

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou



Faculté des Sciences  
Département de chimie  
Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de  
**Master recherche en chimie**  
**Option chimie de l'Environnement**

Réalisé par : M<sup>elle</sup> MAHIOUS OUARDIA

**Synthèse et caractérisation d'un matériau diélectrique à base de titane de la  
composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$**

Soutenu le 06 /10/2013

Devant le jury composé de :

M' CHAOUCHI Ahcéne	Maître de Conférences	UMMTO	Président
M <sup>me</sup> AMAOUZ Nouara	Maître de Conférences	UMMTO	Rapporteur
M <sup>elle</sup> SELLAM Djamila	Maître de Conférences	UMMTO	Examinatrice
M <sup>me</sup> DOUANI Rachida	Maître de Conférences	UMMTO	Examinatrice

## Remerciements

---



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

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

*Je remercie profondément Monsieur Aïcène CHAOUCHI, responsable de laboratoire des céramiques et polymères pour m'accepter de leur laboratoire.*

*Je ne manquerais pas de remercier très vivement les membres de jury pour m'avoir honoré de leurs présences et d'avoir accepté de juger mon travail.*

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

*Je tiens à remercier mes très chers parents pour toutes leurs prières et qui ont réussi à me convaincre de poursuivre mes études et mon fiancé pour sous soutient tout au long de mon parcours.*

## Remerciements

---



*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes très chers parents M<sup>d</sup> SALAH et DHAOUJA pour leurs soutiens assidus et attentifs, et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes études et pour leur sacrifice, soutien et encouragements durant tout mon parcours, je prie Dieu le tout puissant de les garder en bonne santé et de les récompenser de toutes les peines et sacrifices données aux quels je ne rendrai jamais assez.*

*A mon frère : MALEK , mon fiancé AREZKI et toute sa famille.*

*A mes sœurs : DIHIA , LYNDA et son mari ACHOUR, FATIHA son mari FARID et ses filles : KHADIDJA, RUOMAYSSA, SARAH, DEH'BJA et son mari SAID.*

*A toutes mes copines*

*A mes ONCLES et leurs familles, notamment M<sup>d</sup> OUBELKACEM.*

**OUARDIA.**

**SOMMAIRE**

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE 1 : PARTIE THEORIQUE :</b>	<b>3</b>
<b>ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>I. LES MATERIAUX DIELECTRIQUES.....</b>	<b>3</b>
I.1. / Définition.....	3
I.2. / Les propriétés diélectriques.....	3
I.2.a. La constante diélectrique.....	3
I.2.b Les pertes diélectriques.....	4
I.2.c. Le coefficient de température.....	4
I.2.d La résistance d'isolement ou La résistivité.....	4
I.3. / Polarisation.....	5
<b>II. LES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES.....</b>	<b>5</b>
II.1. / Définition de la piézoélectricité.....	5
II.2. / Les matériaux piézoélectriques.....	5
<b>III. LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES.....</b>	<b>7</b>
III.1. / Définition.....	7
III.2. / Cycle d'hystérésis.....	7
III.3. / Température de curie et transition de phase.....	9

III.3.a.	Définition de la transition de phase.....	9
III.3.b.	Température de curie $T_c$ .....	9
IV.	DEFINITION DES EQUATIONS PIEZOELECTRIQUES.....	9
V.	LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES A STRUCTURE PEROVSKITES....	12
V.1. /	Description de la structure pérovskite.....	12
V.2. /	Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	13
VI.	CLASSIFICATION ET APPLICATION DES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES.....	14
VII.	LES METHODES DE SYNTHESE DES POUDRES.....	15
VII.1. /	Synthèse par voie Co-précipitation .....	15
VII.2. /	Synthèse par voie hydrothermale.....	15
VII.3. /	Le procédé sol-gel.....	15
VII.4. /	Synthèse par voie solide.....	15
VIII	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTEME $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ (NBT).....	16
VIII.1 /	Structure de titanate de bismuth et de sodium (NBT).....	16
VIII.2 /	Les propriétés diélectriques et ferroélectriques.....	16
VIII.3/	Le titanate de baryum $BaTiO_3$ (BT).....	19
XI.	OBJECTIF DU TRAVAIL.....	19
	<b>PARTIE2 : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	20
	<b>Chapitre I SYNTHESE DE LA POUDRE ET DE LA CERAMIQUE.....</b>	20
I.	SYNTHESE DES POUDRES.....	20
I. 1. /	Les précurseurs utilisés.....	20
I .2. /	Mélangeage- broyage.....	21

I. 3 / Calcination (chamottage).....	22
<b>II. ELABORATION DES CERAMIQUES.....</b>	<b>23</b>
II.1 / Mise en forme par pressage.....	23
II.2 / Frittage.....	24
II.3 / Polissage.....	25
<b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....</b>	<b>26</b>
III. 1/ Caractérisation structurale par diffraction aux rayons X.....	26
III. 2/ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
III. 3/ Mesure de la densité des céramiques frittée.....	27
III.4 / Caractérisation diélectrique.....	28
<b>Chapitre II CARACTERISATION DE LA POUDRE ET DE LA CERAMIQUE</b>	<b>30</b>
<b>INTERPRETATION DES RESULTATS</b>	
<b>II.1. CARACTERISATIONS DES POUDRES.....</b>	<b>30</b>
II.1.1 / Caractérisation structurale de la poudre par DRX.....	30
II.1. 2/ Caractérisation granulométrique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
<b>II.2. CARACTERISATION DES CERAMIQUES.....</b>	<b>32</b>
II.2.1/ Caractérisation par diffraction des rayons x.....	32
II.2.2/ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
<b>II.3. Les propriétés diélectriques .....</b>	<b>35</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>40</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>42</b>

## LISTE DE FIGURES

### Partie Théorique

<i>Figure I.1: Différentes classes cristallines.....</i>	7
<i>Figure I.2 : Diagramme <math>P = f(E)</math>, terminologie du cycle d'hystérésis.....</i>	8
<i>Figure I.3 : Cycle d'hystérésis d'un matériau anti ferroélectrique. Représentation schématique des dipôles élémentaires.....</i>	9
<i>Figure I.4 : Notations tensorielles.....</i>	12
<i>Figure I.5 : Maille pérovskite cubique <math>ABO_3</math>.....</i>	13
<i>Figure I.6 : Schéma des différentes transitions de phase dans NBT.....</i>	17
<i>Figure I.7. : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température.....</i>	17
<i>Figure I.8. : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différents températures.....</i>	18
<i>Figure I.9. : Evolution de la constante diélectrique du NBT en fonction de la température.....</i>	19

### Partie Expérimentale

#### Chapitre I : Synthèse et techniques de caractérisation des poudres et des céramiques

<i>Figure II.2a : L'attritor du laboratoire</i>	21
<i>Figure II.2b. : Mortier</i>	21
<i>Figure II.3. : Organigramme de l'élaboration de la poudre</i>	22
<i>Figure II. 4 : Four tubulaire</i>	23
<i>Figure II.5 : Cycle thermique de la calcination</i>	23
<i>Figure II.6. : Schéma de pressage</i>	24
<i>Figure II.7. : Pastilles</i>	24
<i>Figure II.8. : Four tubulaire</i>	25
<i>Figure II.9. : Cycle thermique de frittage</i>	25
<i>Figure II.10 : Procédé d'élaboration des céramiques étudiée .....</i>	26
<i>Figure II.11: L'appareil de mesures des propriétés diélectriques.....</i>	29
 <b>Chapitre II : Caractérisation de la poudre et de la céramique</b>	
<b>Interprétation des résultats.</b>	
<i>Figure II.12 : Profils des diagrammes de diffraction X des poudres calcinées...</i>	31
<i>Figure II.13 : Micrographie MEB de la poudre NBT-06BT calcinée à 850 °C...</i>	32
<i>Figure II.14. : Diagrammes de diffraction du rayon X de céramique frittée.....</i>	33
<i>Figure II.15 : Micrographies des céramiques de système NBT-06BT frittées à 1150°C/2h.....</i>	34
<i>Figure II.16. : Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux frittés dans les différentes conditions.....</i>	36
<i>Figure II.17 : Evolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence appliquée.....</i>	38

## PARTIE THEORIQUE

<b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques principales des plus importants groupes de matériaux piézo-électriques.....	6
<b>Tableau I.2</b> : Equations de la piézoélectricité.....	10
<b>Tableau I.3</b> : Applications des matériaux piézoélectriques.....	14

## PARTIE EXPERIMENTALE

<b>Chapitre I : Synthèse et techniques de caractérisation des poudres et des céramiques</b>	20
<b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés.....	20
<b>Chapitre II : Caractérisation de la poudre et de la céramique</b>	
<b>Interprétation des résultats.</b>	
<b>Tableau II.2</b> : Taux de densification des céramiques frittées.....	35

## Introduction

La solution solide zircono-titanate de plomb (PZT), a occupé la première position dans la piézo-céramique pour ses propriétés depuis plus d'un demi-siècle. Toutefois, la teneur de Pb dans PZT est élevée, par conséquent son évaporation au cours du frittage est nocif à la santé humaine et l'environnement de manière générale. [1]

Durant, ces vingt dernières années, une activité de recherche a été dédiée à l'étude de composés sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les phases d'Aurivillius ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ), les niobates d'alcalins (Li/Na/K)  $\text{NbO}_3$  et les titanates de bismuth et d'alcalin (Na/K)  $\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

Parmi les titanates de bismuth et d'alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (abrégié NBT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de ses propriétés diélectriques intéressantes [2]. Les fortes valeurs de la permittivité et des constantes piézoélectriques à température ambiante, ont fait de ce matériau un candidat potentiel pour remplacer les pérovskites au Plomb (toxique...). Des études antérieures ont montré que le NBT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A et/ou B [2].

Le présent travail se focalise sur un matériau dérivé de  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  et exempt de Plomb. Il s'agit du système binaire  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (NBT-BT) dans lequel le cation  $\text{Ba}^{+2}$  est substitué au pseudo-cation (Na, Bi)  $^{+2}$ . Ce type de substitution est susceptible de modifier à la fois la structure cristalline et les propriétés diélectriques, dans la mesure où le  $\text{BaTiO}_3$  est quadratique et ferroélectrique à température ambiante [2]. Toute fois ces propriétés dépendent fortement des conditions d'élaboration. Dans cette étude, nous nous intéressons à l'influence des conditions de frittage sur les propriétés des céramiques NBT-BT.

Notre travail est structuré comme suit :

Dans la première partie, nous définissons les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des matériaux. Nous donnons, par la suite, un bref rappel sur les différentes techniques de synthèse. Nous terminons par une étude bibliographique du titanate de bismuth et de sodium  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) et du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ .

Nous présentons les structures cristallographiques de chaque matériau, les transitions de phase et leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques.

La seconde partie constitue la partie expérimentale. Elle est divisée en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'élaboration des poudres et des céramiques. Et le deuxième chapitre est dédié à l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus. Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale tirée à partir des résultats obtenus.

## Partie Théorique

### Etudes bibliographiques

#### I. LES MATERIAUX DIELECTRIQUES

##### I.1/ Définition

Un diélectrique est un matériau qui s'oppose au passage du courant électrique. Celui-ci est caractérisé par une résistivité ( $\rho$ ) très élevée supérieure à  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Par conséquent, c'est un matériau dont les charges électriques sont localisées et ne peuvent subir que de faibles déplacements par rapport à leurs positions d'équilibre. Cette aptitude à accepter une faible délocalisation de charges permet de définir la polarisabilité. Ainsi, sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire apparaît.

##### I.2/ Les propriétés diélectriques

Les paramètres susceptibles de caractériser les matériaux diélectriques sont : la permittivité relative, les pertes diélectriques, le coefficient de température et la résistivité

##### I.2.a. La constante diélectrique $\epsilon_r$

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative, notée  $\epsilon_r$ , dépend de la température, de la tension appliquée et de la fréquence. Par convention, les valeurs de la permittivité sont classiquement données à température ambiante, à une fréquence de 1KHz, sous une tension de polarisation nulle et une tension d'oscillateur de quelques volts. La permittivité relative est définie par rapport à celle du vide :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Avec} \quad \epsilon = \frac{e \cdot C}{S} \quad (\text{I.1})$$

Où :

$\epsilon$ : la permittivité absolue ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$  : la permittivité absolue du vide

S : la surface des électrodes (m<sup>2</sup>)

e: l'épaisseur du diélectrique (m)

C : la capacité (F).

### I.2.b. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques notées  $\tan\delta$ , traduisent l'énergie dissipée par le matériau diélectrique soumis à une tension alternative. Cette énergie est de la forme  $\mathbf{V.I.cos(\varphi)}$ .

Dans cette expression,  $\varphi$  représente le déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I.

### I.2.c. Le coefficient de température $\tau_\varepsilon$

Le coefficient de température, exprime la variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température. Cette propriété diélectrique est définie comme suit :

$$\tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} * \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T} \quad (\text{I. 2})$$

### I.2.d. La résistance d'isolement ou La résistivité

La résistance d'isolement  $\rho$  traduit une imperfection du matériau diélectrique isolant, qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charges, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un condensateur.

La résistivité électrique ( $\rho$ ) est déduite directement de la valeur de la résistance Ri (eq. I-3)

$$R_i = \rho * \frac{e}{S} \quad (\text{I.3})$$

### I.3/ La polarisation

La matière est constituée de charges positives (les noyaux) et négatives (les électrons). Dans la grande majorité des cas, la matière est neutre : à l'échelle atomique et moléculaire, les barycentres des charges positives et négatives coïncident et la matière est relativement inerte du point de vue électrique. L'application d'un champ électrique extérieur modifie la distribution des charges électroniques et ioniques. On distingue quatre types de polarisation.

- Polarisation électronique dû au déplacement des électrons.
- Polarisation ionique dû au déplacement des charges positives et négatives.
- Polarisation d'interface due aux différents défauts : lacunes, impuretés...
- Polarisation d'orientation ou dipolaire

## II. LES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

### II.1/ Définition de la piézoélectricité

Le phénomène piézoélectrique a été découvert en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz [3]. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie "presser" ou "appuyer".

Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation mécanique. Cet effet est appelé « effet piézoélectrique direct » [3], il est réversible. L'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique « effet piézoélectrique inverse » [4]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants.

### II.2/ Les matériaux piézoélectriques

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation, à l'échelle de la maille, du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives, sous l'effet d'une contrainte externe.

Il existe 32 classes cristallines (fig.I.1), parmi lesquelles 20 présentent l'effet piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée –ou moment dipolaire permanent– en l'absence de contrainte ou champ extérieur: elles sont dites polaires. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont appelés **pyroélectriques** en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Dans le tableau ci-dessous nous résumons les caractéristiques principales des différents types des matériaux piézoélectriques.

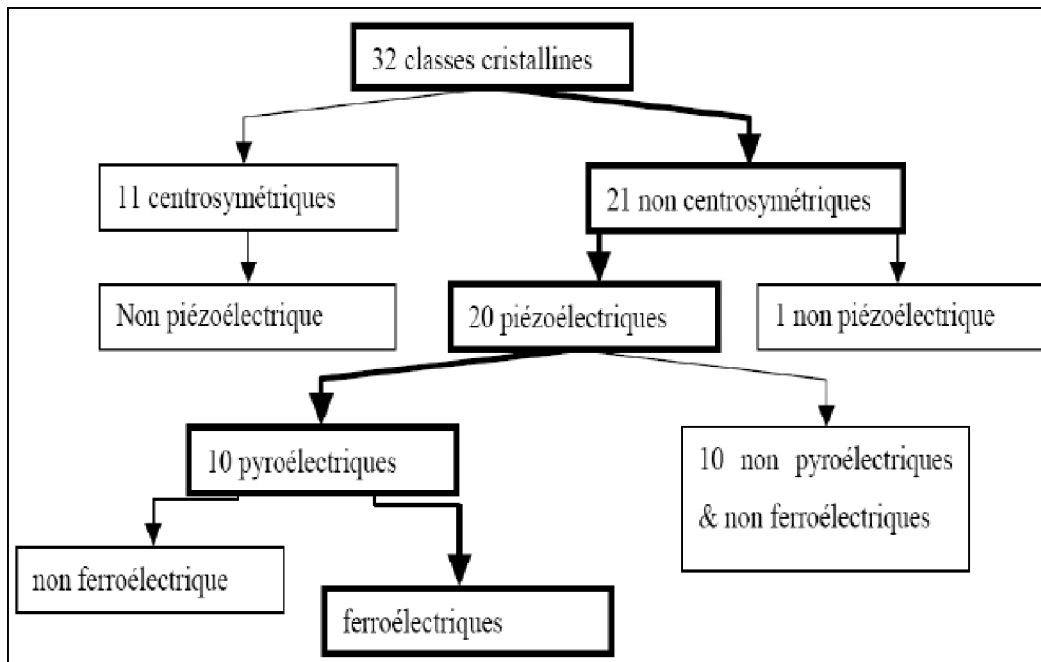
**Tableau I.1 :** Caractéristiques principales des plus importants groupes de matériaux piézo-électriques.

Matériau	Permittivité relative $\epsilon_r$	Complaisance élastique $S_{\alpha\beta}$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ )	Constante de déformation piézoélectrique $d_{i\beta}$ (pC/N)	Facteur de couplage électromécanique $k_{i\beta}$
<b>Monocristaux [1949]</b> [5,6]. Quartz  LiNbO <sub>3</sub>	5  30-80	10  6	2.3  2-20	0.1  0.03-0.3
<b>Céramiques</b>  Pb (Zr,Ti)O <sub>3</sub> [1954] [7].	200-5000	10 – 20	100 - 1000	0.3 - 0.8
<b>Polymères</b>  PVDF [1969] [8,9].	10	400	20	0.15

### III. LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES

#### III.1/ Définition

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques (Fig.I.1) pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe.



*Figure I.1: Différentes classes cristallines.*

#### III.2/ Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est la preuve du caractère ferroélectrique d'un matériau polarisé sous champ électrique, possédant un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanent à champ nul.

L'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis (figure I.2). On définit certaines grandeurs caractéristiques d'un cycle d'hystérésis.

- $P_M$  : la polarisation maximale est la valeur de la polarisation dans le matériau quand ce dernier est soumis à un champ électrique saturant,
- $P_R^+$  et  $P_R^-$  : les polarisations rémanentes sont les valeurs de la polarisation en champ nul. elles correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées,
- $E_C^+$  et  $E_C^-$  : les champs coercitifs sont les valeurs maximales et minimales respectivement du champ électrique à appliquer pour renverser la polarisation du matériau. ils correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses.

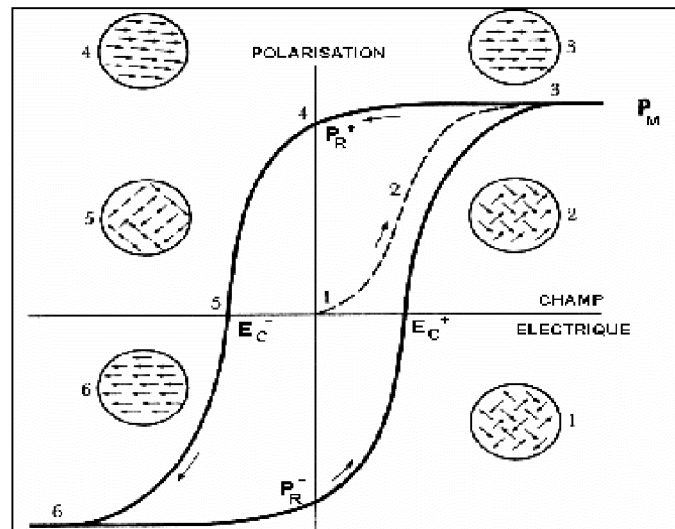
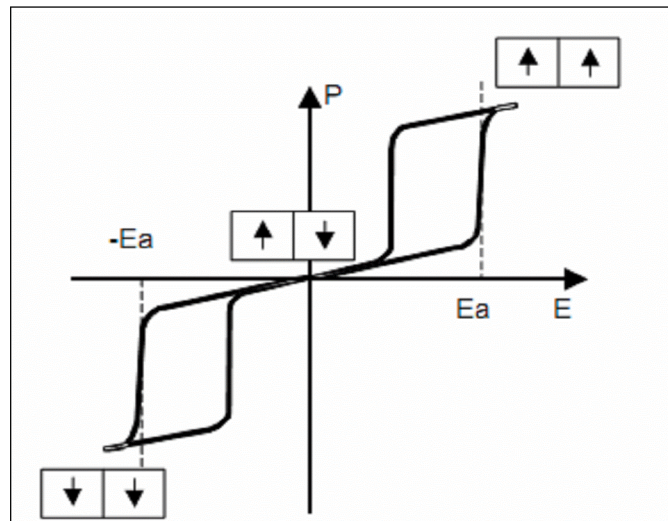


Figure I.2 : Diagramme  $P=f(E)$ , terminologie du cycle d'hystérésis

Il existe également des cristaux anti-ferroélectriques. Ce sont des cristaux antipolaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent parallèlement aux dipôles des mailles voisines de façon spontanée.

L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase anti-ferroélectrique – ferroélectrique (Fig. I.3) qui correspond à une orientation parallèle des dipôles. Dans la figure I.3,  $E_a$  est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit.



*Figure I.3. Cycle d'hystérésis d'un matériau anti ferroélectrique. Représentation schématique des dipôles élémentaires*

### III.3/ Température de curie et transition de phase

#### III.3.a. Définition de la transition de phase

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans la structure cristalline, qui se produit généralement à une température bien définie  $T_c$  et qui s'accompagne d'une modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique.

#### III.3.b. Température de curie $T_c$

Le point de Curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au delà de  $T_c$  le matériau ferroélectrique devient para-électrique.

## IV. DEFINITION DES EQUATIONS PIEZOELECTRIQUES

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique) et vice-versa. Pour décrire le couplage entre les deux formes d'énergie dans un matériau piézoélectrique (mécanique et électrique), des équations piézoélectriques sont démontrées en

reliant toutes les variables. (Déformation  $S$  ou contrainte  $T$ ) et une variable électrique (induction électrique  $D$  ou champ électrique  $E$ ). Ainsi nous obtenons un système linéaire de huit équations tensorielles [10] (Tableau I.2).

**Tableau I.2 :** Equations de la piézoélectricité.

<b>Variables indépendantes</b>	<b>Grandeurs électriques</b>	<b>Grandeurs mécaniques</b>
$E, T$	$D = d T + \epsilon T E$	$S = s E T + d t E$
$D, T$	$E = \beta T D - g T$	$S = s D T + g t D$
$E, S$	$D = e s E + e S$	$T = c E S - e t E$
$D, S$	$E = \beta s D - h S$	$T = c D S - h t D$

Avec :

$[ ]^t$  Est la transposée de la matrice  $[ ]$ .

$( )^X$  Indique que la grandeur est considérée à  $X$  constant ou nul

$D$  (C/m<sup>2</sup>) : Déplacement électrique ou induction.

$E$  (V/m) : Champ électrique

$T$  (N/m<sup>2</sup>) : Contrainte mécanique

$S$  (m/m) : Déformation relative

$s$  (m<sup>2</sup>/N) : Compliance ou susceptibilité élastique

$c$  (N/m<sup>2</sup>) : Raideur ou constante élastique

$\epsilon$  (F/m) : Permittivité électrique

$\beta$  (m/F) : Constante d'imperméabilité diélectrique

$d$  (C/N ou m/V) : Constante piézoélectrique (constante de charge) qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul.

$e$  (C/m<sup>2</sup> ou N/V.m) : Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul.

$g$  (V.m/N ou m<sup>2</sup>/C) : Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle.

$h$  (V/m ou N/C) : Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle.

### Coefficients piézoélectriques

On compte modules piézoélectriques différents formant un tenseur d'ordre 3 et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et mécaniques :

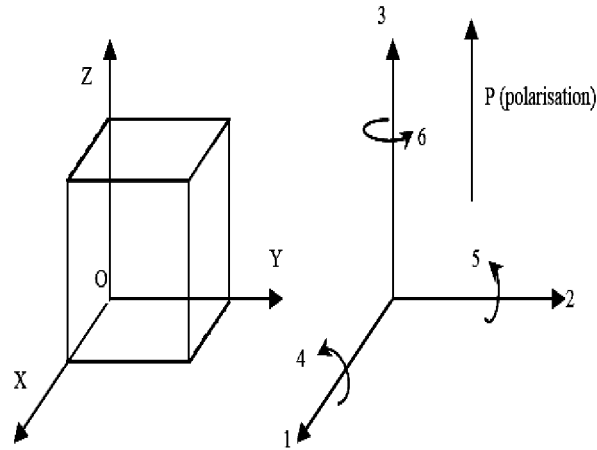
$$\mathbf{d}_{mi} = \varepsilon_{nm}^T \cdot \mathbf{g}_{ni} = \mathbf{e}_{mj} \cdot \mathbf{S}_{ji}^E$$

$$\mathbf{g}_{mi} = \beta_{nm} \cdot \mathbf{d}_{ni} = \mathbf{h}_{mj} \cdot \mathbf{S}_{ji}^D$$

$$\mathbf{e}_{mi} = \varepsilon_{nm}^S \cdot \mathbf{h}_{ni} = \mathbf{d}_{mj} \cdot \mathbf{c}_{ji}^E \quad \text{Avec } m, n = 1 \text{ à } 3 \text{ et } i, j = 1 \text{ à } 6$$

$$\mathbf{h}_{mi} = \beta_{nm}^T \cdot \mathbf{e}_{ni} = \mathbf{g}_{mj} \cdot \mathbf{S}_{ji}^D$$

Les notations tensorielles sont représentées dans la figure I.4



*Figure I.4. Notations tensorielles.*

Les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux directions normales aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5, 6 aux directions tangentielles à ces mêmes plans.

## V. LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES A STRUCTURE PEROVSKITES

Depuis la découverte en 1839 [2] du minérale  $\text{BaTiO}_3$  (pérovskite), le nom pérovskite est couramment employé pour désigner un groupe des matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle du  $\text{BaTiO}_3$ .

### V.1/ Description de la structure pérovskite

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré. Les ions  $\text{O}^{2-}$  sont en forme cubique face centré (figure I.5). Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $\text{BO}_6$  liés par leurs sommets, le cation A occupe la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaèdres.

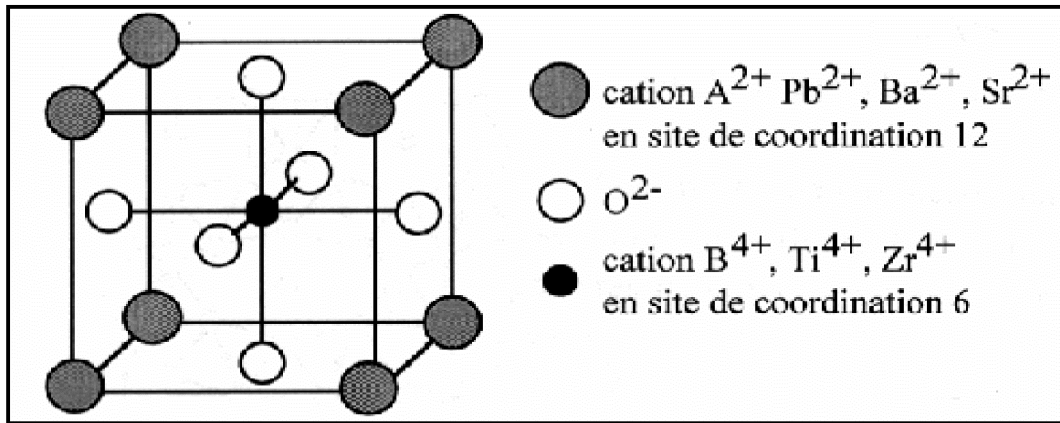


Figure I.5 : Maille pérovskite cubique  $ABO_3$ .

## V.2/ Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres. Le premier est le facteur de tolérance  $t$  défini par Goldschmit.

$$t = \frac{R_A - R_B}{\sqrt{2}(R_B - R_O)} \quad (I.4)$$

- $R_A$  : rayon ionique du cation A.
- $R_B$  : rayon ionique du cation B.
- $R_O$  : rayon ionique de l'oxygène.

Le facteur de tolérance  $t$  quantifie globalement la compacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. Si  $t$  est compris entre 0.88 et 1.09, la structure pérovskite est stable et elle l'est d'autant plus que  $t$  est proche de 1.

- \* Si  $t = 1$ , tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- \* Si  $t < 1$ , l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- \* Si  $t > 1$ , c'est l'ion B qui peut se déplacer dans la maille.

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (1.5)$$

- XA-O : la différence d'électronégativité entre A et O
- XB-O : la différence d'électronégativité entre B et O

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme BaTiO<sub>3</sub> ou SrTiO<sub>3</sub>.

## VI. CLASSIFICATION ET APPLICATION DES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux alternativement. On distingue trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques.

- a-Application basées sur l'effet direct ;
- b-Application basées sur l'effet inverse ;
- c-Application basées sur les deux effets.

Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau I.3 en fonction de l'effet utilisé.

**Tableau I.3** : Applications des matériaux piézoélectriques.

Application basées sur l'effet directe	Application basées sur l'effet inverse	Application basées sur les deux effets
Microphone	Haut-parleur	Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie) Mesure de distance ou de débits Transformateur piézoélectrique
Hydrophone	Transducteur sonar	
Capteur de choc	Nettoyage par ultrasons	
Accéléromètre	Moteurs ultrasonores	
Bouton de poussoir	Micro positionnement	
Capteur de la pression ou de contraintes	Pompe piézoélectrique	

## VII. LES METHODES DE SYNTHÈSE DES POUDRES

### VII.1/ Synthèse par voie Coprécipitation

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes [11]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes [12-13].

### VII.2/ Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxyde [14-15]. Typiquement la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. La synthèse hydrothermale des poudres céramiques possède deux avantages principaux :

- L'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.
- Ce procédé est très utilisé pour la synthèse des poudres de PZT.

### VII.3/ Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de la synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène, généralement amorphe [16].

### VII.4/ Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir, à température ambiante, un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire dans un milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé résident en [17] :

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

- les températures de calcination et de frittage sont plus élevées que celle de la méthode par voie liquide (méthode sol-gel).

Cette technique de synthèse présente l'avantage d'être simple, rapide, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse.

## VIII. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTEME $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ (NBT)

### VIII.1/ Structure de titanate de bismuth et de sodium (NBT)

Smolensk et al. [18] ont découvert en 1961, le composé  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$  (NBT) qui appartient à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente. Le NBT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante [19, 20, 21,22].

Les titanates de bismuth et de sodium (NBT) présentent par ailleurs différentes variétés polymorphiques en fonction de la température. Une étude par diffraction de neutrons en fonction de la température, menée par Thomas et Jones [23], a montré que le NBT présente une structure :

- quadratique entre 230°C et 500°C (groupe d'espace  $P4bm$ ,  $a = 5.518 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.907 \text{ \AA}$ ).
- cubique au-delà de 540°C (groupe d'espace  $Pm3m$ ,  $a = 3.914 \text{ \AA}$ ).

### VIII.2/ Les propriétés diélectrique et ferroélectriques

Entre 210 et 320°C, les propriétés particulières de NBT seraient liées à la coexistence de deux variétés polymorphiques. Thomas et Jones [23] ont confirmé la coexistence des variétés rhomboédriques et quadratiques entre 255 et 400°C d'une part, des variétés quadratiques et cubiques entre 500 et 540°C d'autre part. Le maximum de la permittivité, qui est en principe lié à une transition de phase, serait plutôt attribuable à un ensemble d'interaction entre une matrice non-polaire (quadratique) et des clusters polaires (rhomboédriques).

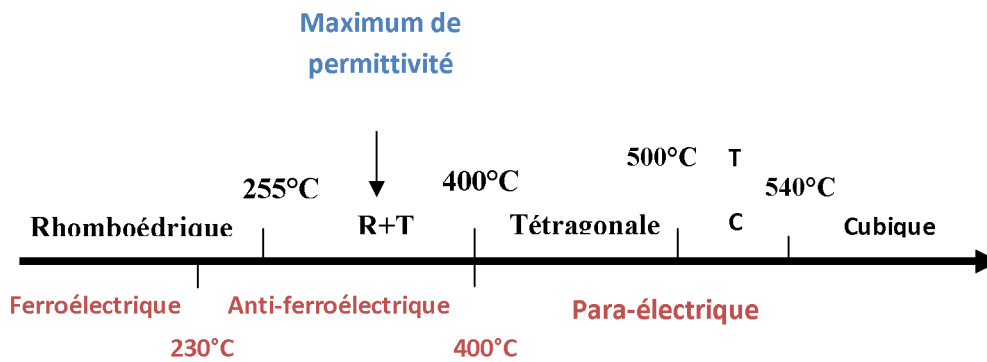


Figure I.6. Schéma des différentes transitions de phase dans NBT [24].

La présence d'un mélange des variétés rhomboédriques et quadratiques n'explique cependant pas le comportement anti-ferroélectrique de NBT au-delà de 230°C. En effet, la phase quadratique est paraélectrique, alors que la phase rhomboédrique est ferroélectrique. Le mélange des deux phases devrait logiquement donner une réponse ferroélectrique et non anti-ferroélectrique.

Par ailleurs, les mesures de coefficient pyroélectrique ont montré la disparition de la polarisation spontanée au-delà de 220-230°C (figure. I.7) [30]. A partir de ces températures, le NBT se comporte comme un matériau anti-ferroélectrique ; c'est-à-dire apparition une double boucle sur le cycle d'hystérésis P-E [31,32] (Fig. I.8). Ce comportement est traduit par un maximum sur le cycle de courant en fonction de la température (Fig. I.7).

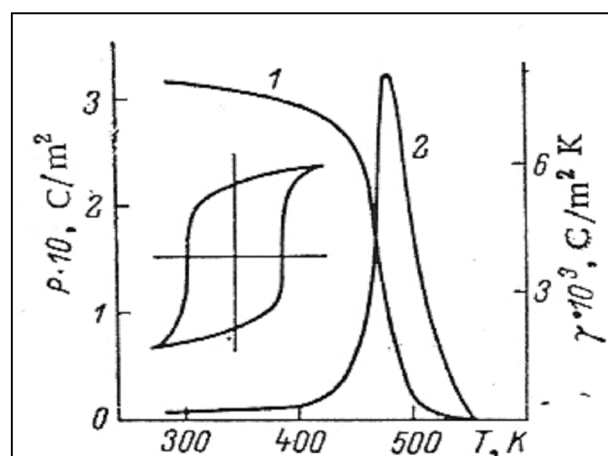
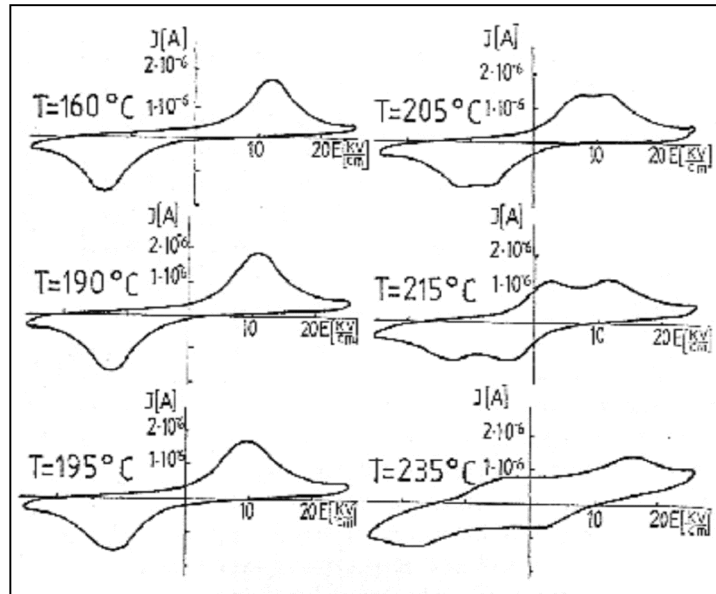


Figure I.7. : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de

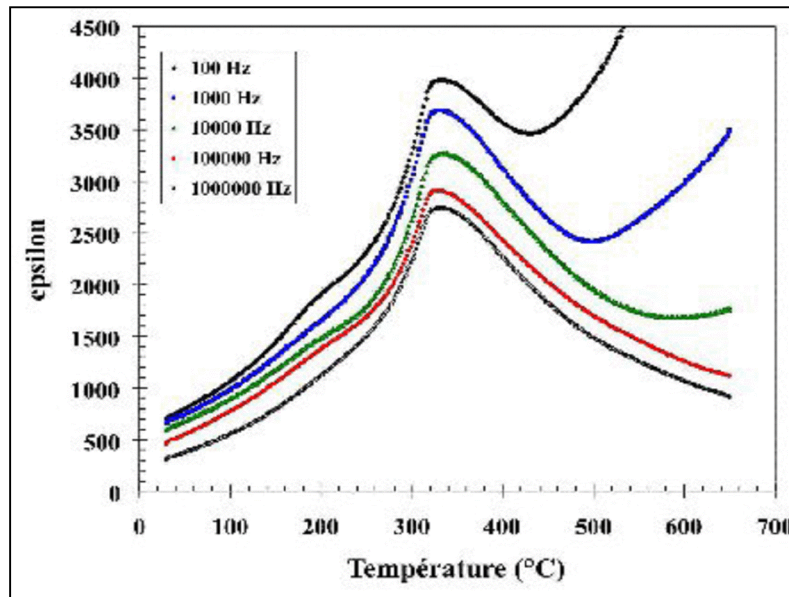
NBT en fonction de la température.



**Figure I.8. : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différentes températures.**

Les mesures de la constante diélectrique, sur céramique comme sur monocristal révèlent l'existence de deux anomalies (fig. I.9) [27 ,28] :

- La première est dépendante de la fréquence. Elle correspond à un épaulement de la courbe permittivité - température entre 200 et 250°C (T1).
- La seconde, c'est un pic large qui correspond à un maximum de la constante diélectrique. Cette anomalie correspond à la transition anti-ferroélectrique- para-électrique. La température qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique est appelée température maximale (Tm) ou bien température de curie Weiss.



*Figure I.9. : Evolution de la constante diélectrique du NBT en fonction de la température [29].*

D'après la figure I. 9, le maximum de permittivité (transition anti-ferroélectrique-para-électrique) est observé dans le domaine biphasé (255°C-400°C), alors qu'il n'y a pas de discontinuité structurale. Cependant, des analyses par diffraction de rayons X [33], diffraction de neutrons [23], Spectrométrie Raman [20,22], remettent en cause l'hypothèse du caractère anti-ferroélectrique de NBT, observé dans ce domaine de température.

### VIII.3/ Le titanate de baryum $\text{BaTiO}_3$ (BT)

Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  est un composé très intéressant, aussi bien d'un point de vue théorique (structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques), que d'un point de vue pratique (composé chimiquement et mécaniquement stable, qui présente des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante) [25,26].

## XI. OBJECTIF DU TRAVAIL

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration de matériau NBT-BT, sous forme de poudre et sous forme de céramique massive (pastilles) selon la voie solide. Et l'étude de l'influence des conditions de frittage sur les propriétés finales de ce matériau.

## Partie Expérimentale

### Chapitre I : Synthèse et techniques de caractérisation des poudres et des céramiques

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

#### I. SYNTHÈSE DES POUDRES

##### I. 1. / Les précurseurs utilisés

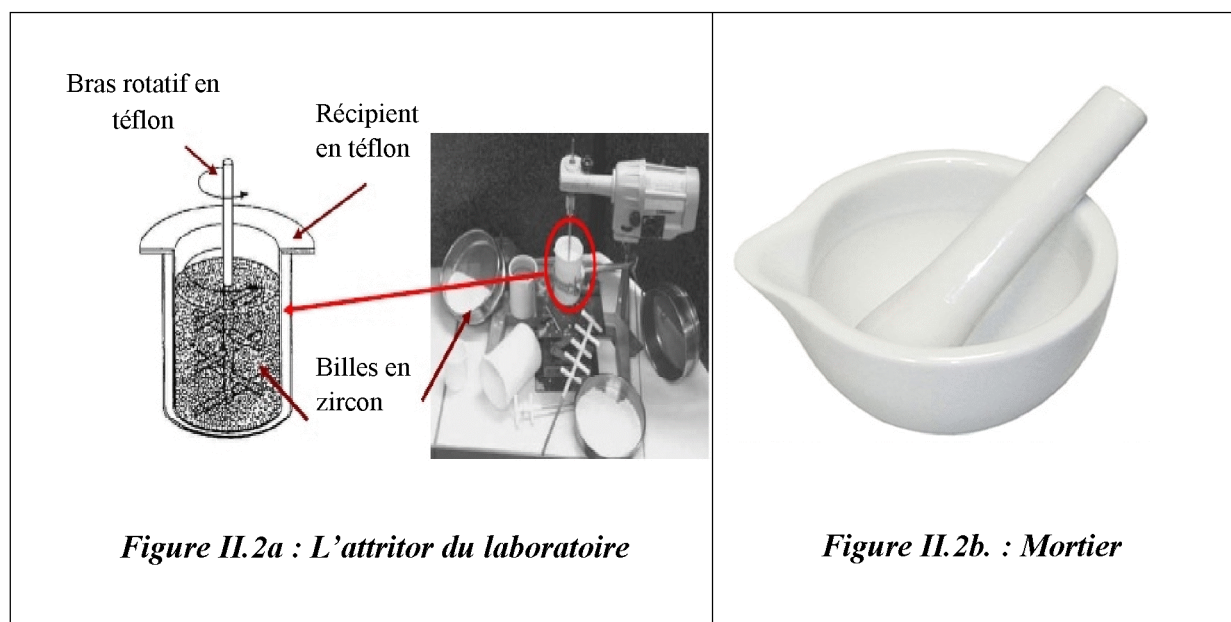
Les propriétés des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres cristallisée  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$  (NBT-BT), ainsi que leur provenance sont résumées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés :

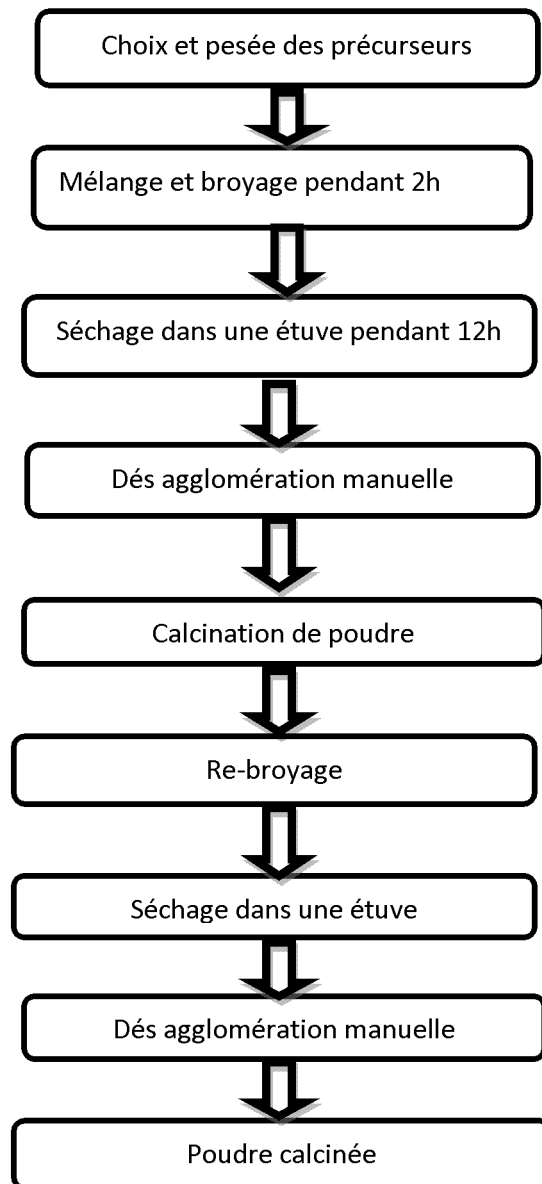
Non commerciale	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	provenance
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105.9888	(99.5%)	<b>Riedel-de Haeng</b>
Oxyde de bismuth	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.959	(99.63%)	<b>Merck</b>
Carbonate de baryum	$\text{BaCO}_3$	197.1492	(99.5%)	<b>Fluka</b>
Oxyde de titane	$\text{TiO}_2$	79.8988	(99.5%)	<b>Riedel-de Haeng</b>

## I.2. / Mélangeage- broyage

La méthode utilisée pour la préparation des composés est la voie solide. Les poudres des précurseurs ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) sont pesées selon les proportions stœchiométriques souhaitées, puis mélangés et broyés. Le mélangeage-broyage est effectué par attrition. L'attritor est constitué d'un bol en téflon et d'un axe verticale (tige en téflon), relie à un moteur électrique (Figure II.2a). Pour améliorer le mélangeage-broyage (assurer une bonne collision entre les différentes particules des précurseurs), dans l'éthanol comme solvant, des billes en zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) sont ajoutées. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant de 2h. La barbotine récupérée après séparation des billes de zircone est rincée à l'éthanol puis séchée dans une étuve à  $100^\circ\text{C}$ . Après le séchage, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier en céramique (Fig. II.2b).



Les différentes étapes de synthèse sont résumées dans l'organigramme ci-dessous.



*Figure II.3. : Organigramme de l'élaboration de la poudre*

### **I.3. / Calcination (chamottage)**

La calcination est un traitement thermique, des poudres au cours duquel ces dernières vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide pour former la phase souhaitée.

Lorsque les précurseurs sont des carbonates, la calcination est nécessaire car elle permet l'élimination du gaz carbonique.

Le chamottage à été réalisé dans un four tubulaire (Fig. II.4) selon le cycle de calcination schématisé dans la figure II.5. Les échantillons sont disposés dans des nacelles d'alumines.

À fin de détruire les agrégats et les agglomérats formés à l'issue du chamottage et obtenir une poudre fine, la chamotte est re-broyée par attrition dans les mêmes conditions que précédemment.

Après plusieurs essais de chamottage à différentes températures, suivis des analyses aux Rayons X, sur la poudre NBT-06BT, la température de calcination a été fixée à 850°C.



Figure II. 4 : Four tubulaire

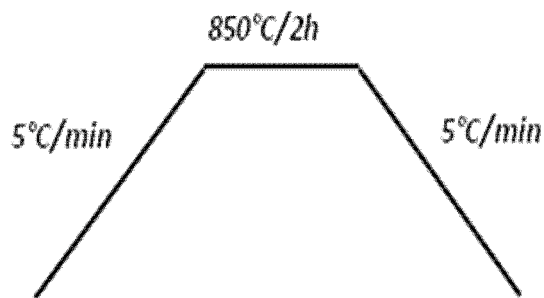


Figure II.5 : Cycle thermique de la calcination

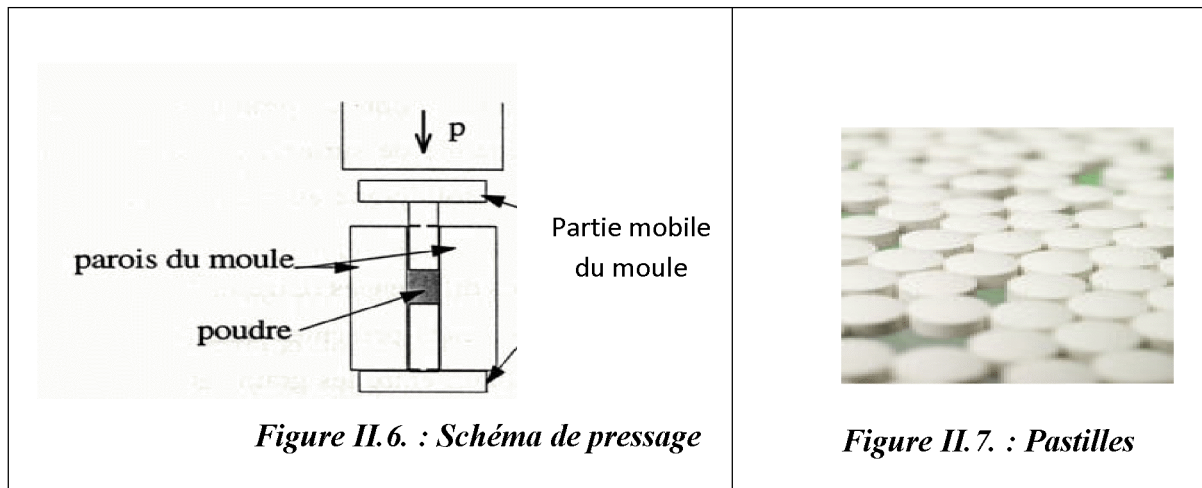
## II. ELABORATION DES CERAMIQUES

Les différentes étapes d'élaboration de la céramique sont : synthèse de la poudre, la mise en forme, le frittage et le polissage.

### II. 1 / Mise en forme par pressage

La poudre cristallisée est enrobée avec un liant organique qui assure la cohésion de la pièce crue et facilite le pressage et le démoulage, en réduisant les problèmes d'adhésion (contact) sur les parois du moule.

Le liant organique est un alcool polyvinylique (rhodoviol à 5% en milieu aqueux commercialisé par prolabo). Il est ajouté manuellement à la poudre à raison de 3 gouttes par 1g de poudre. La pâte ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 100°C et désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindre, à l'aide d'une presse uni-axiale (Figure II.6) sous une pression 30KN.



## II. 2. / Frittage

Il consiste à la consolidation, par action de chaleur, d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [34].

Le frittage résulte d'une diminution de l'énergie libre du produit fritté par rapport au produit cru et a lieu grâce à la réduction de l'énergie de surface.

A fin de comparer les propriétés des céramiques, nous avons fritté les matériaux dans un lit de poudre et sans lit de poudre.

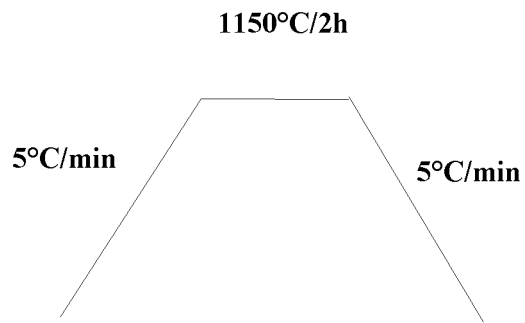
➤ Frittage dans un lit de poudre : les pastilles sont disposées comme un sandwich en présence des poudres NBT-06BT et en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  respectivement. en présence d'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), à fin d'éviter la pollution du four, on a placé les pastilles à cotés de la poudre de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . ( la température de fusion de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  très basse ) .

➤ Frittage sans lit de poudre : les pastilles sont disposées dans une nacelle. Elles sont ensuite enfournées dans un four tubulaire (Fig .II.8) à température de  $1150^\circ\text{C}$ .

Le cycle thermique utilisé comprend des vitesses de montée et de descente en température égale à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et un palier de deux heurs est fixé à  $T_F$  qui correspond à la température de frittage.



*Figure II.8. : Four tubulaire*



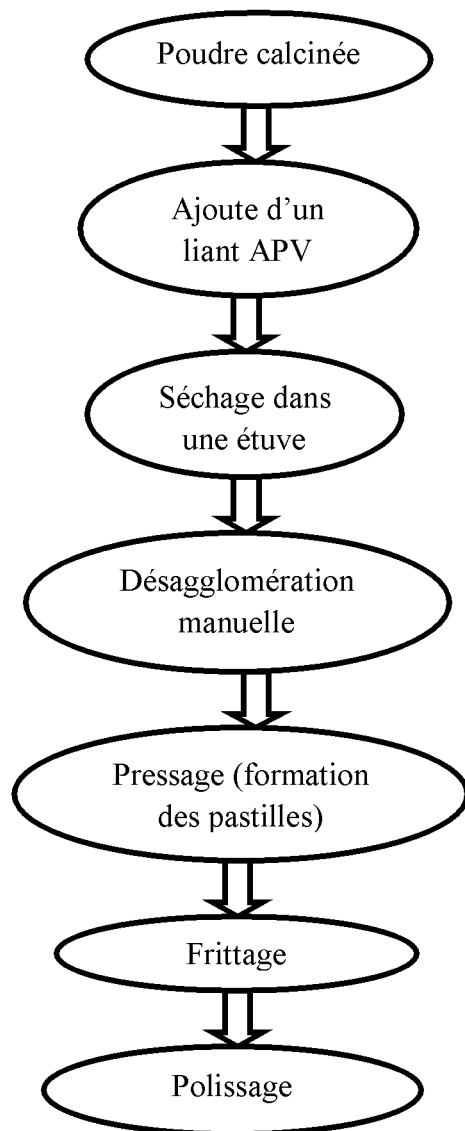
*Figure II.9. : Cycle thermique de frittage*

### II. 3. / Polissage

Après frittage, Les pastilles présentent de légères déformations. Un polissage a été effectué dans le but de rendre les surfaces des pastilles aussi planes que possible et enlever toute porosité apparente et les impuretés en surface. Les surfaces des pastilles doivent être planes et parallèles. Les disques de polissage utilisés possèdent différents diamètres de grains.

Il est convenable de débiter avec des disques de plus grande rugosité, pour enlever tout défaut macroscopique de porosité, pour finir avec un diamètre de grains très fin, afin de rendre les surfaces lisses. Après le polissage, les pastilles sont rincées à l'eau distillée puis séchées.

Les différentes étapes de synthèse de la céramique sont résumées dans l'organigramme de figure II.10.



*Figure II.10 : Procédé d'élaboration des céramiques étudiée*

### III. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

#### III. 1/ Caractérisation structurale par diffraction aux rayons X

Cette étude a pour but de déterminer de la structure cristalline de matériaux étudiés. La connaissance des paramètres de la maille permet de calculer les densités théoriques. Et les valeurs des largeurs à mi-hauteur permettent de calculer la taille approximative des grains. Le diffractogramme utilisé est de type Philips X'Pert., équipé d'un tube à anode de cuivre.

### III. 2. / Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).

La **microscopie électronique à balayage** permet d'analyser la morphologie et la composition chimique des matériaux solides.

Cette technique nous apporte des informations sur la texture du matériau, la forme et la taille moyenne des grains des poudres ou des céramiques.

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon, sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Etant donné que nous échantillons sont isolants, une métallisation l'or (Au) est nécessaire pour assurer la conduction des électrons.

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

### III. 3. / Mesure de la densité des céramiques frittées

La densité relative  $D$  ou compacité (taux de densification), définie par la relation (II.6), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le frittage. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense).

$$D = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{thé}}} \quad (\text{II-6})$$

Avec :

$\rho_{\text{exp}}$  : Masse volumique expérimentale calculée par la poussé d'Archimède expérimentalement. Elle tien compte de la porosité fermée et de la porosité ouverte.

$\rho_{\text{théo}}$  : Masse volumique théorique. Elle est donnée par la relation suivante [35]:

$$\rho_{théo} = \frac{(W_1 + W_2)}{\frac{W_1}{d_1} + \frac{W_2}{d_2}} \quad (II.7)$$

Avec

$W_1$  : le pourcentage massique de la composition  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (NBT) dans le mélange.

$W_2$  : le pourcentage massique de la composition  $BaTiO_3$  (BT).

$d_1$  : la densité de la composition NBT ( $d_1 = 5.987 \text{ g/cm}^3$ ).

$d_2$  : la densité de la composition BT ( $d_2 = 6.02 \text{ g/cm}^3$ ).

Donc :  $\rho_{th} = 5.99 \text{ g/cm}^3$ .

#### III.4. / Caractérisation diélectrique

Les céramiques frittées sous forme de disques sont assimilées à des condensateurs plans. Les électrodes du lac d'Argent sont déposées sur les deux surfaces planes des pastilles puis séchées à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30min. Les pastilles séchées sont traitées à  $500^\circ\text{C}/30\text{min}$  (un cofrittage) pour former l'électrode d'argent. La détermination de la capacité et des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) a été fait à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A à des fréquences 1KHz, 10KHz, 100KHz et 1MHz. La mesure de la permittivité et des pertes diélectriques sont effectuées lors du refroidissement des échantillons de  $400^\circ\text{C}$  à  $25^\circ\text{C}$ . La constante diélectrique  $\epsilon$  exprime la réponse d'un matériau diélectrique soumis à l'action d'un champ alternatif.



*Figure II.11: L'appareil de mesures des propriétés diélectriques*

## Partie Expérimentale

### Chapitre II : Caractérisation de la poudre et de la céramique

#### Interprétation des résultats.

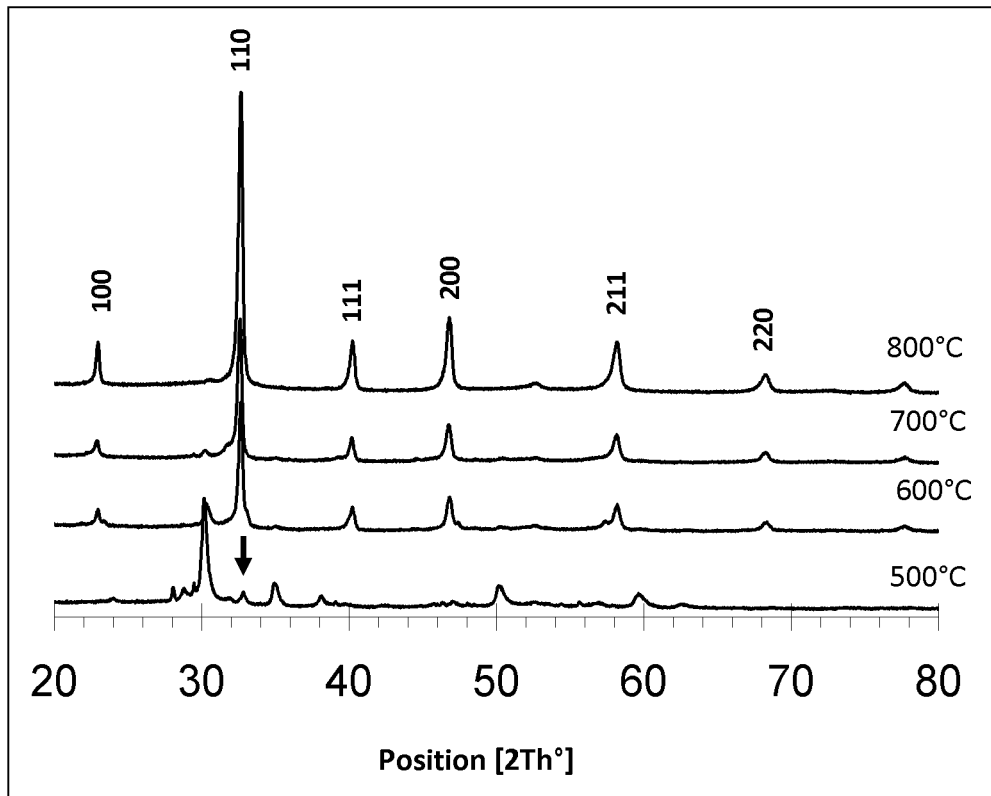
Les résultats obtenus lors des différentes manipulations effectuées au cours de ce travail, sont exposés et interprétés dans ce chapitre.

#### II.1. CARACTERISATIONS DES POUDRES

##### II.1.1/ Caractérisation structurale de la poudre par DRX

L'identification des phases par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudres calcinées à différentes températures. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure II.12.

Le diffractogramme de la poudre calcinée à 500°C présente des pics correspondant à des phases secondaires. Le pic principal de la pérovskite NBT-BT apparaît à  $2\theta=31.89$ . Les diffractogrammes des poudres calcinées à 600, 700 et 800°C ne laissent apparaître que les pics de la pérovskite de symétrie rhomboédrique [36].

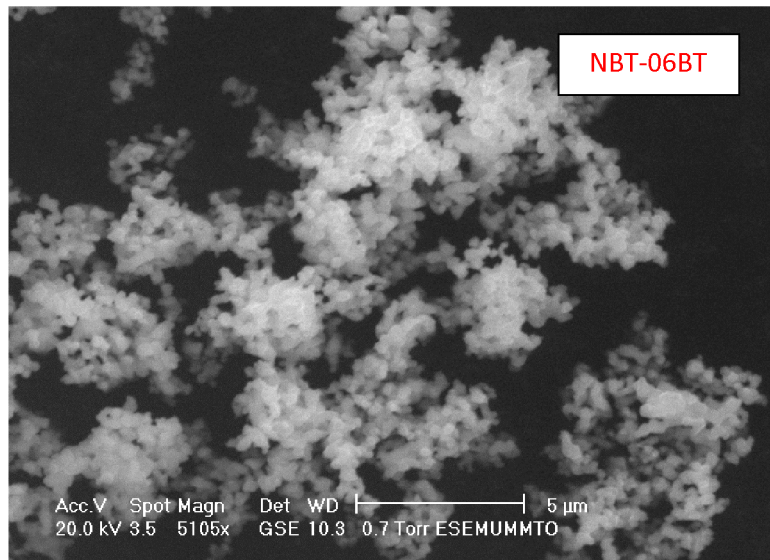


*Figure II.12. Profils des diagrammes de diffraction X des poudres calcinées.*

### II.1. 2/ Caractérisation granulométrique des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure II.13 présente la micrographie MEB de la composition NBT -06BT Calcinée à 850°C pendant deux heures.

Le cliché MEB montre que la poudre NBT-06BT est composée d'agglomérats de petits grains de forme sphérique. La taille approximative de ces grains est de l'ordre 500nm environ.



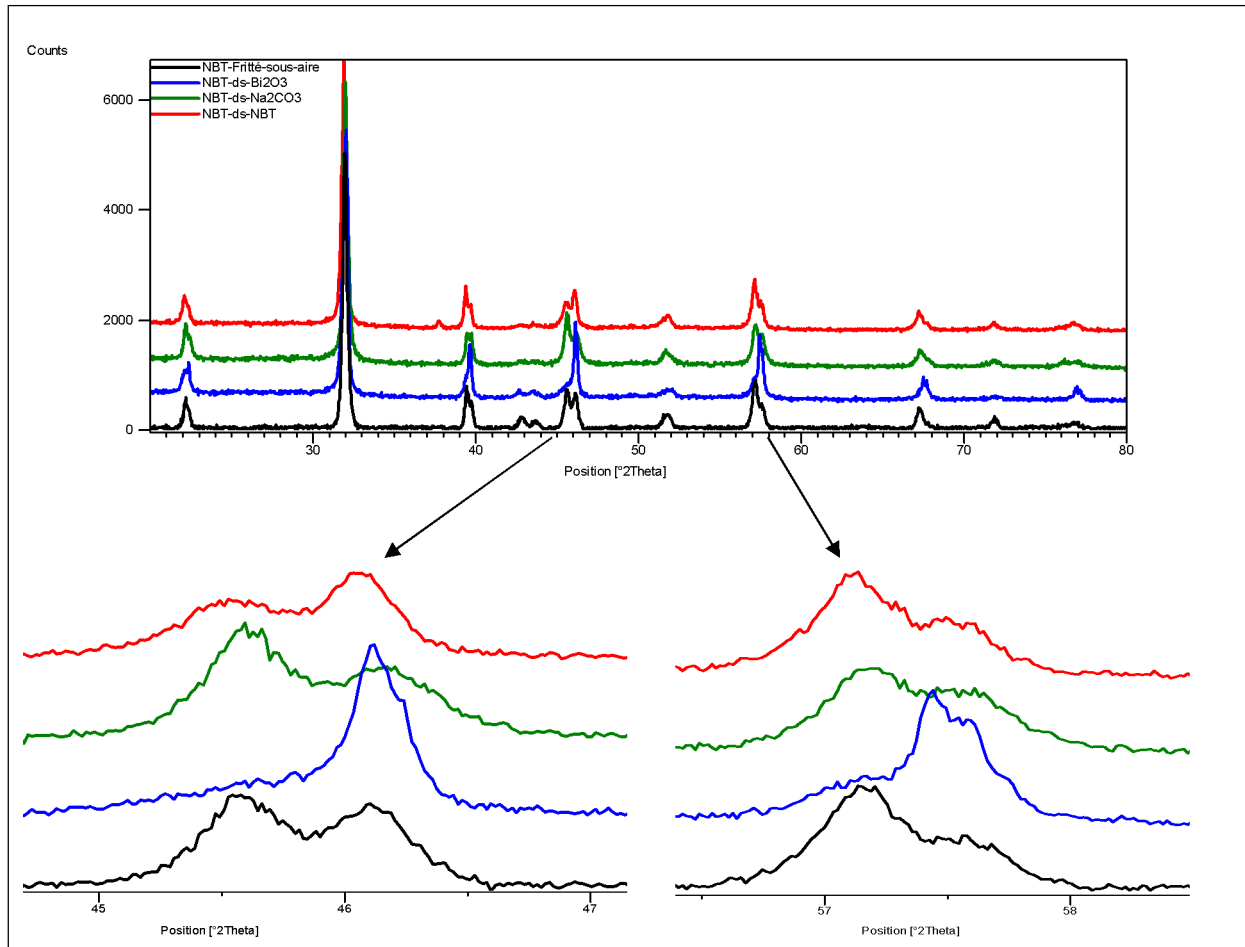
*Figure II.13 : Micrographie MEB de la poudre NBT-06BT calcinée à 850 °C.*

## II.2. CARACTERISATION DES CERAMIQUES

### II.2.1/ Caractérisation par diffraction des rayons x

Les résultats de la diffraction aux rayons X des céramiques frittées à 1150°C et dans des milieux de frittage différents, sont rassemblés dans la (**figure. II.14**).

Sur les diagrammes X des céramiques frittées sans lit de poudre, en présence de la poudre de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et NBT-06BT, on remarque l'éclatement des raies à  $2\theta^\circ = [44.87-46.78]$  et  $2\theta^\circ = [57,11-57,50]$  ce qui n'est pas le cas pour les céramiques frittées dans un lit de poudre de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Cet éclatement peut être attribué à la coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique [37]. Par contre son absence dans le diagramme de la céramique frittée dans la poudre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  peut s'expliquer par la diffusion de Bi dans le support de frittage (nacelle).



*Figure II.14. : Diagrammes de diffraction du rayon X de céramique frittée.*

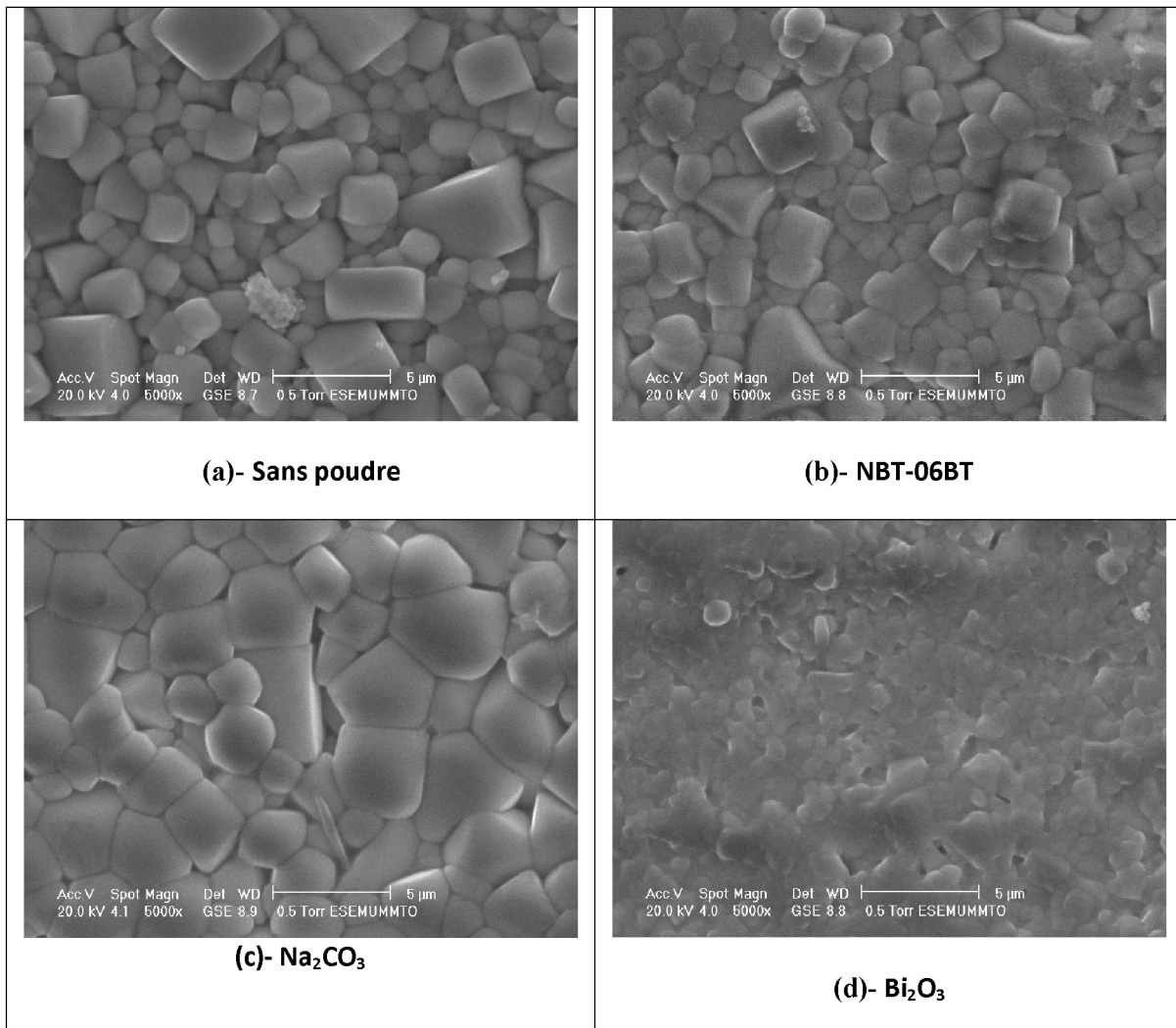
### II.2.2/ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure II.15 montre des micrographies MEB des céramiques frittée à 1150°C et dans les différentes conditions de frittage après une révélation thermique (choc thermique).

Les clichés MEB montrent que toutes les céramiques sont bien densifiées excepté celles frittées dans un lit de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Toute fois ces clichés montrent une légère porosité inter-granulaire qui peut être due à l'arrachement des grains lors du polissage.

Les images montrent une distribution hétérogène des grains. Les petits grains de taille inférieure à  $1\mu\text{m}$  s'insèrent correctement entre les gros grains (taille moyenne  $< 3\mu\text{m}$ ) de manière à éliminer la porosité.

La taille des grains varie selon le milieu de frittage. Ils sont plus gros dans les céramiques frittées en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figure II.15 : Micrographies des céramiques de système NBT-06BT frittées à 1150°C/2h.**

En présence d'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), on observe une faible porosité en surface. Une densité de 90% est obtenue avec la méthode d'Archimède (tableau II.2). La céramique semble moins densifiée par rapport aux matériaux frittés. (Ce taux de densification peut être dû à la température de frittage insuffisante en présence de l'oxyde de bismuth. Or d'après la littérature [38], l'oxyde de bismuth est utilisé comme additif (agent de frittage- température de fusion de  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \approx 825^\circ\text{C}$ ) [39], pour abaisser la température de frittage (frittage en phase liquide). Donc cette hypothèse ne peut être retenue). D'un autre côté, d'après l'image MEB de la figure II.15 (d), la céramique est composée des grains très petits qui ne sont pas liés entre eux par des joints de grains. Ce qui permet de confirmer qu'on est en présence d'un frittage en phase liquide. Dans ce cas on ne peut expliquer ce taux de densification, que par la diffusion

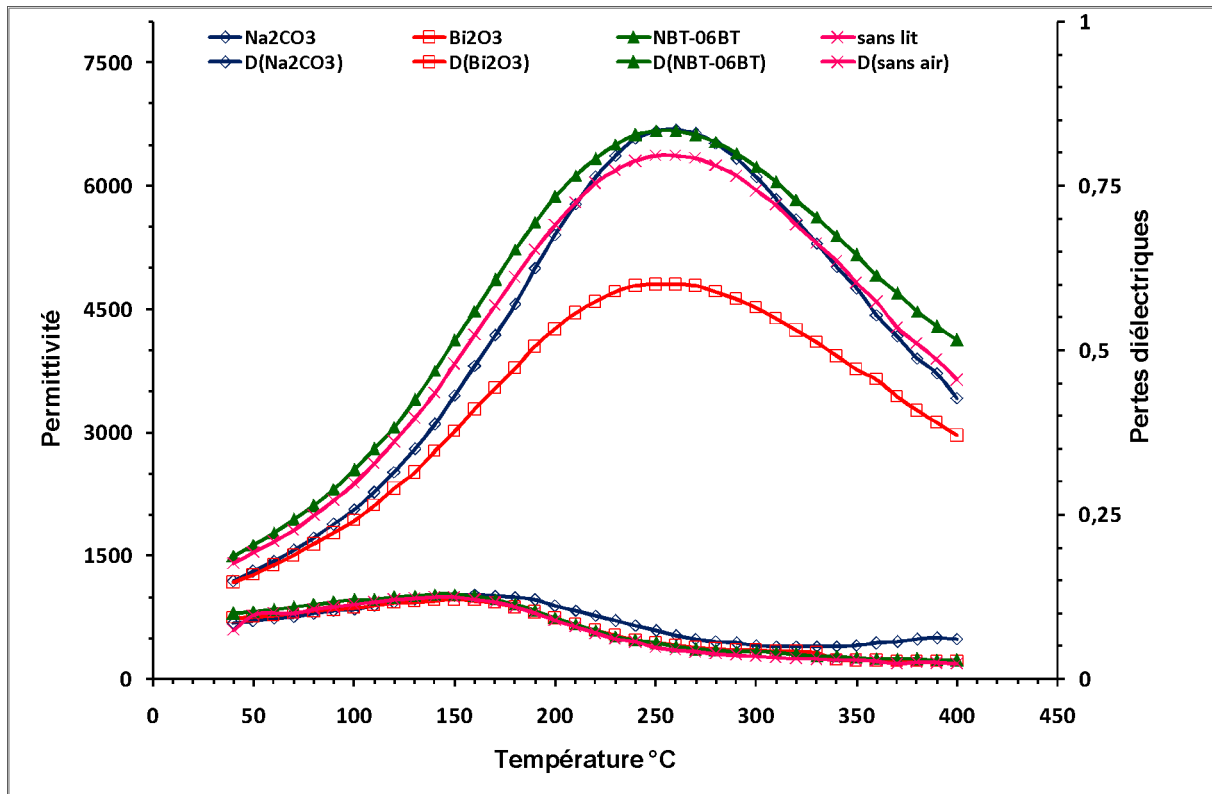
de Bi dans la poudre par la suite dans le support, ce qui explique la coloration du support après l'opération de frittage. On suppose alors que le Bi d'échappe de la matrice NBT-BT et laisse des lacunes dans le réseau cristallin ce qui peut expliquer peu être l'absence de la phase quadratique dans le diagramme de diffraction X (pas d'éclatement de raies).

Dans le tableau II.2, nous avons rassemblés le taux de densification des céramiques frittées.

Echantillons fritté	Taux de densification $\rho$ (%)
Sans lit de poudre	95
NBT-06BT	96
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	93
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	90

### II. 3. Les propriétés diélectriques

Les variations des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux frittés dans les différentes conditions sont représentées dans la figure II. 16.



*Figure II.16. : Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux frittés dans les différentes conditions.*

Les courbes de  $\epsilon_r=f(T)$  de la figure. II.16. présentent deux anomalies :

- Une première anomalie traduite par un changement de pente (épaulement) est observé au voisinage de  $120^\circ\text{C}$ . elle correspond à température de transition d'un état ferroélectrique-anti ferroélectrique [38]. Cette température de transition est appelée la température de dépolarisation  $T_d$  ; l'échantillon est dépolarisé totalement et perd son activité piézoélectrique [40]. À cette température il ya une stabilité des domaines ferroélectrique [41].
- La deuxième anomalie est observée environ  $250^\circ\text{C}$  ; elle correspondre à la valeur maximale de la permittivité diélectrique. Elle est appelée température maximale ( $T_m$ ) [42,43]. cette température correspondre à la transition anti-ferroélectrique- para-électrique [43,44].

Cette anomalie est donc associée à une transition de phase diffuse qui est en accord avec la nature de la composition  $(\text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5})_{0,94} \text{Ba}_{0,06} \text{TiO}_3$  qui est un ferroélectrique relaxeur [45,46]. Le comportement ferroélectrique relaxeur de type pérovskite complexe, est interprétée par plusieurs auteurs [45,47]. Il est considéré comme un comportement lié à la coexistence des cations complexes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ), qui possèdent des rayons voisins mais

des charges et des configurations électroniques différentes dans un site cristallographie équivalent [48,49].

- D'après ces courbes la valeur maximale d'épsilon (voisine de 6600) est obtenue pour les céramiques frittées sans lit de poudre et en présence des poudres  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et NBT-BT respectivement. Ces matériaux possèdent un bon comportement relaxeur ceci est du à la coexistence de deux phases rhomboédrique et tétragonale, [42] (frontière de la phase morphotropique). Contrairement aux céramiques frittées en présence des poudres  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_r=4805.10$ ), ce résultat est prévisible d'après les RX et MEB.
- Pour ce qui des pertes diélectriques celle-ci ne sont pas influence par l'environnement de frittage. Elles sont inférieures à 10% pour l'ensemble des céramiques.

La figure II.17 présente l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques de matériau NBT-06BT à différentes fréquences (1KHz, 10KHz, 100KHz et 1MHz), pour différentes condition de frittage.

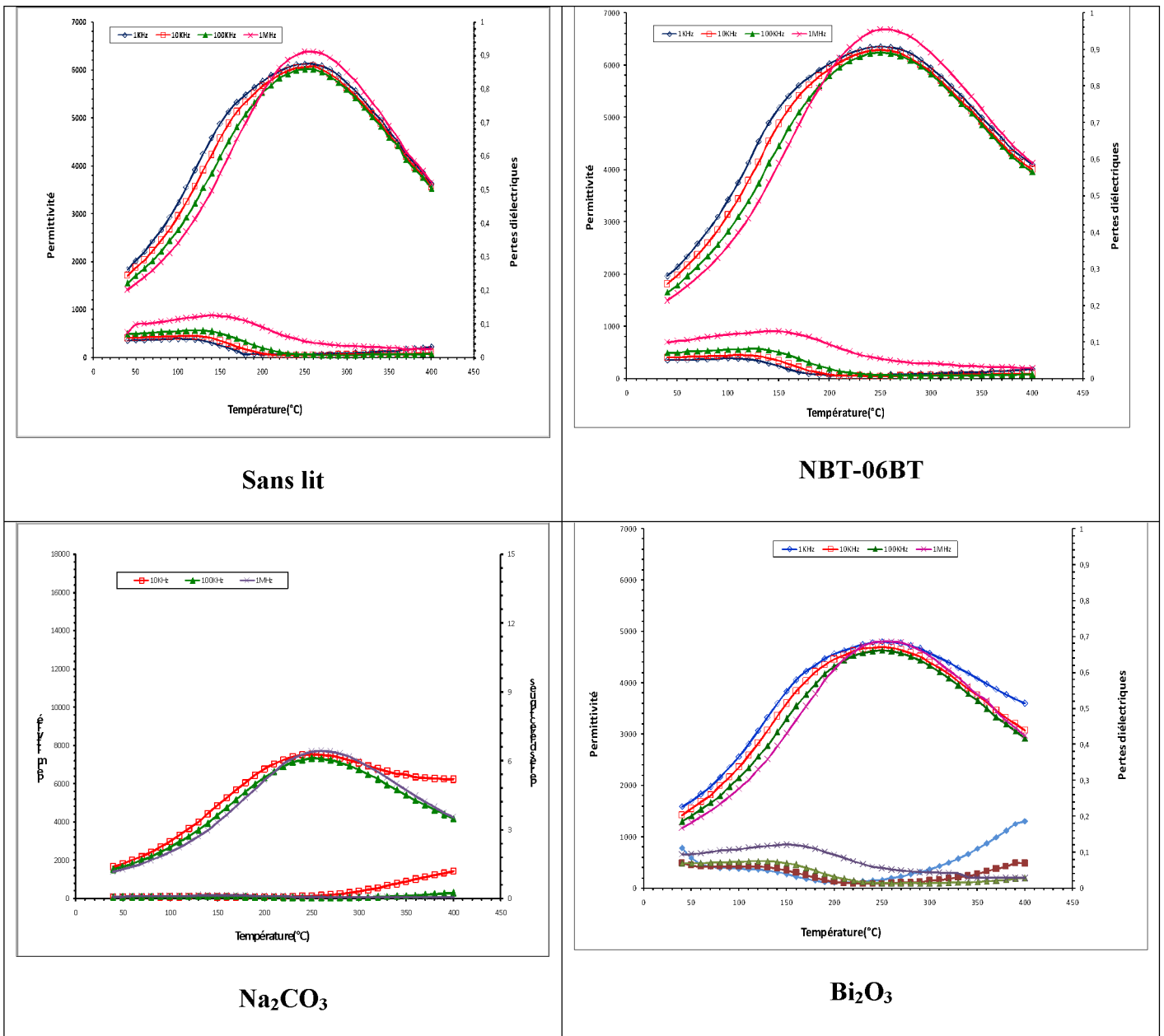


Figure II.17 : Evolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence appliquée.

D’après l’allure des courbes présentées ci-dessus, l’augmentation de la fréquence entraine la diminution de la permittivité diélectrique et décalage de Tm vers les basses températures. Ce comportement est observe dans la plus part des relaxteurs.

## Conclusion

A partir des résultats obtenus dans ce chapitre, nous pouvons conclure que l'environnement du frittage a une influence sur les propriétés structurales, texturales et diélectriques des matériaux NBT-06BT. Toute fois le comportement ferroélectrique relaxeur des compositions étudiées est conservé quelque soit le milieu du frittage.

## Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire, ont été axés sur l'élaboration et la caractérisation de la poudre et des céramiques de la composition NBT-06BT, préparée par voie solide. Cette étude a pour but l'étude de l'influence des différentes conditions de frittage sur les propriétés finales de la céramique obtenue.

La synthèse de la poudre de la composition étudiée a été réalisée par la voie solide. Elle a été caractérisée du point de vue structure aux RX et microscope électronique à balayage (MEB), du point de vue texture.

D'après les analyses aux RX, la cristallisation de poudre commence aux environ de 600°C. À 850°C, la poudre est complètement cristallisée dans la structure pérovskite, de symétrie rhomboédrique.

L'observation au MEB montre que la poudre est formée d'agglomérats de petits grains de forme sphérique. La taille moyenne des particules est de 5µm environ.

Les analyses par diffraction aux rayons X effectuées sur les céramiques frittées à 1150°C dans des milieux de frittage, ont montré :

- La coexistence de deux phases tétragonale et rhomboédrique dans les diagrammes de diffraction des céramiques frittées sans lit de poudre, dans la poudre de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et dans la poudre de NBT-06BT. Ceci est confirmé par l'éclatement des raies <200> et <211> à  $2\theta = 46^\circ$  et  $57^\circ$  respectivement.
- Par contre la céramique frittée dans la poudre Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se cristallise uniquement dans la phase rhomboédrique.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré que :

- Toutes les céramiques frittées sont bien densifiées, à l'exception des céramiques frittés dans un lit de poudre Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En présence de l'oxyde de Bi, on suppose que le frittage se fait en phase liquide.

- La taille des grains varie selon le milieu de frittage. Ils sont plus gros dans les céramiques frittées en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La taille des grains de la céramique frittée en présence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont les plus petits.
- La poussée d'Archimède nous a permis de mesurer les densités des céramiques frittées. Le taux de densification est compris entre 90%-96%.

L'étude des propriétés diélectriques des céramiques a été réalisée entre 25°C et 400°C et à différentes fréquences. Elle nous a permis de mettre en évidence le comportement relaxeur des matériaux denses élaborés. En effet, les courbes de variations de la permittivité en fonction de la température [ $\epsilon_r=f(T)$ ], montrent l'existence de deux anomalies.

- La première anomalie traduite par un épaulement observé environ de 120°C, dépend légèrement de la fréquence.
- La deuxième anomalie est observée environ 250°C ; elle correspond à la valeur maximale de la permittivité diélectrique. Elle est appelée température maximale ( $T_m$ ). Cette température correspond à la transition anti-ferroélectrique- para-électrique. Ces matériaux possèdent un bon comportement relaxeur.
- Des valeurs maximales d'épsilon (voisine de 6600) sont obtenues pour les céramiques frittées sans lit de poudre et en présence des poudres de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de NBT-BT. Contrairement aux céramiques frittées en présence des poudres  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_r=4805.10$ ), ce résultat est prévisible d'après les RX. Ces céramiques présentent un faible comportement relaxeur.
- Pour les pertes diélectriques, celles-ci ne sont pas influencées par l'environnement de frittage. Elles sont inférieures à 10% pour l'ensemble des céramiques.

### En perspective

Les propriétés piézoélectriques n'ont pas été investiguées dans ce mémoire en raison du manque de moyens. Nous nous intéresserons dans la suite de travail à l'influence des conditions de traitement thermique sur ces propriétés.

## Références bibliographiques

- [1] T. Takenaka et al, J. Eur. « Effects of Li Substitution and Sintering Temperature on Properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics ». J. of Ceram. School of material science and engineering, liaocheng university, liaocheng. P, 2693, vol (25), (2005).
- [2] H. Lidjici. « Etude, Elaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques », Thèse de doctorat, Université de mentouri constantine, (2011).
- [3] P Curie, J. Curie, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées » C.R. Acad. Science, Paris, Tome 91, p.294, (1880).
- [4] Eric Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », Thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de lyon, (2002).
- [5] Gaél. Sebald. « Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation», Thèse doctorat, 20 Septembre (2004).
- [6] Diouma. Kobor. « Synthèse. Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques type PZN-PT par la méthode de Flux ».Thèse doctorat, 15 décembre (2005).
- [7] B. JAFFE, R. ROTH, S. MARZULLO, S, « Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramic ware » J. Appl. Phys, p 809-813, Vol, (25), (1954).
- [8] Boulila. Mohamed, « Modélisation d'une Micro Antenne a base de structure piézoélectrique » Thèse de Magistère (2006-2007).
- [9] Zahira. Ghalmi. « Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace». Thèse de doctorat, Mars, (2006).
- [10] B. Jaffe, W.Cook, H. Jaffe, « Piezoelectric ceramics » London and New York. Academic Press, (1971).
- [11] A. Rousset, « Chimie douce et science des matériaux », J. Actualité chimique, p. 27-37, vol (4), (2000).
- [12] J. Choy, Y. Han, J. Kim, « Hydrolyse co-precipitation route to the piezoelectric oxide  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

(PZT) », *J. Mater Chem*, p. 65-69, vol (5) (1995).

[13] K. R. M. Rao, A. V. Prasada Rao, S. Komarneni, « Reactive PZT precursor powder by coprecipitation », *Mater. Lett*, P. 463-467, vol (28), (1996).

[14] M. che, D. kolar, L. Golic, « The phase diagram of  $\text{CaTiO}_3\text{-Sr-TiO}_3$  », *J. Solide state chem.*, p, 68-72, vol (1), (1987).

[15] J. L. Chemant, « Caractérisation des poudres et des céramiques », *Forceram*, Hermérs, p, 264, (1992).

[16] P. C. Hiemeny, *principles of colloid and surface chemistry Marcel Decker* », New-york, 1997.

[17] S. Rey. Thèse doctorat. Institut National des sciences Appliquées de Lyon, p. 240.1986.

[18] Z. J, Xu, R. Q. Chu, G. R. Lia, Xin. Shaob, Q. R. Yina. « Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. *Materials Science and Engineering*, p 113-118, vol (25), October (2004).

[19] G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N. N. Krainik. « New ferroelectrics composition » *Soviet Physics-solid*, p 2651, vol, (2), (1961).

[20] J. Kwapulinski, I. Jankowska, Sumara, J. Suchanicz, and K. Roleder. « Dielectric and structural relaxation phenomena in NBT single crystal. phase transitions », p; 173-182, vol (57), (1996).

[21] J. Suchanicz. « Behaviour of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics in the AC electric field. *Ferroelectrics* », p, 561-568, vol (209), (1998).

[22] J. Suchanicz, A. Moiak and Cz. Kus. « Dependence of the electric permittivity of the sample thickness of NBT the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition. *Ferroelectrics* », p.201-206, vol (177), (1996).

[23] J. Suchanicz. « Time evolution of the phase transition in NBT. *Ferroelectrics*, p.319-325, vol (200), (1997).

- [24] G. O. Jones and P. A. Thomas. « Investigations of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound NBT », *Acta Crystallographica Structural Science*, (2001).
- [25] M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, O. J. Nam. « Structure and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{1-x} \text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics. », *Jornal. Eur. Ceram. Soc*, p. 28, vol (843), (2008).
- [26] H. Lidjici. « Effets de vieillissement sur les propriétés électriques des condensateurs céramiques à base de titanate de barium ». Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, (2001).
- [27] M. T. Belahrache. « Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de  $\text{BaTiO}_3$  ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2003).
- [28] N. M. Okuneva, V A, isopov, S. B. Vakhrushev, B.E. Kvyatovskii and I.P. Pronin. « Phase transitions and Soft Modes in NBT. *Ferroelectrics* », p.153-160, vol (63), (1985).
- [29] A.W. Shulze and S. Kuharuangron. « Doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$  relaxor ferroelectrics ceramics. *Ferroelectrics*», p. 319-324, vol (5), (1994).
- [30] J. P. Gomah-Petry. « Propriétés diélectriques et transition de phases de composés ferroélectriques exempt de plomb :  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-MtiO}_3$ ,  $\text{M}=\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ . », Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2002).
- [31] J. Suchanicz. Axial. « Pressure influence on a phase transition nature and ferroelectric properties of single crystal  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ », *J. Phys. Chem. Sol.*, p. 1271- 1276, vol (62) (2001).
- [32] J. Suchanicz et al. Axial. « Pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramic. », *Physical. Status Solid*, p.459-466, vol 225(2), (2001).
- [33] K. Sakata and Y. Masuda. « Ferroelectric and antiferroelectric properties of BNT –  $\text{SrTiO}_3$  solid solution ceramics. *Ferroelectrics* », p. 347-349, vol (7) , (1974).
- [34] G. Cizeron, « Le frittage sous son aspect physico-chimique.». *L'industrie céramique*, p.713-729, vol (611), (1968).

- [35] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi, « Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> doped (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics.». J. of Alloys and Compounds, p. 690-694, vol (490), (2010).
- [36] E. Mercadelli, A. Sanson, C. Capianni, A. L. Costa, C. Glassi, « Influence of the synthesis route on the properties of BNBT ceramics », Processing and Application of Ceramics. », p, 73-78, vol (3), (2009).
- [37] M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B.K. Ahn, J. H. Ko, W.J. Kang, O. Jeong Nam, « Structure and electrical properties of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. », Journal of the European Ceramic Society, p. 843–849, vol (28), (2008).
- [38] T. Lowe. F. Azough. R. Freer, « Control of 0.2CaTiO<sub>3</sub>-0.8Li<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> microwave dielectric ceramics by addition of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ». J. Electroceram. P, 257-261, (2006).
- [39] O. Turkogly. I. Belenli, « Electrical. Conductivity of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> », J .of Thermal. Analysis and Calorimetry, p, 1001-1012, vol, (73), (2003).
- [40] H. D. Li, C.D. Feng, W.L. « Yao Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> morphotropic-phase-boundary composition Mater. ». Lett. p. 1194-1198, vol (58) , (2004).
- [41] S. J. Zhang, T. R. Shrout, H. Nagata, Y. Hiruma, T. Takenaka, IEEE Trans. « Ultrasonic Ferroelectr. ». p. 910, vol (54), (2007).
- [42] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, « Electrical properties of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramic ». Jornal. Eur. Ceram. Soc., p. 2115–2121, vol (22), (2002).
- [43] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, J. pn. J. Appl. Phys. p. 2236, vol (30), (1991).
- [44] C. G. Xu, D. M. Lin, K.W. Kwok, « Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics», J. Solid State Sci. p, 934–940, vol (10), (2008).

- [45] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, J. Hao, « Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics ». *Materials Chemistry and Physics*, p. 1065–1070, vol (124), (2010).
- [46] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.* P,1380, vol (3), (1958).
- [47] L. E. « Cross, *Ferroelectrics* », p. 241, vol (76), (1987).
- [48] Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, « Effect of bismuth excess on ferroelectric and piezoelectric properties of a  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  composition near the morphotropic phase boundary», *J. Alloys and Compounds*, p. 310–316, vol (471), (2009).
- [49] Q. Xu, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, B. K. Ahn, « Effect of  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, Eu, Gd) addition on structure and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$  ceramics», *J. Alloys and Compounds*, p. 275–281, vol (463), (2008).