fondamentaux dans le domaine de la science des matériaux depuis des décennies. Le domaine de la céramique et des polymères a connu au cours de ces dernières années par la découverte des nouvelles classes de matériaux fonctionnelles a savoir les matériaux composites [1].

Un matériau composite typique et un système constitué par l'association à l'échelle microscopique de deux ou plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires. En général un matériau composite est composé d'un renfort (charge) qui est enrobé par une matrice. Cette dernière tient le renfort selon sa forme désirée, tandis que le renfort améliore les propriétés physiques et mécanique globales de la matrice. Cela permet d'associer un ensemble de propriétés mécaniques et physiques qui étaient impossible d'obtenir avec les composants pris de façon isolée [2].

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des technologies permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. Les charges que l'on rencontre souvent sont des charges minérales, poudres métalliques, fibre de verre ou le noir de Carbone. Les charges présentes dans la matrice polymère, ont en général, une taille de l'ordre du micron et permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Par exemple la combinaison d'une matrice polymère avec une céramique piézoélectrique, forme un composite à propriétés performantes, qui est utilisé comme capteurs dans des applications médicales, et hydrophones,... etc [2, 7].

Dans ce travail, nous avons synthétisés et caractérisés une céramique piézoélectrique sans plomb qui est $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ (BCTZ), ensuite nous avons élaborés et étudiés les propriétés structuralles, diélectriques des composites à base de BCTZ et à matrice polymère qui est le PVC, les propriétés électriques des différents composites synthétisé ont été étudiés par spectroscopie d'impédance complexe. Le présent mémoire est divisé en trois chapitres qui sont :

Chapitre 1 : Généralités.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales.

Chapitre 3 : Résultats et discussions.

Chapitre. I: Généralités

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux composites : leurs constituants et leurs classifications. Ensuite, nous donnerons un aperçu sur les matériaux diélectriques ferroélectriques et piézoélectriques.

I. 2. Matériaux composites

I. 2. 1. Définition

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives des constituants associés se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques, électriques et/ou physico-chimiques améliorées. Le matériau composite est constitué d'un renfort qui contribue aux propriétés mécaniques de la pièce et d'un liant, appelé matrice. Le rôle de la matrice est d'assurer la cohésion entre les éléments du renfort, de garantir la tenue à l'environnement (corrosion, vieillissement humide) et la tenue en température. Il est possible de créer des matériaux hétérogènes permettant, par exemple de réduire la masse d'une pièce tout en améliorant ses propriétés mécaniques, grâce à l'association d'un renfort fibreux et d'une résine organique [3]. Autres exemples : les meilleurs coefficients de couplage électromécaniques couplés avec leurs impédances acoustiques plus adaptées, permettent une bonne résolution en imagerie médicale [4].

I. 2. 2. Classification des composites

Les composites peuvent être classés selon la nature de la matrice, ainsi on trouve : composite à matrice polymère (CMP), composite à matrice céramique (CMC) et composite à matrice métallique (CMM). Une autre voie de classification est basée sur la forme de renfort, on trouve ainsi les composites particuliers (composé de particules), composites fibreux (composé de fibres). La classification de tous les types des composites est résumée dans le schéma ci-dessous :

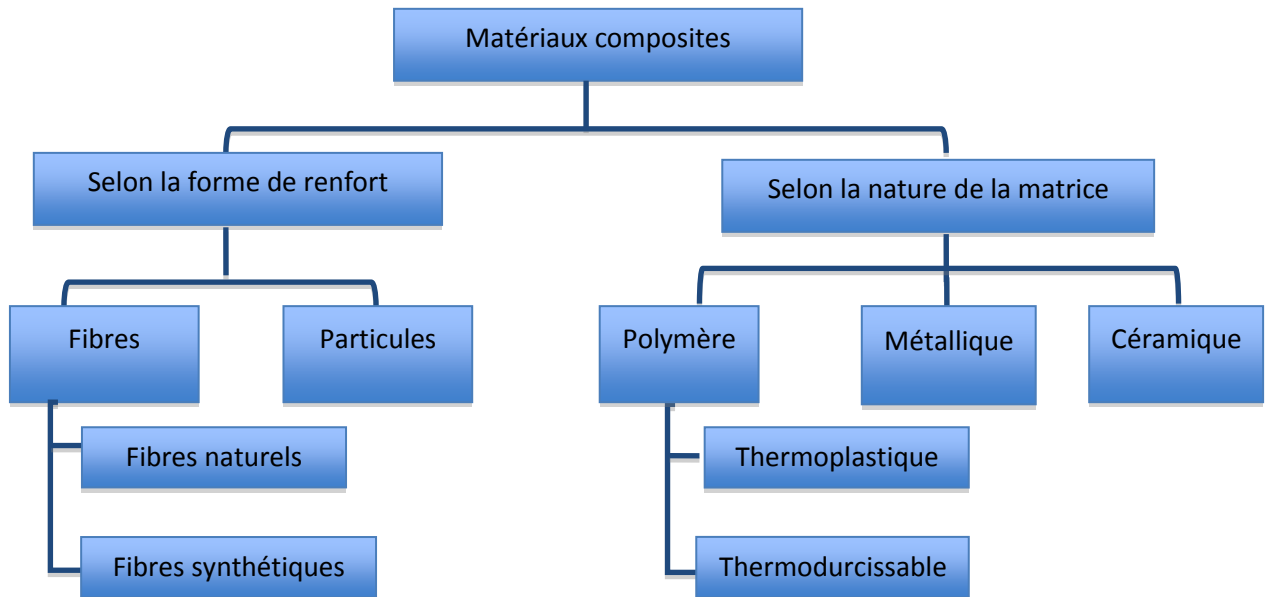


Figure. I.1: Classification des matériaux composites [1].

I. 2. 2. 1. Composites à matrice polymère (CMP)

Les composites à matrices polymères sont très répandues en raison de leurs faibles coûts et de leur procédé de fabrication simple. Dans l'industrie, les polymères les plus utilisés comme matrice dans les composites sont: les résines époxy, polyester, polypropylène, polychlorure de vinyle... etc. Les CMP permettent d'élargir le domaine d'utilisation des polymères [1, 2].

Différents arrangements spatiaux définis par les connectivités entre les deux phases (renfort et matrice) sont possibles, ils définissent et influencent directement les performances du composite. Il existe dix combinaisons possibles de connectivité, répertoriées par Newnham [5, 6] et présentées sur la figure I.2.

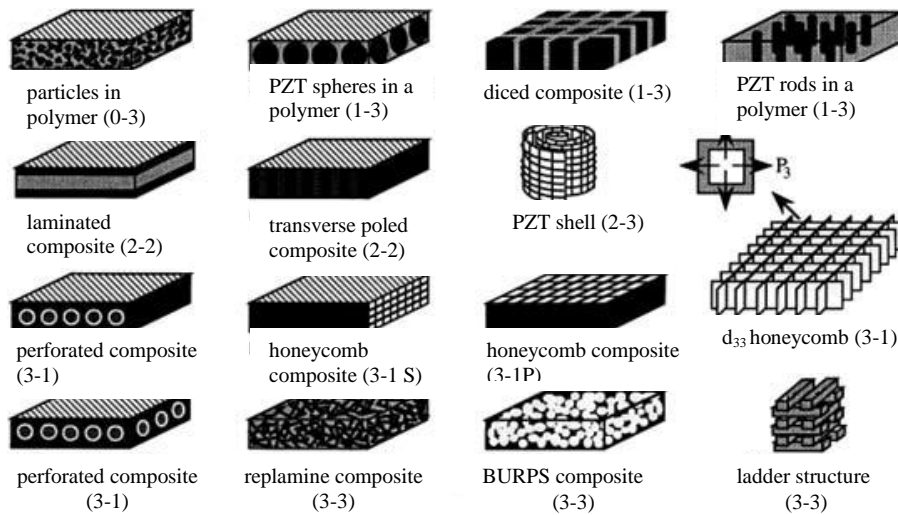


Figure. I. 2 : Connectivités des composites céramique/polymère [5].

Dans notre travail, on s'intéresse aux composites 0-3 qui sont plus facile à réaliser et moins coûteux.

I. 2. 2. 2. Les composites 0-3

Les composites de connectivité 0-3 correspondent à des particules de céramiques noyées dans une matrice polymère (Figure I.3). Des couches fines peuvent être obtenues par des procédés de coulage en bande (tape casting) ou sérigraphie (screen printing). De plus, la mise en forme est facilitée par la matrice polymère. Les propriétés effectives correspondantes à cette connectivité sont relativement faibles. En effet, pour obtenir des performances électromécaniques intéressantes, une fraction volumique importante est nécessaire (plus de 60%) [8, 9] ce qui conduit à un mélange de connectivités 0-3 et 3-3 et limite la flexibilité.

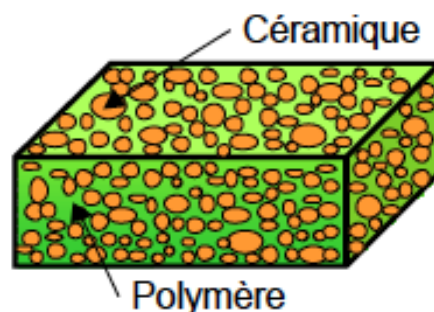


Figure I. 3: Représentation schématique d'un composite à matrice polymère 0-3.

I. 3. Les constituants du composite polymère/céramique

Ce type de composite est constitué d'une matrice polymère dans laquelle sont noyées les particules de céramiques.

I. 3. 1. Les céramiques

Le terme céramique recouvre des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux,.....) ou celui des céramiques techniques: céramiques à applications mécaniques et thermomécaniques ou céramiques à applications électroniques. Une céramique peut être définie comme un matériau polycristallin comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains (Fig. I.4) [10].

Les céramiques sont mises en forme à partir d'une poudre de granulométrie adaptée qui est agglomérée par compactage, ensuite la densification de cet agglomérat est obtenue par un traitement thermique appelé : frittage.

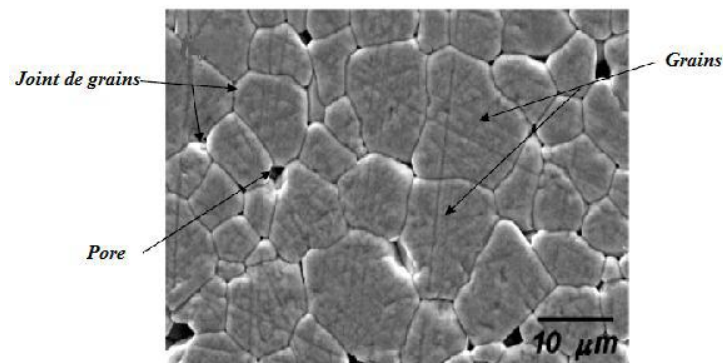


Figure I. 4: Microstructure d'une surface céramique polie

I. 3. 1. 1. Quelques propriétés physiques des céramiques

I. 3. 1. 2. La piézoélectricité

I. 3. 1. 2. a. Historique

L'observation qualitative de phénomène piézoélectrique a été faite en 1817 par le minéralogiste l'Abbé Rensé Just Haut. Il fut le premier à observer un phénomène électrique qui résulte d'une contrainte mécanique sur certains cristaux. En 1880, la piézoélectricité a été mise en évidence par les frères Pierre et Jacques Curie. Ces derniers

ont montrés que certains cristaux (tels que : quartz, niobate de lithium, canne à sucre et sel de Rochelle.....) génèrent une polarisation électrique sous contraintes mécaniques c'est à dire produisent une charge électrique sous contraintes mécaniques (l'effet piézoélectrique directe). Le phénomène réversible (l'effet piézoélectrique inverse), fut énoncé théoriquement par Lippmann en 1881 et vérifié expérimentalement par les frères Curie dans la même année [11].

I. 3. 1. 2. b. Définition

Le mot "Piézoélectricité" est composé d'une part du préfixe "Piézo", provenant du mot grec "piézein", signifiant "presser"; d'autre part d' "électricité".

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) de se polariser sous l'effet d'une contrainte mécanique : c'est l'effet piézoélectrique direct (Fig. I.5a).

L'effet piézoélectrique est réversible: ces matériaux peuvent aussi se déformer par application d'un champ électrique : effet inverse (Fig. I.5b).

L'effet direct est utilisé dans les capteurs, et l'effet indirect est à la base des actionneurs.

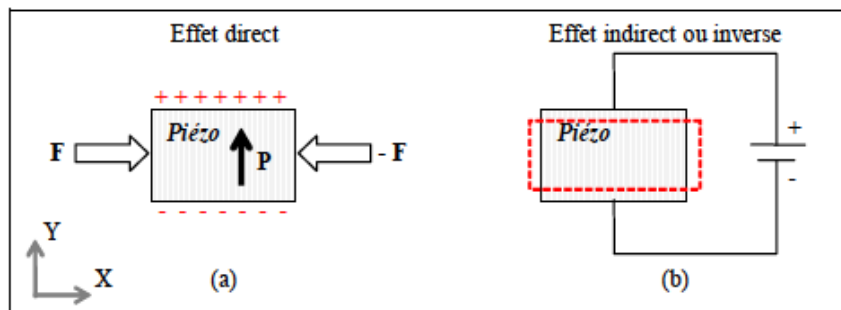
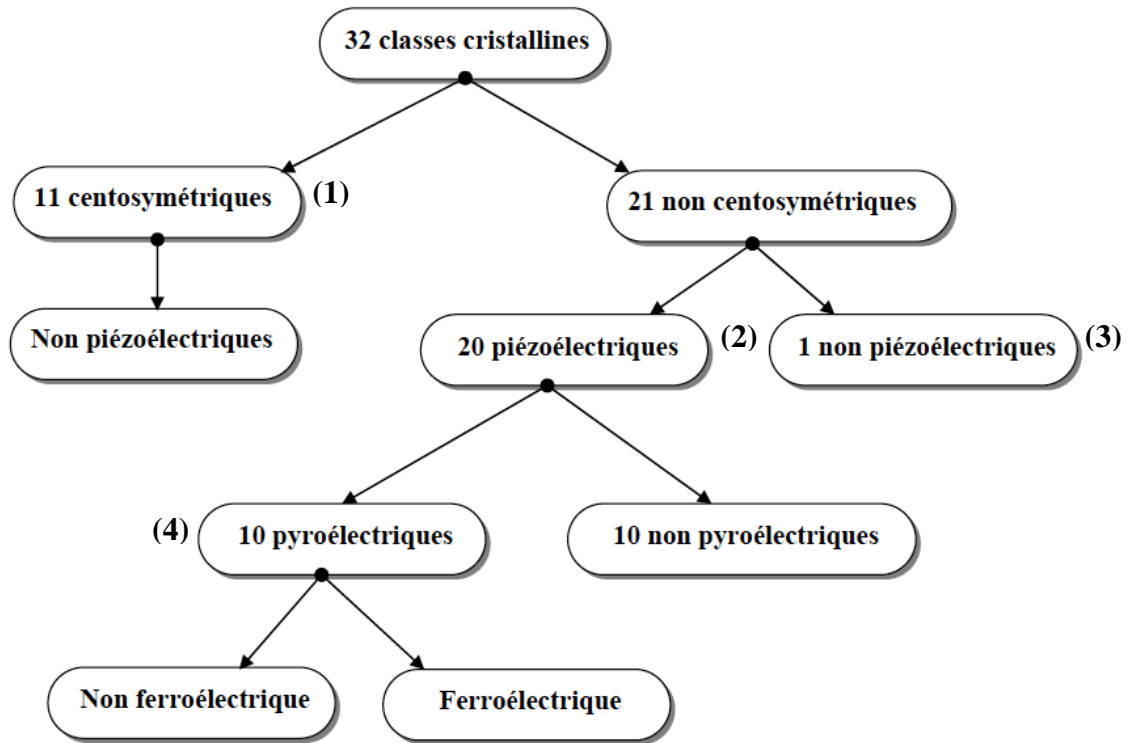


Figure I. 5 : Présentation des effets piézoélectriques directs et inverse [12].

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques. La symétrie macroscopique d'un cristal est caractérisée par un des 32 groupes ponctuels cristallographiques représentés dans la figure I.6. Parmi ces 32 classes cristallines, 21 sont non centro-symétriques, dont 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement non centrosymétrique.



(1) : -1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3,-3/m, 6/m, 6/mmm, m3, m3m.

(2) : 222, -4, 422, -42m, 32,-6,-6m2, 622, 23,-43m, (4).

(3) : 432.

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

Figure I. 6 : Classes cristallines [13].

I. 3. 1. 2. c. Quelques céramiques piézoélectriques

- **Céramique de type PZT**

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zirconate-titanate de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Le PZT est un matériau piézoélectrique de formule $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, et cristallise dans la structure pérovskite. Le matériau PZT est très utilisé dans l'industrie surtout dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectrique [14].

- **Céramique de type BCTZ**

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$: est un matériau piézoélectrique sans plomb, présente une réponse piézoélectrique élevée, une grande constante diélectrique et une forte polarisation

spontanée, surtout pour la composition proche de zone morphotropique (LPM) : $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (BCTZ) [15].

Le BCTZ est synthétisé par différentes méthodes telles que la synthèse par voie liquide (le procédé sol-gel, la co-précipitation) et la synthèse par voie solide. La technique d'élaboration par voie solide est très utilisée dans l'industrie puisque c'est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus utilisée pour préparer les solutions solide de BCTZ.

I. 3. 1. 3. La pyroélectricité

Les pyroélectriques sont les 10 classes des cristaux piézoélectriques non-centro symétriques. Ils possèdent une polarisation électrique même en absence de contrainte ou de champ électrique extérieur, le moment dipolaire permanent dépend de la température [16].

I. 3. 1. 4. La ferroélectricité

I. 3. 1. 4. a. Historique

Le terme ferroélectricité, fut employé pour la première fois par Muller en 1935, qui a fait l'analogie entre le comportement hystérésis de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques. L'étude des matériaux ferroélectriques est relativement récente ; il a fallu attendre le début des années 1950 et la découverte d'oxydes ferroélectriques simples de structure pérovskite pour pouvoir progresser dans la compréhension de cette propriété [17].

Aujourd'hui, les matériaux ferroélectriques sont très largement exploités en microélectronique en raison de leurs propriétés diélectriques qui peuvent être ajustées avec la composition chimique ou encore la mise en forme du matériau. Ils sont utilisés pour la réalisation de divers composants : filtres, condensateurs,... etc.

I. 3. 1. 4. b. Définition

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques pour lesquels la direction de polarisation spontanée peut être inversée par l'action d'un champ électrique externe.

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région, appelée « domaine ferroélectrique », présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre, l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre. La frontière entre deux domaines est appelée « paroi ou mur de domaines » [11,12, 18]. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisation des différents domaines [4].

I. 3. 1. 4. c. La polarisation des matériaux ferroélectriques

Les céramiques polycristallines sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines dont les dipôles sont orientés aléatoirement, ainsi en l'absence de champ électrique, la polarisation globale est nulle. En appliquant un champ électrique intense (dit de polarisation), les domaines s'orientent parallèlement à ce champ et conservent cette direction, même en l'absence de champ (Fig. I.7). Le cristal est alors polarisé, cette polarisation n'est stable que dans un intervalle de température donné. Au-delà de la température de curie, il se produit une transition de phase et le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. Il perd alors ses propriétés piézoélectrique[12,11].

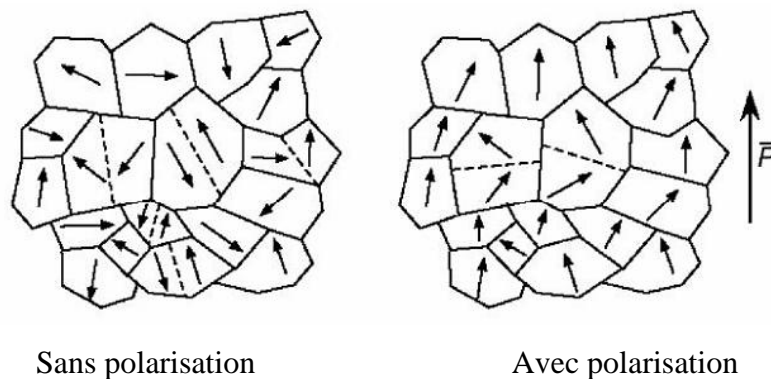


Figure I. 7 : Représentation en 2D des domaines ferroélectriques [19].

I. 3. 1. 4. d. Les différents types de polarisation

On distingue quatre types de polarisation: électronique, atomique, d'orientation et interfaciale (Figure I.8) :

➤ **Polarisation électronique**

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

➤ **Polarisation ionique (atomique)**

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

➤ **Polarisation d'orientation (dipolaire)**

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

➤ **Polarisation charge d'espace (interfaciale)**

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









Type de polarisation	Sans champ électrique	Avec champ électrique
Electronique		
Atomique		
D'orientation		
De charge d'espace		

Figure I. 8: Représentation des différents types de polarisation [20].

La polarisation totale dans un matériau est donnée par la somme de ces quatre types :

$$P_T = P_e + P_{at} + P_o + P_c$$

I. 3. 1. 4. e. Ferroélectricité et transitions de phases

La ferroélectricité existe dans un domaine restreint de température. La borne inférieure est de 0K et la borne supérieure appelée température de transition ou température de curie (T_C) est celle pour laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale d'un état polaire vers un état où la polarisation spontanée disparaît, cet état est appelé paraélectrique. À température supérieure à T_C ($T > T_C$) : état paraélectrique qui a un comportement proche de celui d'un diélectrique linéaire, à $T < T_C$: état ferroélectrique s'accompagne de perte de centre de symétrie. Les transitions se font vers des phases cristallines possédant de moins en moins d'éléments de symétrie [21].

I. 3. 1. 4. f. Cycle d'hystérésis ferroélectrique

En absence d'un champ électrique extérieur, la direction de polarisation des domaines est orientée aléatoirement. Après application d'un champ électrique extérieur, la direction de polarisation peut être réorientée.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis qui représente la courbe d'évolution de la polarisation (P) en fonction du champ électrique appliqué (E) (Fig. I.9) [11] :

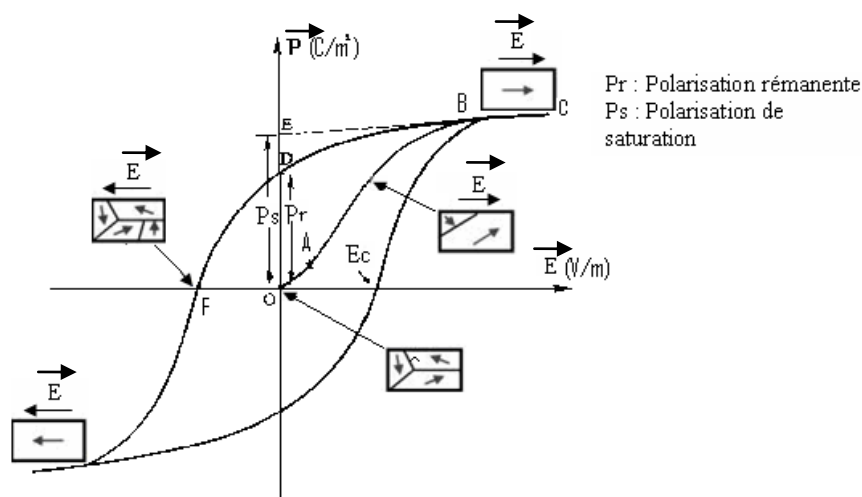


Figure I. 9 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

La polarisation rémanente (P_r) est la valeur de polarisation à champ nul, E_C est le champ correctif : il correspond au champ nécessaire pour annuler la polarisation.

Un faible champ électrique appliqué implique une faible polarisation (segment OA). On constate que pour un champ électrique élevé la polarisation croît, le nombre de domaines orientés suivant le champ électrique augmente (segment AB). A un champ plus élevé, on obtient une saturation, c'est à dire tous les domaines sont orientés suivant le champ électrique (segment BC). Lorsque le champ électrique diminue, la polarisation diminue mais ne s'annule pas. L'application d'un champ électrique dans le sens opposé mène à une réorientation des domaines suivant le champ \vec{E} [21].

En vertu de la polarisation rémanente, un matériau ferroélectrique peut être polarisé si on le soumet à un champ électrique supérieur au champ coercitif. Un matériau ferroélectrique polarisé présente alors des propriétés piézoélectriques [22].

I. 3. 1. 4. j. Les oxydes ferroélectriques à structure pérovskite

Les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite sont des oxydes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 , où **A** représente un cation de grand rayon atomique ou ionique avec un nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, ...), et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), et **O** est l'ion d'oxygène [21].

La structure pérovskite idéale peut être représentée par une maille cubique, les sommets du cube sont occupés par le cation A, le centre est occupé par le cation B et les oxygènes sont situés au centre des faces [11] (Figure I.10) :

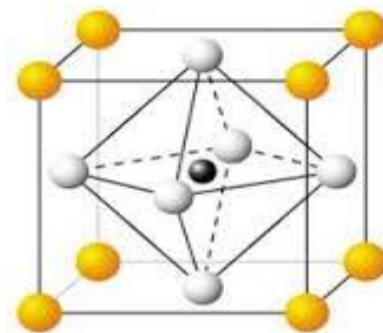


Figure I. 10 : Structure pérovskite cubique.

I. 3. 2. Les polymères

I. 3. 2. 1. Définition

Un polymère est une molécule de masse moléculaire élevée définie comme un enchaînement d'unités structurales répétitives unies les unes aux autres par des liaisons covalentes (l'unité de répétition dans le polymère étant le monomère) [23]. Les polymères présentent la catégorie de matériaux les plus utilisés dans le monde grâce notamment à leur faible coût et au large éventail d'applications possibles. Il en existe trois grandes catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Grâce à leur facilité de mise en œuvre et à leur possibilité d'être fondus plusieurs fois, les thermoplastiques constituent environ 80% du marché mondial. Les thermoplastiques de grand tonnage sont : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) [24].

I. 3. 2. 2. Présentation du polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle $(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$ (Fig. I. 11) est un polymère thermoplastique connu généralement sous le nom PVC, il est obtenu par la polymérisation radicalaire des monomères de chlorure de vinyle $(\text{CH}_2=\text{CHCl})$. Celui-ci est obtenu par la pyrolyse d'un intermédiaire, le 1, 2 dichloro-éthane, produit lui-même par chloration de l'éthylène au moyen de chlore et / ou d'acide chlorhydrique. La polymérisation se fait en milieu aqueux, en autoclave, à une température de 30°C à 70°C et sous une pression modérée inférieure à 20 bars. On obtient alors des grains poreux (capables d'absorber le plastifiant et de former une poudre sèche) ou des grains denses (qui formeront une suspension stable dans les plastifiants sous forme de pâte plus ou moins visqueuse) et qui sont ensuite séchés. Le PVC est très utilisé grâce notamment à son faible coût, et la grande diversité des applications possibles.

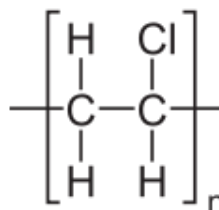


Figure I. 11 : Structure du poly (chlorure de vinyle).

Le PVC plastifié est largement utilisé dans l'industrie et dans des applications variées: isolation de câbles électriques, revêtements de sol, volets roulants, revêtements de sièges de voitures, film thermo soudé pour le conditionnement d'aliments, flacons, bouteilles dans des applications médicales (nécessaires de transfusion et de perfusion, appareils médicaux). Pour les applications destinées à contenir du sang ou des solutés massifs aqueux, la comparaison des principaux polymères face aux critères purement technologiques, fait apparaître que le PVC est pratiquement le seul polymère satisfaisant à l'ensemble de ces critères. Le PVC occupe donc une place particulière dans le développement de l'arsenal polymérique mis à la disposition de la technique médicale et pharmaceutique. En même temps, c'est probablement le polymère qui a suscité le plus de questions du point de vue de la toxicologie et de l'environnement [25, 24].

I. 4. Matériaux diélectriques

I. 4. 1. Définition

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique [26].

On distingue deux types de diélectriques [27]: diélectriques idéaux, et diélectriques réels.

- Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charges libres dans leurs structures, à moins qu'ils soient soumis à l'action des facteurs ionisants externes provoquant la perte de leurs propriétés diélectriques.
- Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans ces types des diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique, par la susceptibilité électrique [28].

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (\text{I.1})$$

Avec

χ : est la susceptibilité électrique, c'est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique.

\vec{P} : est la polarisation du diélectrique.

\vec{E} : est le champ électrique appliqué.

I. 4. 2. Les grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

I. 4. 2. a. La constante diélectrique (permittivité diélectrique)

La constante diélectrique symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative [28, 29] :

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

C'est à dire du rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle de la constante diélectrique du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$).

ϵ' : Constante diélectrique du matériau ce défini aussi :

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (\text{I.3})$$

$\epsilon' = \epsilon_r = \epsilon$ est la partie réelle.

ϵ'' : partie imaginaire.

ϵ^* : permittivité relative complexe ou constante diélectrique complexe

I. 4. 2. b. Les pertes diélectriques ($\tan \delta$)

L'angle de pertes δ est défini comme étant l'angle complémentaire du déphasage entre la tension U entre les conducteurs et le courant de fuite I (composante réelle) traversant l'isolant.

La tangente de l'angle des pertes δ caractérise les pertes diélectriques d'un condensateur. Dans le cas des pertes très faibles, on peut appliquer l'approximation $\tan(\delta) = \cos(\varphi)$. En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'ohm (Fig. I.12), la tangente de l'angle de pertes s'exprime alors par la relation :

$$\tan \delta = \frac{I_r}{I_c} \quad (\text{I.4})$$

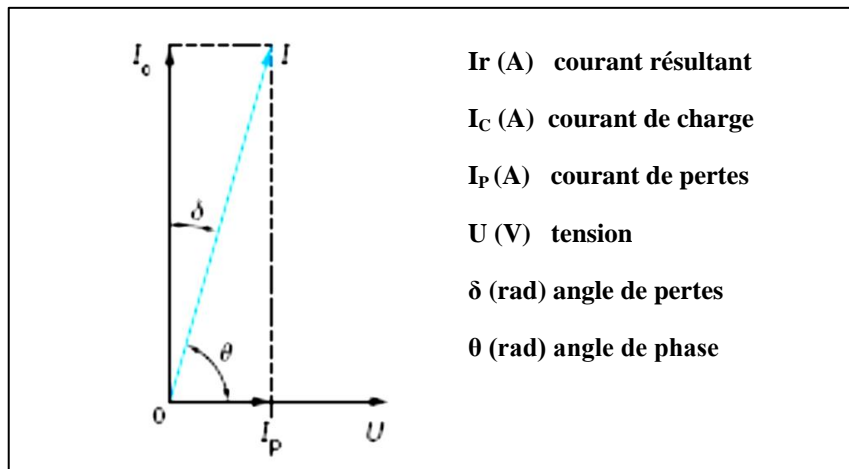


Figure I. 12: Diagramme de Fresnel pour un condensateur contenant un diélectrique réel [30].

Un dipôle capacitif idéal possède une résistance parallèle infinie, se traduisant par ($\tan \delta$) tend vers 0.

On définit aussi les pertes diélectriques comme étant le rapport de l'énergie dissipée à l'énergie maximum stockée d'après KITTEL par [29] :

$$\tan \delta = \frac{W_{perdue}}{W_{stockée}} \quad (\text{I.5})$$

La valeur $\tan(\delta)$ est appelée facteur de dissipation diélectrique.

L'angle de pertes caractérise la qualité d'un isolant :

- bon isolant \rightarrow résistance d'isolement R élevée (δ faible).
- mauvais isolant \rightarrow R faible (δ élevé).

En pratique, un bon matériau diélectrique présent un faible facteur de dissipation ($\tan(\delta) < 10^{-2}$).

I. 4. 2. c. La résistivité (ρ)

La résistance d'isolement traduit la faculté du matériau à s'opposé au passage d'un courant continu. Pour un diélectrique parfait, la résistivité est infinie. Mais comme les propriétés de conduction d'un matériau sont régies par la structure de bande de celui-ci,

qui n'étant jamais infini en raison de la présence de défauts, les matériaux diélectriques parfaits n'existent pas. Pour un matériau diélectrique, la valeur de la résistivité doit être supérieure à $10^{11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [31], elle est donnée par la relation :

$$\mathbf{R} = \rho \frac{e}{S} \quad (\mathbf{I.6})$$

R : la résistance d'isolement (Ω).

ρ : la résistivité d'isolement ($\Omega \text{ cm})^{-1}$.

S : la surface de l'électrode (cm^2).

e: l'épaisseur du diélectrique (cm).

I. 5. Objectifs de notre travail

Le but de ce travail est :

- ✓ La synthèse de matériau piézoélectrique $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ par voie solide.
- ✓ La synthèse des composites à matrices polymère BCTZ/PVC (10, 25, 50% en volume de BCTZ) sous deux formes (pastille, film).
- ✓ Caractérisation structurale des particules BCTZ et des composites BCTZ/PVC par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage MEB, spectroscopie infrarouge.
- ✓ Etude des propriétés diélectriques des différents composites synthétisés.
- ✓ La caractérisation des composites par spectroscopie d'impédance complexe.

Chapitre. II

Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. Tout d'abord, on décrit la méthode utilisée pour la synthèse des poudres BCTZ et des composites BCTZ/PVC, ensuite on présente les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés structurales, diélectriques et électriques.

II.2. Synthèse de BCTZ par voie solide

La méthode utilisée pour la préparation de la poudre BCTZ est la voie solide. Cette méthode est largement utilisée en raison de la facilité de sa mise en œuvre et son faible coût. Elle consiste à faire réagir les réactifs, sous forme de carbonate et d'oxyde à haute température suivant les étapes ci-dessous :

II. 2. 1. Choix des précurseurs et pesée

Les carbonates et les oxydes utilisés pour la synthèse de BCTZ (BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2) sont des produits commerciaux sous forme de poudres. Les masses pesées ainsi que les caractéristiques des différents précurseurs sont regroupées dans le tableau II.1. Les masses des différents précurseurs sont obtenus selon les proportions stœchiométriques données par l'équation suivante :



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

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Masse pesée (g)	Etat physique
Carbonate de baryum	BaCO_3	99	197.3359	15.04755	Solide
Carbonate de calcium	CaCO_3	96	100.0869	1.3468	Solide
Oxyde de titane	TiO_2	99	97.8658	6.44828	Solide
Oxyde de zirconium	ZrO_2	99	123.2228	1.10543	Solide

II. 2. 2. Mélange et broyage par attrition

Le mélange et broyage des différents précurseurs ont été effectués par attrition en présence de billes en zircon ($ZrSiO_4$) de 1.5 mm de diamètre, le solvant utilisé est l'éthanol pour éviter l'hydratation des carbonates. La quantité du solvant est ajustée afin que le mélange surnage légèrement au-dessus des billes. Ce type de broyage permet d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène et une surface spécifique de la poudre très élevée. Le broyeur par attrition utilisé est représenté sur la figure II. 1a.

L'ensemble : précurseurs +bille+ éthanol est introduit dans une jarre en téflon. Le mélange est mis en mouvement de rotation grâce à un bras mélangeur constitué d'un axe vertical muni de bras horizontaux (Fig. II.1b), lui-même recouvert de téflon pour éviter toute pollution métallique, animé d'un mouvement de rotation assuré par un moteur.

Après deux heures de broyage, le mélange 'poudre + billes+ solvant' est tamisé afin de séparer les billes de la suspension puis séché à 100°C dans l'étuve, la poudre est récupérée et broyée manuellement à l'aide d'un mortier.

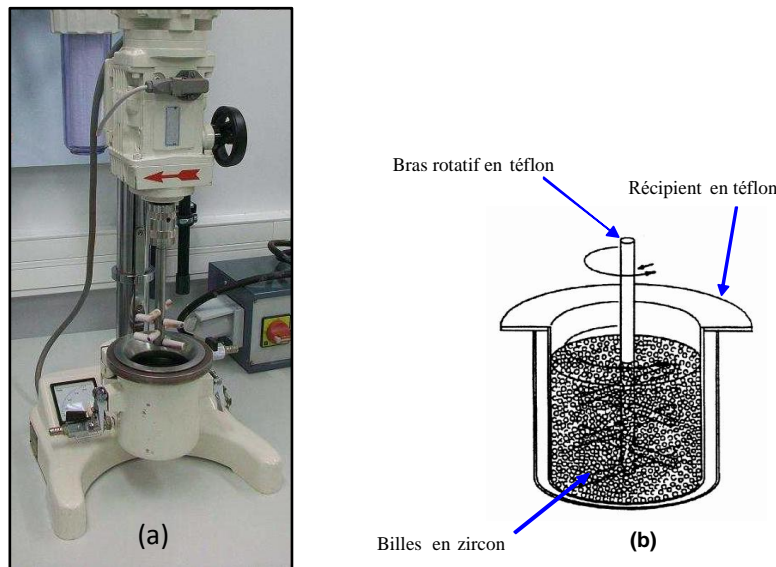


Figure II.1: (a) photographie de l'attritor utilisé, (b) Schéma de la jarre d'attritor.

II. 2. 3. Calcination

La poudre obtenue après les opérations précédentes est versée dans un creuset en alumine, puis introduit dans un four programmable pour subir un premier traitement thermique appelé : calcination ou chamottage. Ce dernier est réalisé à 1300°C pendant

deux heures. La vitesse de chauffe (montée) et de refroidissement (descente) est de 5°/min.

Le mélange des poudres réagit par des phénomènes de diffusion en phase solide. Pour former la phase désirée, au cours de cette réaction, il y a dégagement de dioxyde de carbone et d'un peu de vapeur d'eau. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant cette opération.

Le cycle de traitement thermique adopté pour la calcination de la poudre BCTZ est illustré sur la figure II.2 :

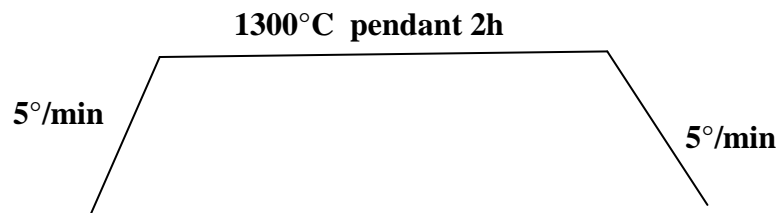


Figure II. 2 : Cycle thermique de la calcination de la poudre.

II. 2. 4. Rebroyage et séchage

Le but de cette étape est d'homogénéiser la poudre, et de réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. La barbotine est ensuite séchée puis la poudre est tamisée.

II.3. Synthèse des composites BCTZ / PVC

La synthèse des matériaux composites PVC/BCTZ contenant différentes proportions de charge BCTZ (10, 25 et 50% volume) a été effectuée selon les étapes suivantes:

II. 3. 1. Choix et pesée des précurseurs

Les poudres utilisées pour la synthèse des composites BCTZ / PVC sont : la poudre de PVC de densité 1,35g/cm³ de type SE-1200 (qui est produite au niveau de l'entreprise CABEL Algérie), et la poudre de BCTZ de densité 5,68g/cm³ synthétisée précédemment. Les masses pesées pour préparer chaque composite sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Les masses de PVC et BCTZ.

Les composites	Masse de BCTZ (g)	Masse de PVC (g)
50%BCTZ+50%PVC	2,84	0,67
25%BCTZ+75%PVC	1,42	1,01
10%BCTZ+90%PVC	0,56	1,21

II. 3. 2. Broyage

Le cobroyage des poudres BCTZ et PVC a été réalisé par voie sèche manuellement à l'aide d'un mortier pendant 15 min, pour donner aux mélanges une bonne homogénéité et augmenter sa réactivité lors de l'élaboration des composites.

II. 3. 3. Mise en forme par pressage à chaud

La mise en forme des différents composites a été effectuée selon un procédé qui consiste à :

- Introduire dans un moule métallique une quantité nécessaire de la poudre composite à compacter.
- Placer l'ensemble (moule+poudre) dans l'étuve et chauffer à 180°C pendant 15 min.
- On retire rapidement l'ensemble de l'étuve et on applique immédiatement à chaud, une force de 20 kN à l'aide d'une presse uniaxiale.

Après refroidissement, on récupère la pièce sous forme d'une pastille de 13mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

II.4. Synthèse des films composites BCTZ / PVC

La synthèse des films composites BCTZ/PVC avec différentes proportions de charge BCTZ (10, 25 et 50% en volume) a été faite en deux étapes :

II. 4. 1. Mélange et broyage à sec

On mélange la poudre BCTZ dans la matrice de polychlorure de vinyle (PVC) manuellement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, la durée de broyage est fixée à 15 min pour tous les composites.

II. 4. 2. Mise en solution

La poudre issue de broyage, est introduite dans un bécher contenant le cyclohexanone (25 ml de cyclohexanone → 2,5g de PVC), un barreau magnétique est mis à l'intérieur de bécher. L'ensemble est placé sur un agitateur magnétique pour subir une forte agitation pendant 30 min. Les masses de BCTZ et PVC, ainsi que le volume de cyclohexanone qu'il faut pour préparer chaque composite sont présentés dans le tableau II.3 :

Tableau II. 3 : Masses de BCTZ et PVC et le volume de cyclohexanone pour chaque composite.

Les composites	Masse de BCTZ (g)	Masse de PVC (g)	Volume de cyclohexanone (ml)
50%BCTZ+50%PVC	2,84	0,67	6,7
25%BCTZ+75%PVC	1,42	1,01	10,1
10%BCTZ+90%PVC	0,56	1,21	12,1

La solution visqueuse obtenue est versée sur des plaques de verre et laisser sécher à l'air libre pendant 24 heures.

II.5. Techniques de caractérisation

II. 5. 1. Analyse par diffraction des rayons X

Lorsqu'un matériau polycristallin est 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 2θ entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance interréticulaire par la formule de Bragg suivante :

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

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 diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique de la structure cristalline d'un matériau.

Le diagramme de diffraction 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.

II. 5. 2. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation microstructurale et morphologique, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe de MEB est le suivant: un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser, celui-ci réagit en réémettant des signaux. Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou pour l'analyse chimique. Le microscope utilisé au laboratoire est un modèle philips ESEM XL30.

II. 5. 3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse physicochimique, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. Cette méthode donne des informations sur la composition chimique d'un matériau à partir de son interaction avec un rayonnement électromagnétique donné. L'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes. La dégénérescence de ces niveaux se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'entre elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde.

C'est une méthode spectrale couramment appliquée en raison de la facilité de sa mise en œuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit et du faible coût de l'appareillage qu'elle nécessite. Elle est l'une des outils les plus puissants surtout dans l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque BRUKER TENSOR 27 à transformée de Fourier entre 500 et 4000 cm^{-1} .

II. 5. 4. Mesures diélectriques

Le but des mesures diélectriques est la détermination de la constante diélectrique (ϵ_r) et

des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence et de la température.

Afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes de l'appareil de mesure, les échantillons (pastilles et films) sont métallisés avec une couche fine de laque d'argent sur les deux faces pour constituer les deux armatures d'un condensateur plan. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP4284A.

II. 5. 4.1. Constante diélectrique (ϵ_r)

Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon en fonction de la température. Les valeurs de cette dernière sont prélevées directement de l'appareil utilisé (impédancemètre) sous faible niveau d'excitation (1V).

La valeur de la constante diélectrique relative est déduite à partir de la capacité utilisant la formule suivante [29]:

$$\epsilon_r = \frac{C.e}{\epsilon_0.S} \quad (\text{II. 2})$$

ϵ_0 : permittivité du vide, ($8.854.10^{-12}$ F/m).

S : surface de l'électrode (m^2).

C : capacité mesurée (F).

e : épaisseur de l'échantillon (m).

ϵ_r : permittivité relative.

II. 5. 4. 2. Pertes diélectriques ($\tan \delta$)

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

On définit le facteur de pertes diélectriques comme le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique, qui est égale aussi au rapport entre la partie imaginaire de constante diélectrique (ϵ'') et celle de la partie réelle ϵ' [12].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (\text{II.3})$$

Où δ est l'angle de pertes diélectriques.

Les pertes diélectriques traduisent le retard ou déphasage entre le champ électrique et la polarisation induite [32]. Les valeurs des pertes diélectriques sont données directement par l'impédancemètre.

II .5. 5. Spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une technique d'analyse largement utilisée pour les mesures des propriétés électriques des matériaux à base d'oxydes. Elle permet d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique.

Cette technique consiste à appliquer au système étudié une tension sinusoïdale (U) de faible amplitude et à mesurer le courant résultant (I), l'impédance est représentée par le

$$\text{nombre complexe suivant [33]} : \quad Z^* = \frac{U}{I} = Z' + jZ'' \quad (\text{II.4})$$

Z' : la partie réelle de l'impédance.

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

$$j^2 = -1$$

Les mesures d'impédance ont été effectuées en courant alternatif dans le domaine de température compris entre (30 et 180°C) à l'aide d'un impédancemètre HP4284A, sur des échantillons métallisés avec la laque d'argent sur les deux faces pour constituer les armatures d'un condensateur, la gamme de fréquence balayée est comprise entre 100 Hz et 1 MHz.

Théoriquement le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist ($Z'' = f(Z')$) est composé de trois contributions modélisées voir figure II.3:

- La contribution haute fréquences (HF), est attribuée à la réponse des grains ou du volume.
- La contribution moyenne fréquences (MF), correspond aux joints de grains.
- La contribution basse fréquences (BF) attribuable aux électrodes.

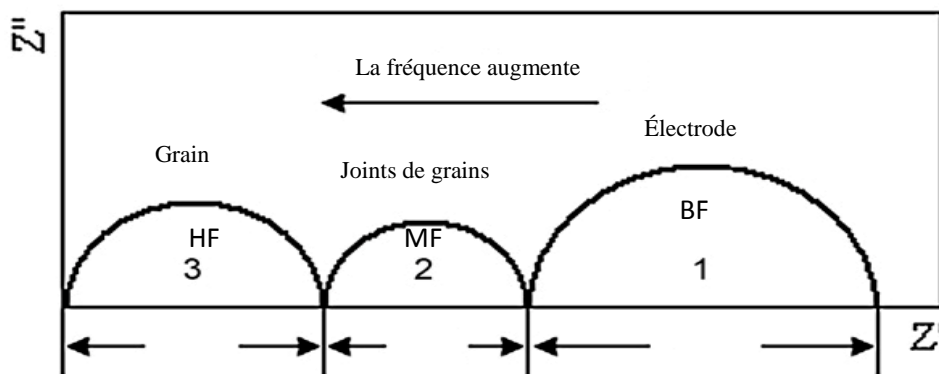


Figure. II. 3: Diagramme d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin.

II. 5. 6. Conductivité électrique (σ)

La conductivité électrique résulte de la migration des porteurs de charges mobiles dans un solide soumis à l'action d'un champ électrique.

La conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) d'un échantillon diélectrique peut être calculée en utilisant la relation suivante [31] :

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \tan\delta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

ω : la fréquence angulaire, $\omega=2\pi f$ (f : fréquence en Hz).

$\tan \delta$: pertes diélectriques.

Chapitre. III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus après la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie infrarouge de la poudre BCTZ synthétisée par voie solide. Ainsi que les résultats obtenus pour les composites (BCTZ /PVC) préparés sous différentes formes (pastilles et film mince).

III.2. Caractérisation de la céramique BCTZ

III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La Figure III.1 présente le diffractogramme de rayons X des poudres calcinées à 1300°C pendant 2 heures.

Les pics observés correspondent aux réflexions de la phase $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ [1,4]. L'indexation des pics a été effectuée en utilisant le logiciel X'pert high score plus.

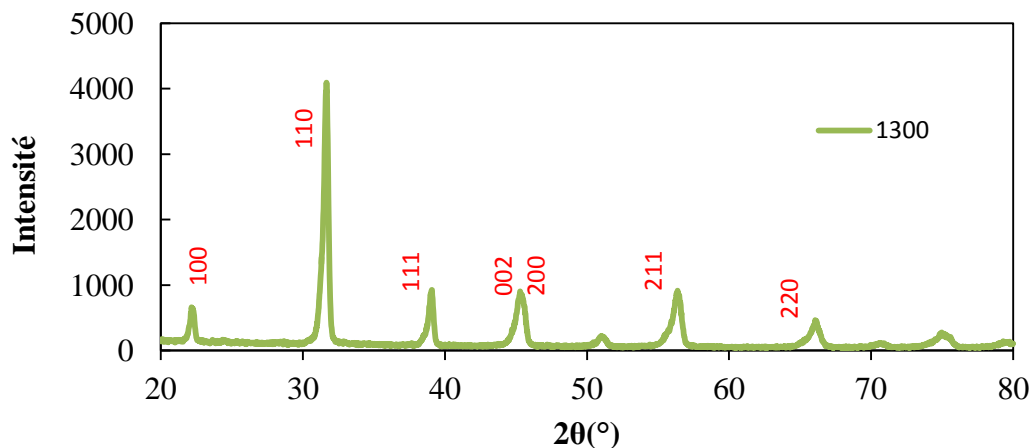


Figure.III.1 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre BCTZ calcinée à 1300°C.

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

La microstructure des poudres compactée a été observée par microscopie électronique à balayage. La micrographie présentée dans la figure III.2, montre que la pastille BCTZ présente des grains de différentes tailles réparties de façon homogène. On remarque aussi la présence de porosité puisque la pastille n'est pas frittée.

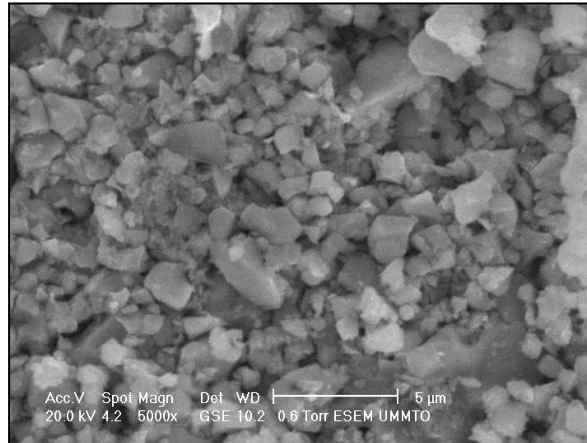


Figure III.2 : Micrographie MEB de la pastille BCTZ.

III. 2. 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la poudre BCTZ calcinée à 1300°C pendant 2 heures est représenté dans la figure III.3. Il révèle l'existence des bandes suivantes :

- Une bande à 1700 cm^{-1} : caractérise la vibration de déformation (H-O-H) des molécules d'eau présentes [40].
- La bande à 1485 cm^{-1} : correspond à la vibration d'élongation antisymétrique de la liaison Ba-O [16].
- La bande 517 cm^{-1} : caractérise la vibration des deux liaisons Ti-O et Zr-O dans les octaèdres TiO_6 et ZrO_6 , ce qui confirme la formation de la structure pérovskite BCTZ [4].

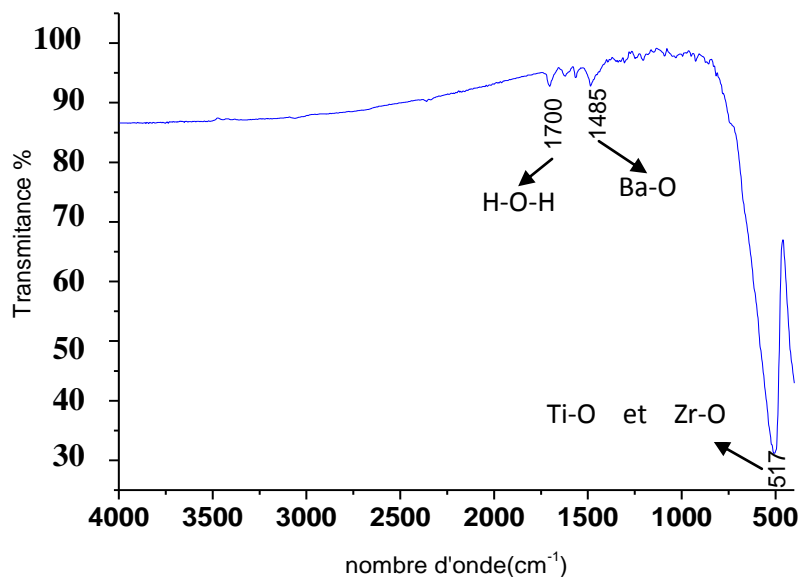


Figure III.3 : Spectre infrarouge de la poudre BCTZ calcinée.

III.3. Caractérisation des composites BCTZ / PVC

III.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microstructures correspondantes aux trois composites préparés (50%BCTZ +50%PVC, 25%BCTZ + 75%PVC et 10%BCTZ + 90%PVC) sont représentées dans la figure III.4. Elles montrent une distribution homogène avec présence de quelques pores. On remarque que la porosité augmente avec l'augmentation du pourcentage de PVC dans le composite, ce qui est expliqué par le fait que tous les pores sont recouvert (remplies) par la charge (BCTZ) dans le composite qui contient 50% BCTZ.

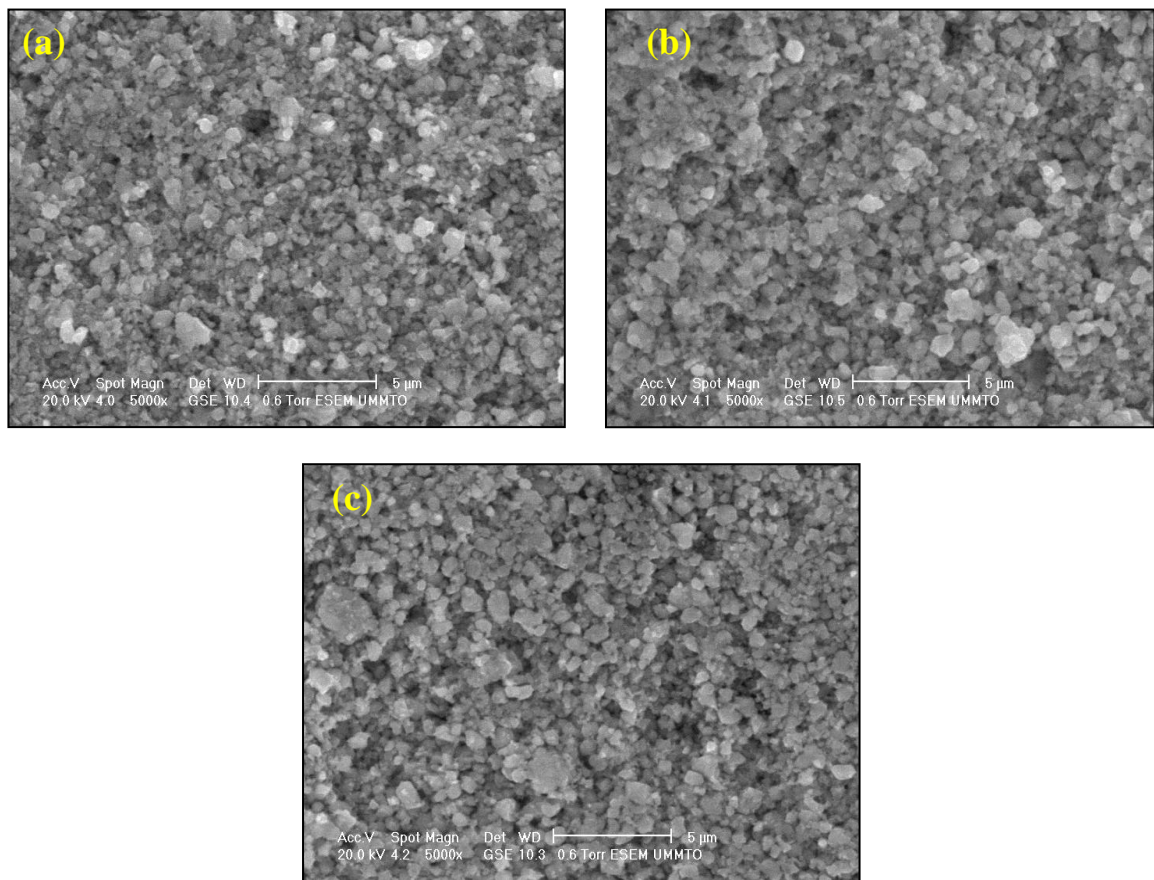


Figure III. 4 : Micrographie MEB des composites : (a) 50%BCTZ+50%PVC, (b) 25%BCTZ+75%PVC, et (c) 10%BCTZ+90%PVC.

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de PVC, et des trois composites étudiés sont présentés sur la figure III.5.

Le spectre bleu correspond au polymère PVC. Les principales bandes caractéristiques de ce dernier sont [34] :

609 cm^{-1} : élongation CCl,

959 cm^{-1} : déformation CH_2 ,

1253 cm^{-1} : déformation CH de CHCl ,

1426 cm^{-1} : déformation CH_2 dans la partie cristalline du polymère.

Les bandes à 1485 et 517 cm^{-1} sont caractéristiques de BCTZ :

1485 cm^{-1} : caractérise la vibration d'élongation antisymétrique de la liaison Ba-O.

517 cm^{-1} : caractérise la vibration des deux liaisons Ti-O et Zr-O dans les octaèdres TiO_6 et ZrO_6 .

On note pour tous les spectres (à l'exception de spectre de PVC), la présence des bandes caractéristiques de BCTZ et de PVC, ce qui confirme la dispersion de la charge BCTZ dans la matrice PVC confirmant ainsi la formation des composites.

Les bandes caractéristiques de BCTZ diminuent en intensité en augmentant le taux de PVC, ainsi elles sont plus faibles dans le composite : 10%BCTZ+90%PVC puisqu'il contient une faible teneur de BCTZ.

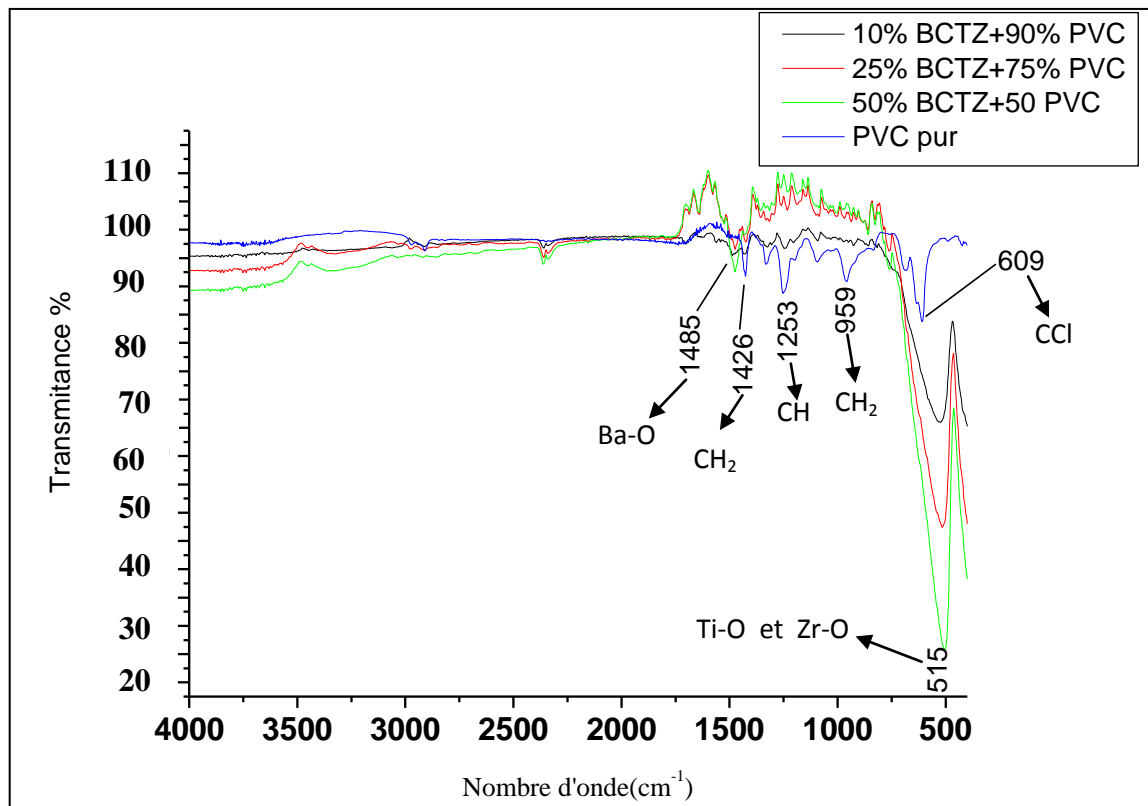


Figure III.5 : Les Spectres infrarouge des composites : 10%BCTZ+90%PVC, 50%BCTZ+50%PVC, 25%BCTZ+75%PVC et de PVC pur.

III.3.3. Etude des propriétés diélectriques

III.3.3.1. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante

La figure III.6 montre l'évolution de la permittivité diélectriques des trois composites BCTZ / PVC en fonction de la fréquence. On constate qu'à basses fréquences, la permittivité est élevée, ce qui est dû à la contribution des quatre types de polarisations. La constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence, ce qui indique que les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres en augmentant la fréquence [2].

La constante diélectrique dépend du phénomène de polarisation, d'où la diminution de la permittivité est expliquée par la diminution de la polarisation à hautes fréquences.

On remarque aussi que la valeur de la permittivité relative à basses fréquences augmente avec l'augmentation de taux de charge BCTZ. Ceci peut être interprété par la polarisation interfaciale dans le composite sous l'application d'un champ alternatif [7,35,36]. Il y a plus d'interfaces de polarisation dans le composite à teneur élevée de BCTZ, ce qui implique une augmentation de la permittivité. Cette dernière diminue dans l'échantillon qui contient une faible quantité de BCTZ (10%).

Ce phénomène se produit dans les systèmes hétérogènes comme les composites céramiques/polymère en raison de l'accumulation de charges électriques au niveau des interfaces [2].

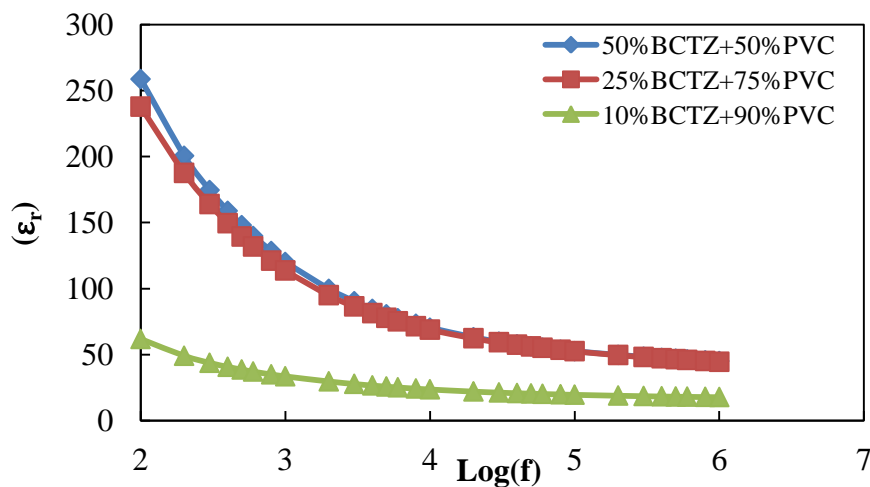


Figure III.6 : Evolution de la permittivité relative des trois composites en fonction de logarithme de la fréquence a température ambiante.

III.3.3.2 Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La variation des pertes diélectriques en fonction de $\log(f)$ des trois composites synthétisés est représentée dans la figure III.7.

On observe que la variation des pertes diélectriques suit le même comportement pour les trois composites. On remarque également que les pertes présentent un comportement similaire à celui de la constante diélectrique. Les valeurs de $(\tan \delta)$ diminuent avec l'augmentant de la fréquence, les pertes deviennent très faibles ou presque nulle à hautes fréquences, ce qui est dû au fait que l'orientation des dipôles ne suit plus la variation du champ électrique (ils restent immobiles) et le facteur de dissipation tend vers zéro [37].

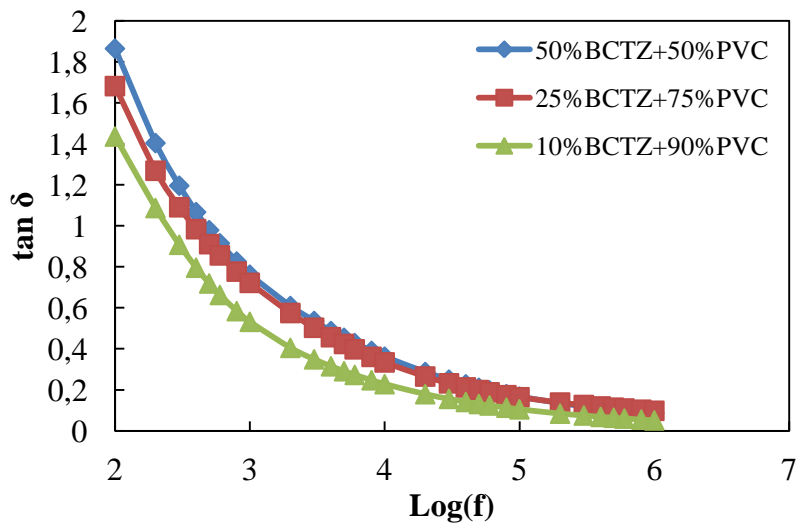


Figure III.7 : Evolution des pertes diélectriques des trois composites en fonction de logarithme de la fréquence.

III.3.3.3. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température à 1 KHz

Les courbes présentées dans la figure III.8 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour tous les échantillons préparés sous forme de pastilles.

On observe que les deux composites 25%BCTZ+75%PVC et 50%BCTZ + 50%PVC suivent le même comportement qui est le suivant : diminution rapide de la permittivité à partir de l'ambiante jusqu'à 70°C, puis entre 70°C et 140°C la constante diélectrique est quasiment constante. En suite à partir de $T = 140^\circ\text{C}$ la permittivité suit une diminution lente. Le composite 10%BCTZ+90%PVC présente une valeur de la permittivité constante

et faible (≈ 20) en fonction de la température, comparant aux autres composites ceci peut être attribué au taux élevé de polymère (PVC).

En général les polymères sont connus par leurs faibles constantes diélectriques, mais la permittivité mesurée pour ce composite (10%BCTZ+90%PVC) est beaucoup plus importante que celle de PVC pur, en raison de la présence des particules de BCTZ qui ont une structure asymétrique donc favorise la polarisation d'orientation. Aussi le PVC est un polymère polaire puisqu'il contient des liaisons polaires C-Cl [2].

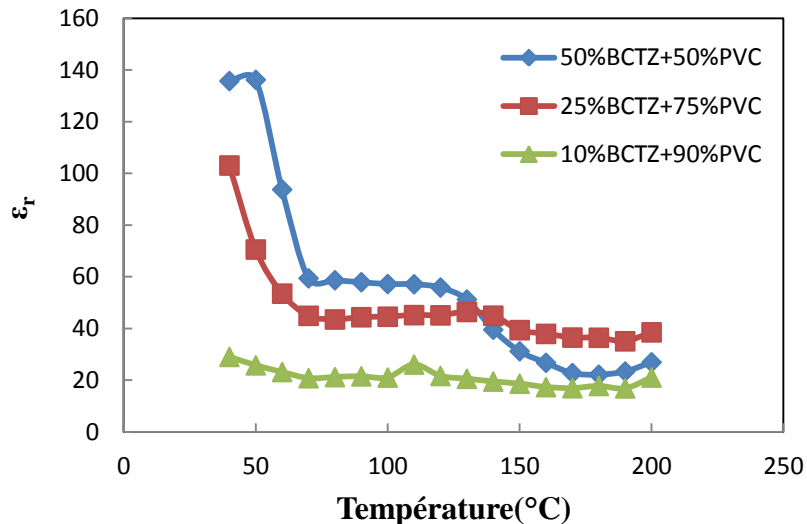


Figure III.8 : Evolution de la permittivité relative des trois composites en fonction de la température à 1 KHz.

III.3.3.4. Variation des pertes diélectriques en fonction de la température à 1 KHz

Les courbes présentées sur (la figure III.9) montrent la variation des pertes diélectrique ($\tan \delta$) en fonction de la température à 1 KHz des trois composites.

On remarque qu'une légère augmentation de la température implique une diminution rapide des pertes diélectrique. Dans l'intervalle de température de 70°C jusqu'à 180° les pertes diélectriques sont très faibles, à partir de 180°C jusqu'à 200°C les pertes diélectriques augmentent, se qui est dûe au fait que les différents composites perdent leur propriétés isolantes avec l'augmentation de la température (augmentation de la conductivité), ce qui s'explique par la diminution de la permittivité dans cette intervalle de température.

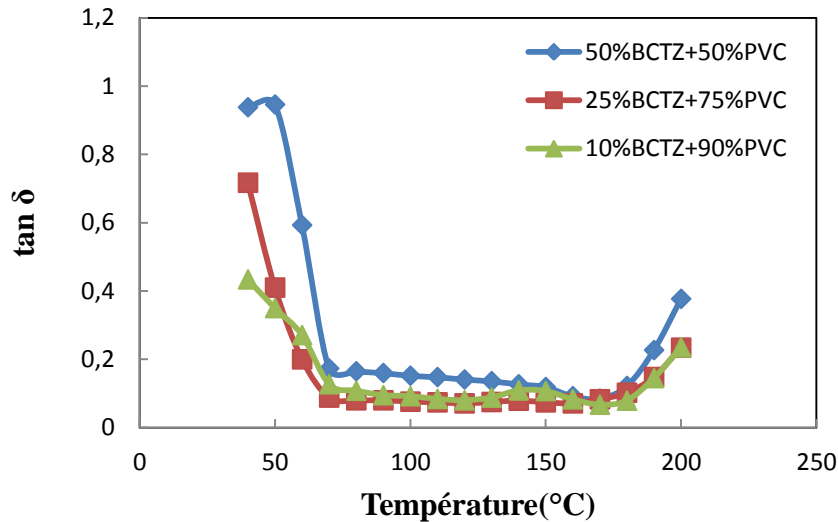


Figure III.9 : Evolution des pertes diélectriques des trois composites en fonction de la température à 1 KHz.

III.3.4. Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe

III.3.4.1. Variation de Z' en fonction de la fréquence

La figure III.10 montre la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence à différentes températures.

On remarque que les trois échantillons suivent le même comportement à différentes températures, les valeurs de la partie réelle de l'impédance (Z') présentent des valeurs élevées à basses fréquences, ce qui est dû à une résistance élevée, et à hautes fréquences les valeurs de Z' convergent vers des valeurs proches de zéro en raison du relâchement des charges d'espace (ne peuvent pas suivre le champ électrique), ce qui implique une augmentation rapide de la conductivité [38].

On remarque aussi que Z' augmente avec l'augmentation de la température ce qui indique que le matériau a un coefficient de température positif (PTCR) [42].

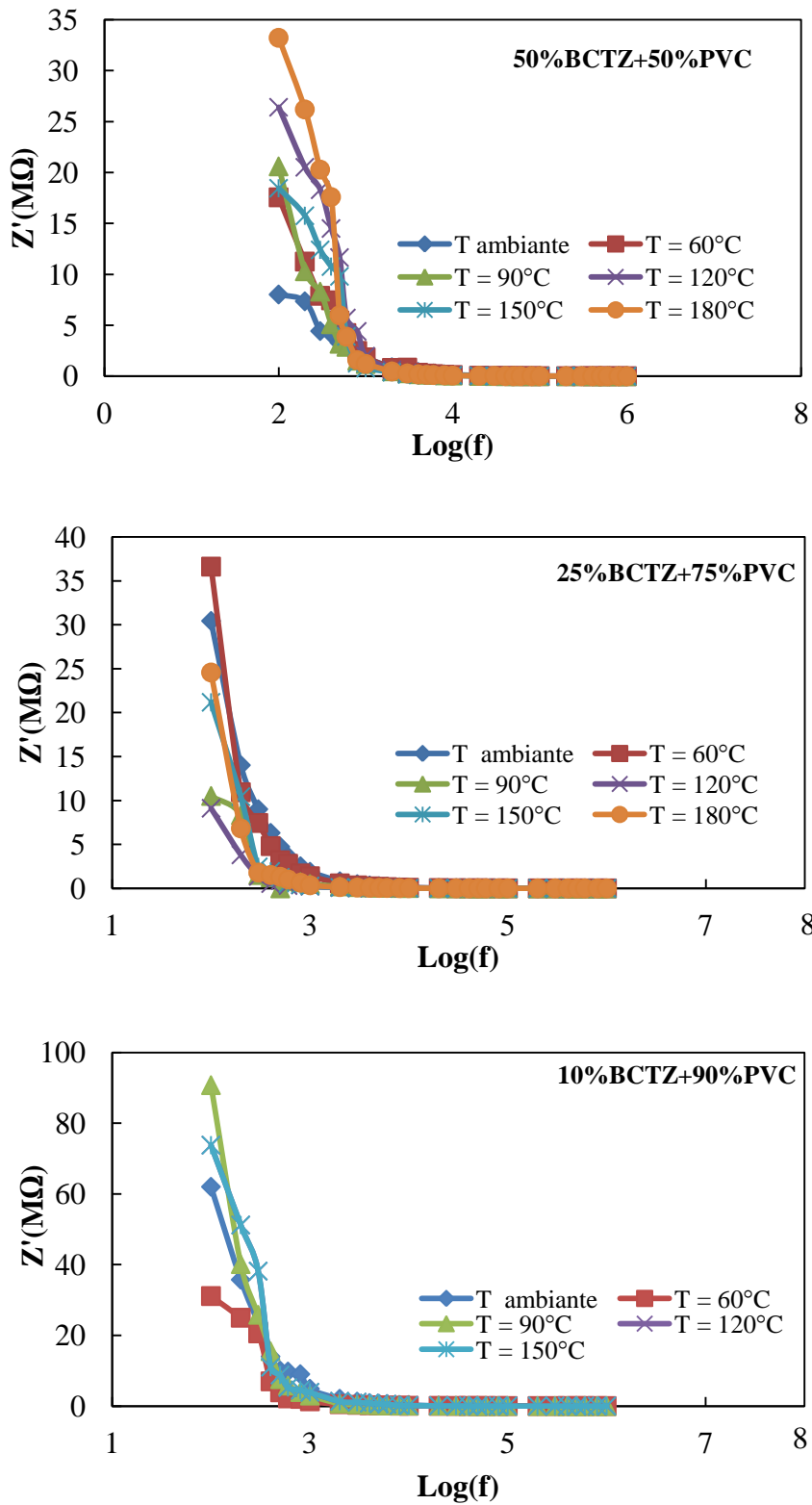
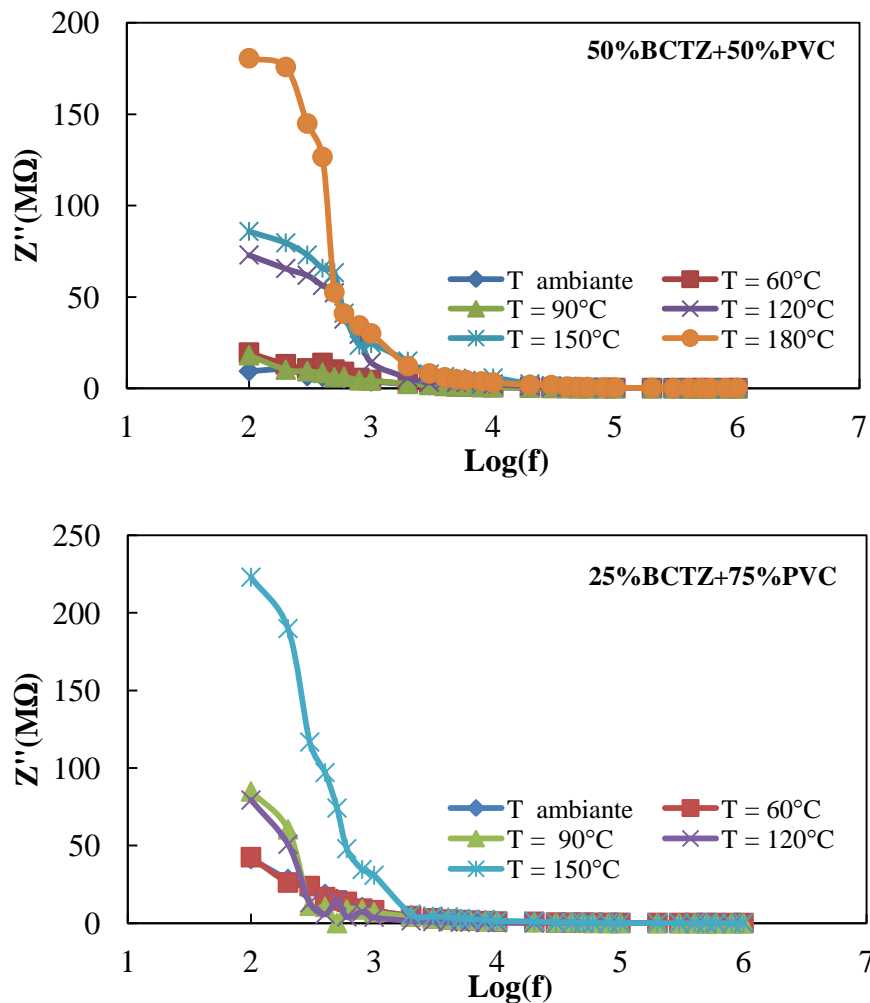


Figure III.10 : Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence des trois composites préparés.

III.3.4.2. Variation de Z'' en fonction de la fréquence

La figure III.11 montre l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures.

Pour les composite 50%BCTZ+50%PVC et 25%BCTZ+75%PVC les courbes montrent que les valeurs de Z'' présentent des pics à des températures supérieures à 90°C dans le domaine des faibles fréquences. On observe aussi que ces maximums présentent une variation asymétrique avec une augmentation d'élargissement lorsque la température augmente. L'élargissement est dû à un temps de relaxation diffus, c'est-à-dire l'existence d'un phénomène de relaxation électrique dépendant de la température [19]. Le composite 10%BCTZ+90%PVC présente un pic maximum a température 90°C, les pics devient plus petit avec l'augmentation de la température, ce qui est expliqué par l'influence des propriétés thermiques de PVC, puisque ce composite contient une grande quantité de PVC[44]. A hautes fréquences, Les courbes de Z'' convergent vers zéro en raison de relâchement des charges d'espace se qui provoque l'augmentation de la conductivité [39].



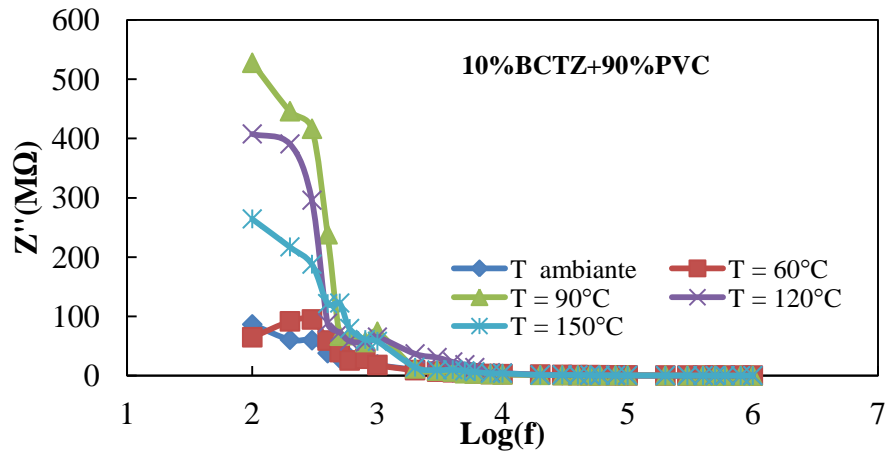


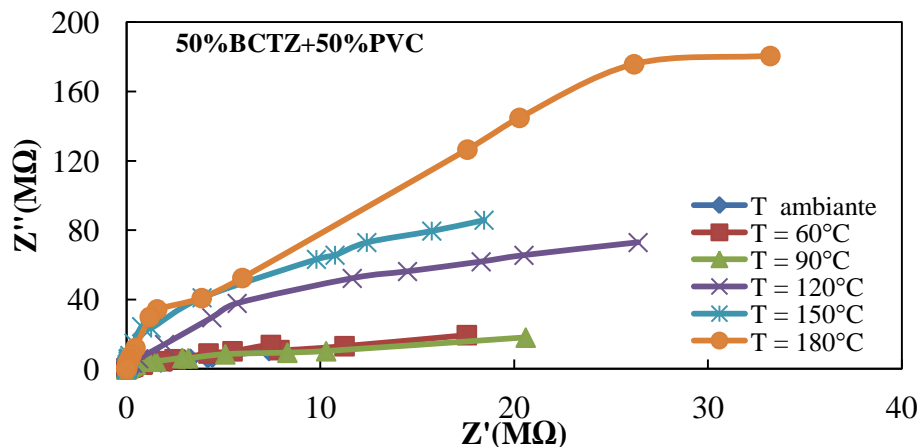
Figure III.11 : Variation de la partie imaginaire de l'impédance des trois composites préparés à différentes températures pour tous les échantillons.

III.3.4.3 Effet de la partie réelle sur la partie imaginaire de l'impédance

La figure III.12 présente la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de sa partie réelle (Z') des composites préparés sous forme de pastilles à différentes températures.

On remarque la présence d'un demi cercle à hautes fréquences pour tous les échantillons, ce qui confirme la contribution des grains dans les phénomènes électriques des composites [45].

On remarque aussi que pour les composites 50%BCTZ+50%PVC et 25%BCTZ+75%PVC l'augmentation des demi-cercles en fonction de la température, indique une augmentation de la résistivité qui attribue à la diminution de la conductivité. Le composite 10%BCTZ+90%PVC ne suit pas le même comportement, tel que le demi-cercle est maximal à 90°C et diminue en augmentant la température ce qui est dû au taux élevé de PVC.



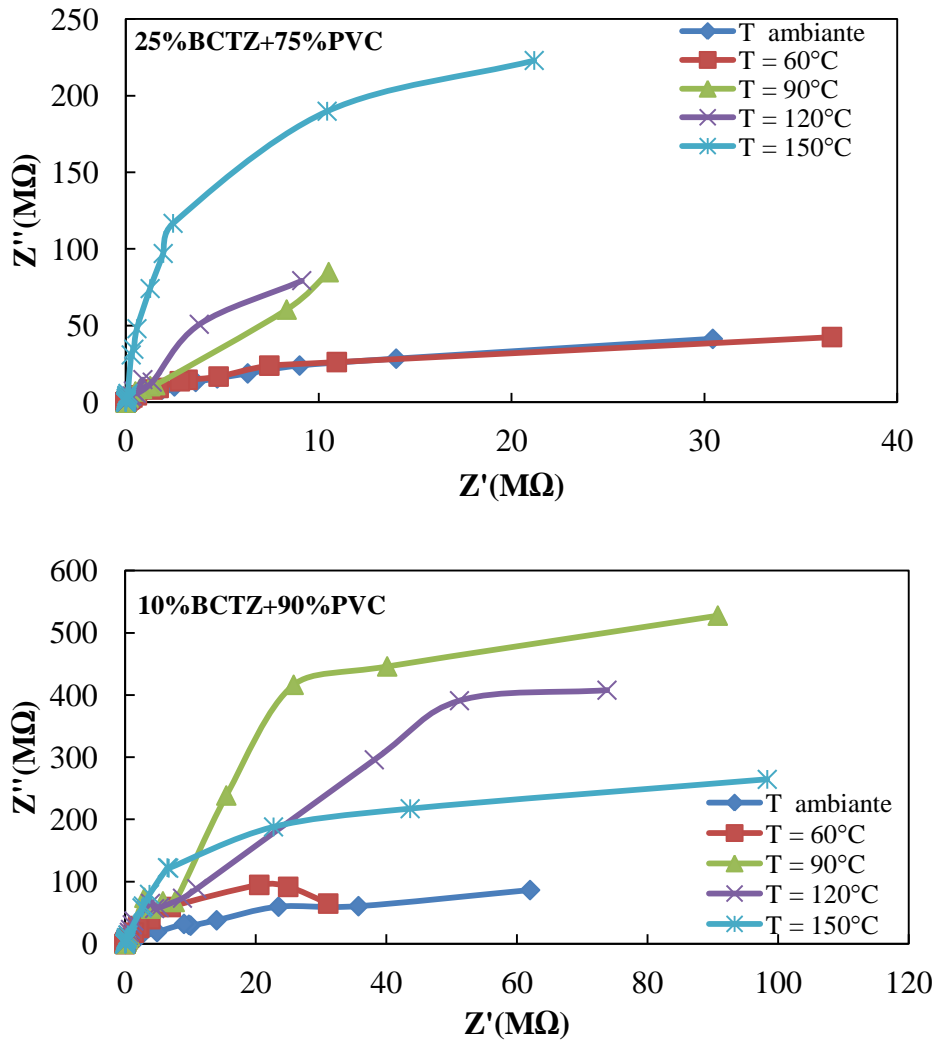


Figure III.12: Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle a différentes températures.

III.3.5. La conductivité électrique

La figure. III.13 montre la variation de conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence à différentes températures pour les trois composites.

La conductivité a été calculée en utilisant l'équation : $\sigma_{ac} = \omega \cdot \tan\delta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0$

On remarque que la conductivité diminue avec l'augmentation de la température, elle suit deux comportements :

- Un palier a basses fréquences : correspond à la conductivité ionique σ_{dc} .
- Une dispersion à hautes fréquences : la dispersion commence à une fréquence appelée fréquence de saut, cette dernière augmente avec la température.

La conductivité à hautes fréquences est régie par la loi de puissance : $A \omega^S$ (A à l'unité d'une conductivité et S prend des valeurs entre 0 et 1).

La conductivité générale obéit à la loi empirique de Jonscher [31, 43] :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A \omega^S$$

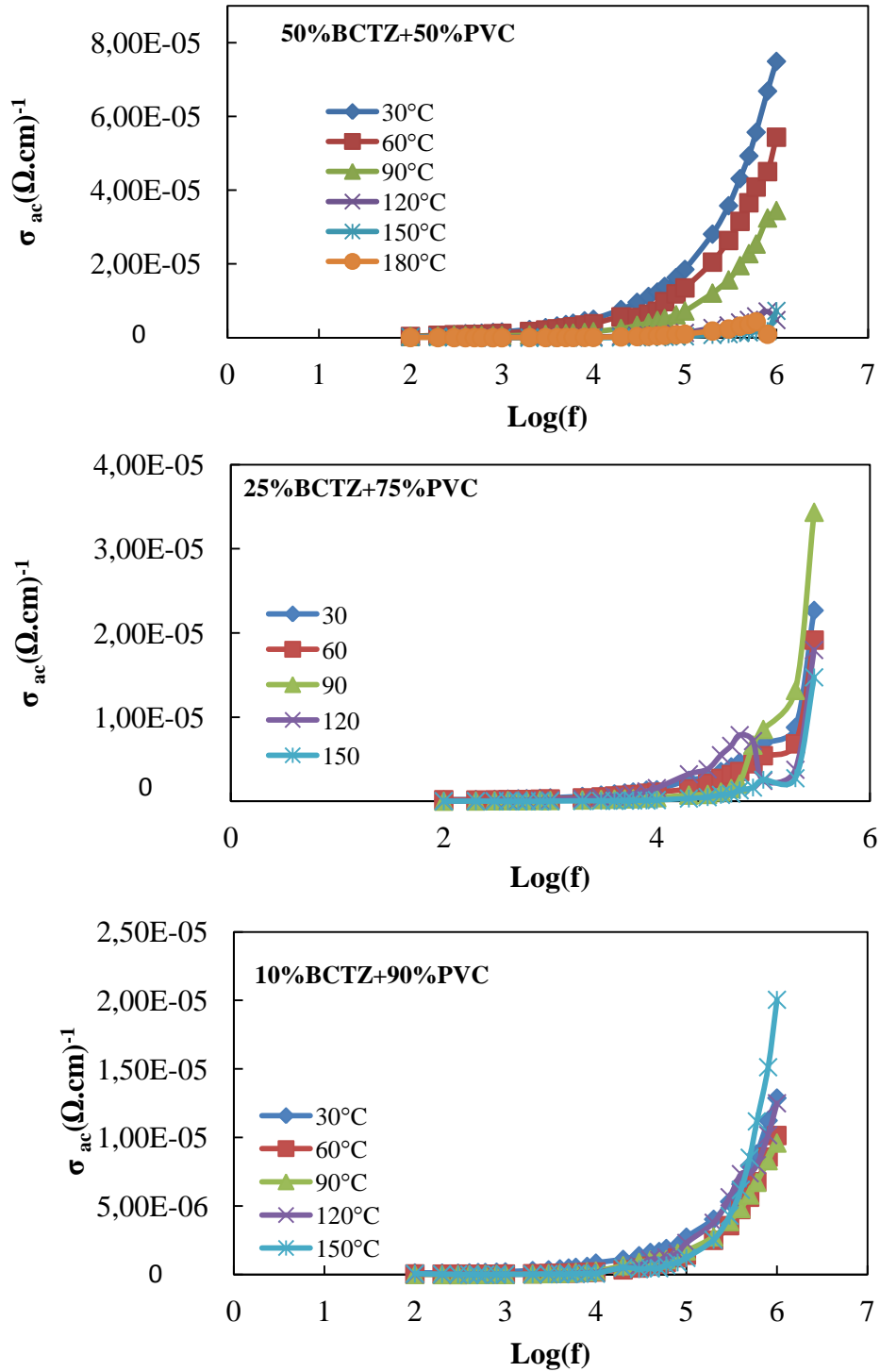


Figure.III.13 : Variation de la conductivité des trois composites en fonction de logarithme de la fréquence a différentes températures.

III.4. Caractérisation des films composite BCTZ / PVC

III.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images MEB des trois composites préparés sous forme de films minces sont présentées dans la figure III.14.

On observe que tous les échantillons présentent une distribution homogène des charges BCTZ dans la matrice polymère (PVC), ce qui confirme la formation des composites.

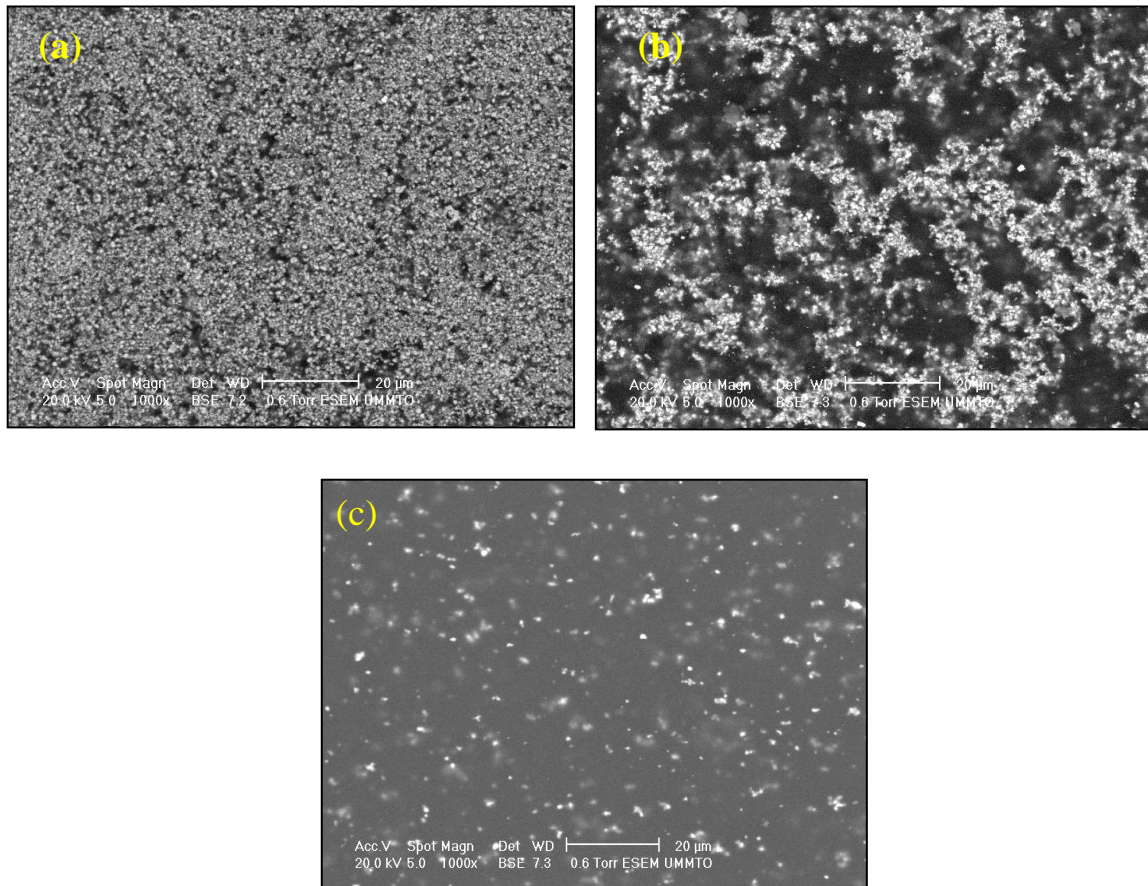


Figure III.14: Micrographie en MEB pour les composites préparés sous forme des films, (a) 50%BCTZ+50%PVC, (b) 25%BCTZ+75%PVC et (c) 10%BCTZ+90%PVC.

III. 4. 2. Caractérisation diélectrique de film composite 25%BCTZ + 75% PVC

III.4.2. 1. Permittivité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence à température ambiante

La figure III.15 montre la variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour le film composite 25%BCTZ + 75%PVC.

On observe que les pertes diélectriques et la permittivité diminuent avec l'augmentation de la fréquence, et à des hautes fréquences la valeur de la permittivité devient peut dépendante de la fréquence, donc le composite conserve une constante diélectrique légèrement dépendante de la fréquence sur la plage de 100 KHz à 1000 KHz et des faibles pertes diélectriques. L'introduction de particules piézoélectriques dans la matrice polymère (PVC) entraîne une augmentation de la constante diélectrique en raison de forte polarisabilité de ces particules [41].

Comparant les deux composites de même constituants (25%BCTZ +75%PVC) mais de forme différente, la variation de la constante diélectrique suit le même comportement dans les deux échantillons , mais la valeur de la constante diélectrique est très élevée dans le composite sous forme compacte puisque l'épaisseur et le diamètre du composite pastille sont supérieur à celles du composite film.

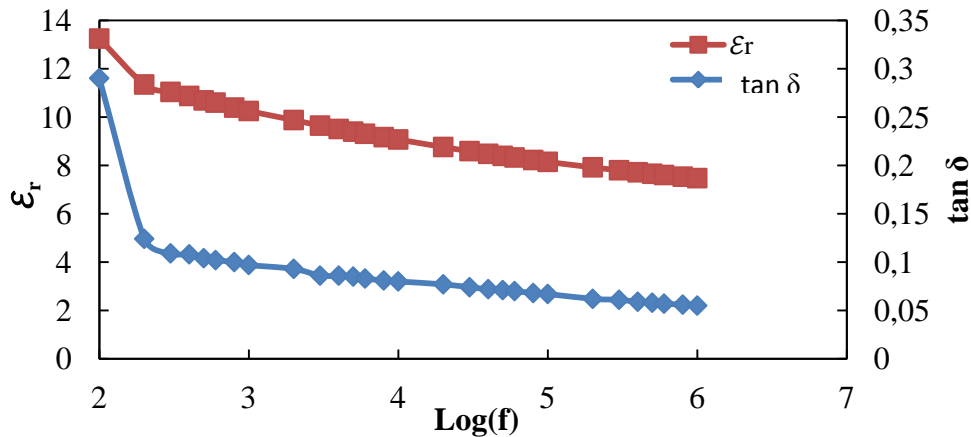


Figure III.15: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de logarithme de la fréquence.

III.4.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

III.4.3.1. Effet de la fréquence sur la partie réelle d'impédance (Z') à différentes températures

La figure III.16 montre l'évolution de la partie réelle (Z') en fonction de la fréquence à différentes températures. Pour toutes les températures, l'impédance (Z') suit le même comportement, tel que (Z') diminue avec l'augmentation de la fréquence. Pour des fréquences élevées, les courbes convergent vers les mêmes valeurs (Z' est indépendant de la fréquence), en raison du relâchement des charges d'espace ce qui provoque l'augmentation de la conductivité à des hautes fréquences [39, 30].

Pour des températures élevées (supérieurs à 90°C), Z' augmente avec la température, ce qui est indiqué que le matériau présente un coefficient de température positif (PTCR).

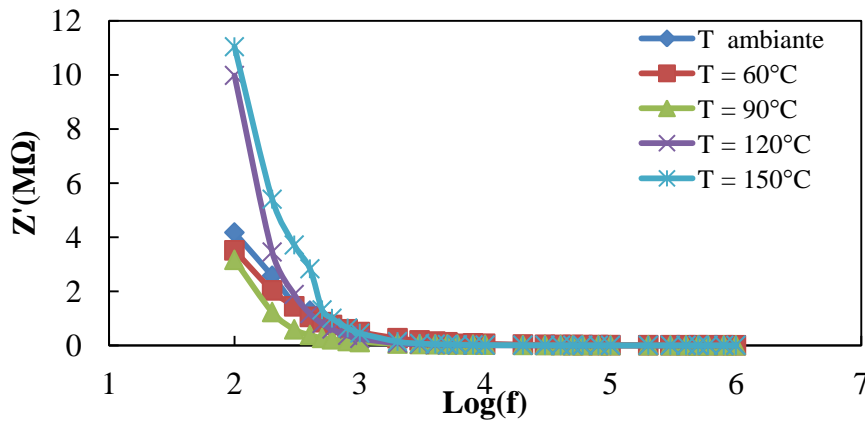


Figure III.16 : Variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures.

III.4.3.2. Effet de fréquence sur la partie imaginaire (Z'') de l'impédance à différentes températures

Les courbes présentées dans la figure III.17 montrent la variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures pour le composite film 25%BCTZ+75%PVC.

On remarque que Z'' suit le même comportement que celui de Z' pour toutes les températures. Les courbes de Z'' convergent vers zéro à hautes fréquences, ce comportement est due à la polarisation des charges d'espace à basses fréquences et sa disparition à hautes fréquences.

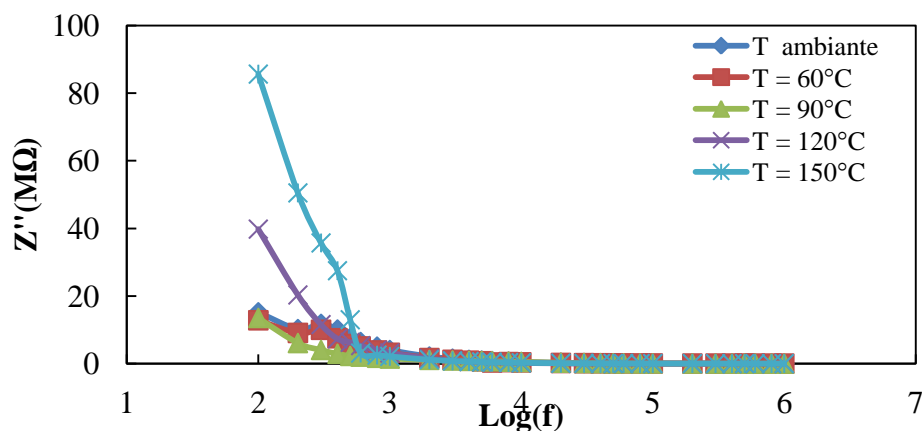


Figure III.17 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures.

III.4.3.3. La variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle à différentes températures

L'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle à différentes températures est représentée sur la figure III.18.

On remarque l'apparition d'un demi-cercle, ce qui indique la contribution des grains dans les phénomènes électriques des matériaux composites.

Pour des températures supérieures à 90°C, les diamètres des demi-cercles augmentent avec la température ce qui est due à la diminution de la conductivité.

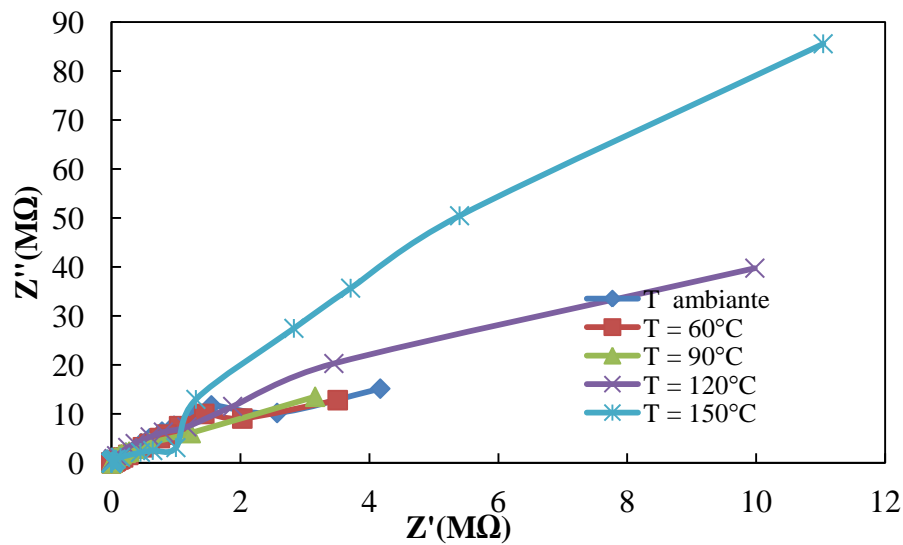


Figure III.18 : Evolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à différentes températures.

III.4.4. La conductivité électrique

La variation de la conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le composite film 25%BCTZ + 75%PVC est présentée sur la figure III.19.

On remarque que la conductivité à basse fréquence est indépendante de la fréquence pour toutes les températures ce qui correspond à la conductivité ionique. A des hautes fréquences la conductivité (σ_{ac}) augmente rapidement, c'est la conductivité par saut localisé [39].

La conductivité à courant alternatif des matériaux diélectriques dépend de la température, tel que de 30°C à 90°C la conductivité augmente avec la température, et l'échantillon présente le caractère d'un semi-conducteur. A des températures élevées

(supérieur à 90°C) la conductivité diminue, ce qui est dû aux propriétés thermiques de PVC, puisque ce composite contient une quantité importante de PVC [44].

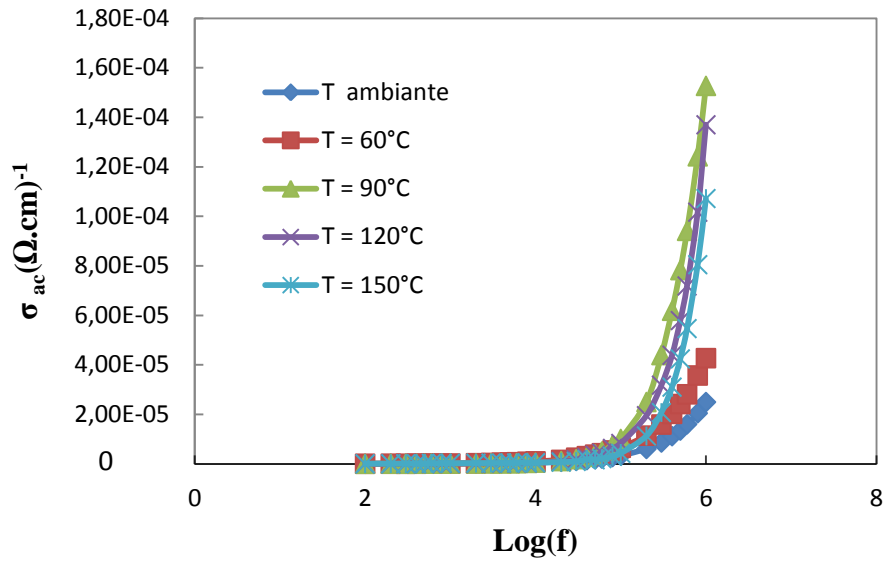


Figure III.19 : Evolution de la conductivité en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des composites à matrice PVC et à charge BCTZ sous forme de films et de pastilles, nous avons aussi utilisé plusieurs techniques pour étudier leurs propriétés structurales, diélectriques et électriques.

La partie expérimentale de notre travail est divisée en deux parties, la première partie est consacrée à la préparation des poudres BCTZ par voie solide, et la caractérisation structurale de cette poudre par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie infrarouge. Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré la formation d'une phase pure et bien cristallisée de structure pérovskite. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la présence de la structure pérovskite par l'apparition des bandes caractéristiques des liaisons Ti-O et Zr-O. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré la présence de grains de différentes tailles ainsi que la présence des pores.

La deuxième partie de notre travail est consacré à la préparation des composites à différents teneur de BCTZ et PVC sous deux formes (pastille et film). Les composites préparés sont caractérisés par spectroscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge les mesures diélectriques et spectroscopie d'impédance complexe. Les mesures diélectrique et électrique ont été effectuées sur des échantillons métallisés avec la laque d'argent.

Les observations par microscopie électronique à balayage des composites sous forme pastilles ont montrés une distribution homogène des grains avec présence de quelques pores. D'autre part, dans les composites sous forme de film mince, les micrographies présentent des particules distribuées de façon uniforme et homogène.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a montré que les différents échantillons contiennent les bandes caractéristiques de BCTZ, ces dernières diminuent avec la décroissance de la quantité de BCTZ dans le composite.

L'évolution de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température a été effectuée, pour les composites sous forme pastille dans un domaine de température, entre 30°C et 200°C à 1 KHz. Pour toutes les compositions, les pertes diélectriques sont constante sur un large domaine de température. Pour des hautes températures les pertes diélectriques augmentent, ce qui est dû a l'augmentation de la conductivité. Les constantes diélectriques diminuent en augmentant la température pour les composites : 50%BCTZ + 50%PVC et 25%BCTZ + 75%PVC. Pour le composite 10%BCTZ + 90%PVC, la permittivité diélectrique ne change pas en fonction de la température (comportement similaire à l'évolution de la

permittivité dans le PVC pur). La variation de la permittivité et des pertes diélectriques des composites, ont été également étudiées en fonction de la fréquence. Les résultats ont montré que la permittivité et les pertes diélectriques ont un comportement similaire pour tous les échantillons. La constante diélectrique diminue en fonction de la fréquence, et augmente avec la croissance de taux de charge BCTZ. Les valeurs de la constante diélectrique et les pertes diélectriques à des hautes fréquences tendent vers zéro en raison de faible polarisation des particules dans les échantillons.

L'analyse de l'impédance complexe des échantillons à différentes températures et dans le domaine de fréquence de 100 Hz jusqu'à 1 MHz à une tension de 1V, a montré la présence d'un seul demi-cercle à hautes fréquences indique la contribution des grains dans les phénomènes électriques des composites.

Les références bibliographiques

- [1]. P. Mishra, Lead free ceramic polymer composites for embedded capacitor and piezoelectric applications, thèse de doctorat, Department of Physics & Astronomy National Institute of Technology, Rourkela Odisha, India (2014).
- [2]. A. Boudefel. Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectrique, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba (2009).
- [3]. Y. Ledru. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques, thèse de doctorat, Université de Toulouse(2009).
- [4]. F. Benabdallah. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_0.8\text{Zr}_0.2\text{O}_3-x\text{Ba}_0.7\text{Ca}_0.3\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés, thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies de Bordeaux(2013).
- [5]. D. Carponcin, composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale, Thèse de doctorat, université de Toulouse (2012).
- [6]. R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites", Material Research Bulletin, 13 (1978) 525-536.
- [7]. X.F. Liu, C. Xiong, H. S. Donga, R. lia, Y. Liu, Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. Journal Materials Science and Engineering, B 127 (2006) 261–266.
- [8]. F. Levassort, M. Lethiecq, D. Certon, F. Patat, A matrix method for modeling electroelastic moduli of 0-3 piezo-composites. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 44(2 (1997) 445-452.
- [9]. F. Levassort, M. Lethiecq, R. Desmare, L.P.Tran-Huu-Hue, Effective electroelastic moduli of 3-3(0-3) piezocomposites. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 46(4) (1999)1028-1034.
- [10]. M.N. Bekkouche et A.Belkou. Etude des propriétés piézoélectriques d'un nouveau matériau céramique: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x [(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{1-x} - (\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+})_x]\text{O}_3$, mémoire de master, Université Kasdi-Merbah de Ouargla(2015) .
- [11]. K. Khalfaoui. Effet de CuO sur la densification et les proprietes diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.06}\text{Ta}_{0.04})\text{O}_3$,mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2014).

- [12]. L. Hamzioui. Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ effet du dopage, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra(2013).
- [13]. M. Brissaud. Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon presses polytechniques et universitaires normandes(2007).
- [14]. E. Boucher. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en champ électrique, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon(2002).
- [15]. S. Hunpratub, T. Yamwong, S. Srilomsak , S. Maensiri , P. Chindaprasirt , Effect of particle size on the dielectric and piezoelectric properties of 0-3BCTZO/cement composites, journal *Ceramics International*. 40 (2013) 1209–1213.
- [16]. J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists*, U.S.A (1994), 171.
- [17]. M. Khachane. Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, thèse de doctorat, Université du Sud Toulon- Var(2007).
- [18]. F. Z. Gadi. Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT- Al_2O_3 , mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra(2015).
- [19]. Y. Cherifi .Etude des propriétés diélectriques électriques et optique de la composition $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ synthétisée par voie sol –gel, mémoire de master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou(2014).
- [20]. J. C. Dubois. Propriétés diélectriques des polymères. *Technique de l'Ingénieur*, Article E 1850, 1998.
- [21]. A. Aydi. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca), thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax et l'Université de Bordeaux 1(2005).
- [22]. A. Parent. Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud UFR Scientifique d'Orsay(2008).
- [23]. A. Kahouli. Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylèneC en couche mince, thèse de doctorat, Université de Grenoble et l'Université de Carthage(2011).

- [24]. B. Demor. Extraction du di-2-ethylhexylphtalate dans des perfusions médicamenteuses conditionnées en contenant de polychlorure de vinyle comparaison de poches disponibles sur le marché français, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1(1995).
- [25]. L. Augier. Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, thèse de doctorat, Institut National polytechnique de Toulouse(2007).
- [26]. Pr. Welter, Matériaux Diélectriques, master Matériaux, Institut Le Bel, 9^{ème} étage nord.
- [27]. S. Orłowska. Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2003).
- [28]. P. Depondt. Physique numérique, chapitre III, Condensateur non linéaire et modèle de Landau, page 141, Eds Vuibert.
- [29]. A. Chaouchi. Recherche de formulations diélectriques compatible avec un cofrittage argent, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2006).
- [30]. M. Arshad, A. S. Ahmed, A. Azam, A.H. Naqvi, Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy, Journal of Alloys and Compounds, 577 (2013) 469–474.
- [31]. R. Saheb. Etude des propriétés diélectriques d'un matériau composite ZnO/CARBONE DOTS, mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2015).
- [32]. S. Quignon. Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut de Cambresis(2013).
- [33]. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley and Sons, (2005)
- [34]. J. Colombani. Etude de la radiolyse gamma du polychlorure de vinyle) application a étude de la dégradation par irradiation et par lixivation du PVC industriel, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne(2007).
- [35]. H.T. Vo, F. Shi, « Towards model-based engineering of optoelectronic packaging materials : dielectric constant modeling » Microelectronics Journal, (2002) 409-415.
- [36]. Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, CP Wong « A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory »

IEEE Trans. Components and Packaging , 23(2000) 680-683.

[37]. F. Zeboudj , M.A. Handala, E. Belhiteche , N. Kireche and H. Goudjil, Effets des décharges partielles sur la résine époxy utilisée dans l'isolation des machines électriques, 9ème conférence de la Société Française d'Electrostatique, 27-29 août 2014, Toulouse, France.

[38]. N. Zidi, A. Chaouchi, S. d'Astorg, M. Rguiti, C. Courtois, Dielectric and impedance spectroscopy characterizations of CuO added $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Journal of Alloys and Compounds. 590 (2014) 557–564.

[39]. A. Chaouchi. Caractérisation et modélisation des propriétés physico-chimie et microstructurales des matériaux par Spectroscopie d'Impédance (AC Impedance), Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2014).

[40]. C. Cobzaru, A. Marinoiu and C. Cernatescu, Sorption of vitamin C on acid modified clinoptilolite, Rev. Roum. Chim, 60(2-3) (2015) 241-247.

[41]. A. Sylvestre. Apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence dans l'analyse de matériaux isolants à forte permittivité, diplôme d'habilitation à diriger des recherches, Université Joseph Fourier de GRENOBLE I (2006).

[42]. M. H. Khan and S. Pal, Frequency and temperature dependent impedance study in 50% BaTiO₃- 50% La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanocomposite, Adv. Mat. Lett., 5(7) (2014) 384-388.

[43]. K. Karoui, A. Ben Rhaiema, F. Hlel, M. Arous, K. Guidaraa, Dielectric and electric studies of the $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{ZnCl}_4$ compound at low temperature, Journal Materials Chemistry and Physics. 133 (2012) 1–7.

[44]. I. MKACHER, vieillissement thermique des grains PE et PVC de câbles électriques, thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris tech-centre de paris PIMM(2012).

[45]. I. Kashif , S. A. Rahman , E. M. Ibrahim , A. Abdelghany & R. El-said, Dielectric behavior and PTCR affect in nano-crystallite PT ferroelectric ceramics, International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences . 2 (2) (2014) 39-48.

Résumé

Les matériaux composites ont une grande importance dans le domaine de la science des matériaux. L'objectif de notre travail est de préparer des composites flexibles avec des propriétés diélectrique élevées sous différentes formes (pastilles et films). Les poudres BCTZ ont été synthétisées par la voie solide, les propriétés structurales ont été étudiées. L'analyse par DRX a montrée la formation de la phase pure (BCTZ) de structure pérovskite. Les photos MEB montrent que des particules de taille et forme différentes. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de la phase pur de structure pérovskite par la présence de la bande à liaisons qui correspond à la formation des octaèdres TiO_6 et ZrO_6 . En suite les composites BCTZ / PVC avec différents pourcentage en volume de BCTZ et PVC sont préparés avec deux méthodes différentes pour avoir deux formes différentes (pastille et film mince). Les micrographies MEB ont montrées que les composites sous forme compacte présentent une distribution uniforme des particules et avec la présence de quelques porosité, et ceux sous forme de film mince ont une distribution uniforme et homogène sans présence de porosité. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge montrées la présence de la structure pérovskite dans les composites de haute teneur de BCTZ. Les différents composites ont été ensuite caractérisés par les propriétés diélectriques et par spectroscopie d'impédance.

Mots clés : Céramique BCTZ, voie solide, Composites BCTZ / PVC, forme compacte, film mince, propriétés diélectriques, spectroscopie d'impédance.

Abstract

Composite materials have great importance in the field of materials science. The aim of our work is to prepare flexible dielectric composites with piezoelectric properties in different forms. The BCTZ ceramics were synthesized by the solid state reaction; the structural properties have been studied. The XRD showed the presence of the perovskite structure. The SEM micrograph shows a different particle height and shape and the presence of pores. The results of infrared spectroscopy confirmed the presence of the perovskite structure by the presence of bonds which shows the formation of octahedral TiO_6 and ZrO_6 . Composite BCTZ / PVC with different percentage by volume of BCTZ and PVC are prepared using two methods to have two different shapes (compact and thin film). The SEM micrographs showed that the composites compact form has a uniform particles distribution and few pores and those in the form thin film have uniform and homogeneous distribution without presence of pores. The results obtained by infrared spectroscopy shows presence of the perovskite structure in the composites that has high content of BCTZ. The various samples were then characterized by the dielectric properties and by impedance spectroscopy.

Keywords: BCTZ ceramic, solid state reaction, BCTZ / PVC composite, composite compact, thin film, dielectric properties, impedance spectroscopy.