

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Magister

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par :

M^{me} SAIDI Malika épouse KHECHENI

Sujet :

L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ synthétisée par technique Sol-Gel

Devant le jury d'examen composé de :

M^r MEZIANE Smail ; Maître de Conférences A ; U.M .M, Tizi-Ouzou; Président.

M^r CHAOUCHI Ahcène ; Maître de Conférences A ; U.M .M, Tizi-Ouzou; Rapporteur.

M^r SAHMOUNE Amar ; Professeur ; U.M .M, Tizi-Ouzou; Examineur.

M^r ADKHIS Ahmed; Maître de Conférences A ; U.M .M, Tizi-Ouzou; Examineur.

M^{me} AMAOUZ Nouara ; Maître de Conférences B ; U.M .M, Tizi-Ouzou; Examinatrice.

Soutenu le 12 /09/2012

REMERCIEMENTS

*Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **Said TEZKRATT**, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.*

*Mes remerciements les plus distingués s'adressent à Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a dirigé ce travail. Tout au long de ce parcours j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence, son aide précieuse, sa patience, et j'ai pu ainsi profiter de ses connaissances et de ses conseils. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Smail MEZIANE**, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Madame **Nouara AMAOUZ**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, Monsieur **Amar SAHMOUNE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou et Monsieur **Ahmed ADKHIS**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Abdelaziz KADRI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou de nous avoir autorisés de réaliser le frittage au sein de son laboratoire.*

*Je remercie vivement Madame **Anne LERICHE**, Professeur à l'UVHC et directrice du laboratoire des matériaux céramiques et procédés associés de Maubeuge (LMCPA), de nous avoir accueillis au sein de son laboratoire.*

*Je voudrais aussi remercier Monsieur **Christian COURTOIS**, Professeur à l'UVHC et responsable de l'équipe « céramiques piézoélectriques et thermomécaniques » du LMCPA, pour son accueil au sein de son équipe nous a permis aussi la réalisation de caractérisations électriques nécessaires à nos travaux de recherche.*

*Ma gratitude va de même à Mademoiselle **Sophie d'ASTORG**, et **Mohamed Rguiti** Maîtres de Conférences à l'UVHC avec qui nous avons des échanges scientifiques et pour leurs aides précieuses et leurs conseils.*

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

DÉDICACES

Mes dédicaces vont :

À mon époux

À mes parents

À mes beaux parents

À mes frères

À ma sœur

À mes belles sœurs

À tous mes amis (es)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES	4
I.1. Les matériaux diélectriques	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Propriétés physiques associées aux diélectriques	5
I.1.2.a. Les pertes diélectriques	5
I.1.2.b. La résistivité ou la résistance d'isolement.....	7
I.1.2.c. La permittivité relative	7
I.2. La piézoélectricité	10
I.3. Les matériaux piézoélectriques	11
I.4. Les Matériaux ferroélectriques	12
I.4.1. Définition	12
I.4.2. Polarisation d'un matériau ferroélectrique	15
I.4.3. Le vieillissement	16
I.4.4. Les ferroélectriques dits « relaxeurs ».....	17
I.5. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique.....	18
I.5.1. Définition	18
I.5.2. La température de Curie	18
I.5.3 Transition de phase.....	20
I.6. Propriétés piézoélectriques des matériaux ferroélectriques.....	20
I.6.1. Approche phénoménologique à l'effet piézoélectrique	20
I.6.2. Equations piézoélectriques	21
I.6.2.a. Coefficients piézoélectrique.....	22
I.6.2.b. Quantification du couplage.....	23
I.7. Application des matériaux piézoélectriques.....	26

I.8. Les céramiques ferroélectriques de type pérovskite.....	27
I.8.1. Description de la structure pérovskite	27
I.8.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	29
I.8.3. Relation entre propriétés physiques et structurales des oxydes de type pérovskite	31
I.8.3.a. Effet de la température ou de la contrainte sur la structure Pérovskite.....	32
I.8.3.b. Effet de la substitution sur les propriétés diélectriques et Piézoélectriques.....	33
I.9. Description de quelques méthodes d'élaboration des composés ferroélectriques.....	35
I.9.1. Synthèse par voie solide	35
I.9.2. Synthèse par voie liquide.....	36
I.9.2.a. La synthèse hydrothermale.....	36
I.9.2.b. La synthèse par coprécipitation.....	36
I.9.2.c. Procédé sol-gel.....	37
I.10. Etude bibliographique du système $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT).....	39
I.10.1. Aspects structuraux.....	39
I.10.1.a. Structure.....	39
I.10.1.b. Evolution de la symétrie cristalline.....	40
I.10.2. Propriétés diélectriques et ferroélectriques	41
I.11. Objectif du travail	44
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE LA POUDRE	45
II. Synthèse et caractérisation des poudres.....	46
II.1. Introduction	46
II.2. Préparation des poudres par voie sol-gel	46
II.2.1. Choix des précurseurs.....	46
II.2.2. Technique d'élaboration des poudres de type NBT-BT-x/y/z	47
II.3. Mécanisme réactionnel	49
II.3.1. Rôle de l'alcool.....	49
II.3.2. Rôle de l'acide acétique.....	49

II.4. Caractérisations structurales des poudres du gel	52
II.4.1. Caractérisation par spectroscopie I-R à transformée de Fourier	52
II.4.2. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique ATD- ATG	54
II.4.3. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) des poudres du système NBT-BT-x/y/z	56
II.5. Cycle de calcination de la poudre	57
II.6. Caractérisation granulométrique des poudres	57
II.6.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	57
II.6.2. Taille des cristallites	59
II.7. Conclusion	60
CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES CERAMIQUES.....	61
III .1. Introduction	62
III .2. Elaboration des céramiques.....	62
III.2.1. Mise en forme des céramiques	62
III .2 . 2. Frittage.....	63
III .2.3. Rectification (Polissage et finition des pastilles)	64
III.3. Cycle thermique de frittage.....	65
III.4. Retrait.....	65
III.5. Densité	65
III.6. Détermination de la température de frittage	67
III.7. Caractérisation physico-chimique des céramiques.....	69
III.7.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	69
III.7.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	71
III.8. Conclusion	73
CHAPITRE IV : CARACTERISATION DIELECTRIQUE, FERROELECTRIQUE ET PIEZOELECTRIQUE DES CERAMIQUES	74

IV.1. Introduction.....	75
IV.2. polarisation des céramiques	75
IV.3. Les méthodes de polarisation.....	75
IV.4. Choix de la méthode.....	76
IV.5. Mesure des constantes diélectriques et piézoélectriques	76
IV.5.1. Mesure des constantes diélectriques	76
IV.5.2. Mesure de la constante piézoélectrique (coefficient de charge d_{33})	77
IV.6. Etude des Propriétés diélectriques des systèmes NBT-BT-x/y/z.....	77
IV.7. Propriétés ferroélectriques	82
IV.7.1. L'effet de la température sur le cycle d'hystérésis de la composition NBT-BT-0.5/0.25/0.25 à 4KV	84
VI.8. Etude des propriétés piézoélectriques	85
IV.9. Conclusion	85
CONCLUSION GENERALE	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89
ANNEXES	97

INTRODUCTION GENERALE

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite sont les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de cette structure. Il est ainsi possible d'une part de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, d'autre part d'envisager des interprétations théoriques.

Les céramiques ferroélectriques les plus utilisées sont à base de plomb, tel que les solutions solides $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) qui constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Dans le cas des relaxeurs, c'est le composé $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) qui a suscité le plus d'intérêt en raison de ses excellentes propriétés électrostrictives. En revanche, l'oxyde de plomb (PbO) est volatil et nuisible à la santé humaine et à l'environnement. De plus sa volatilisation pendant le frittage conduit à la détérioration des propriétés diélectriques finales des matériaux.

Par conséquent, et pour des raisons à la fois de santé humaine et d'environnement les matériaux ferroélectriques exempts de plomb ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche durant ces vingt dernières années. 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) 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 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (abrégé NBT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transitions de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à température ambiante et des constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du Plomb. Des études antérieures ont montré que le système NBT forme des solutions solides avec d'autres composés de structure pérovskite, par biais de substitution sur le site A ou B.

Pour des applications pratiques, les propriétés piézoélectriques et diélectriques de NBT doivent être encore améliorées. Beaucoup de travaux ont montré que l'addition d'éléments de terres rares (tel que : CeO_2 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 et Ta_2O_5) ont conduit à des propriétés intéressantes. En plus, le processus sol - gel a montré des avantages considérables tel que :

une excellente stœchiométrie avec une bonne homogénéité de la composition finale et une température de cristallisation très basse.

Dans cette étude, l'effet d'addition simultanée de trois éléments : Ce^{3+} , La^{3+} et Y^{3+} sur la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (BNT-BT) synthétisée par la technique Sol -Gel a été étudié de points de vue structurale, microstructurale, diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les matériaux diélectriques, la piézoélectricité (définition et application) et les ferroélectriques suivie d'une étude bibliographique sur les céramiques de type NBT.

La synthèse des poudres par voie sol-gel et leurs caractérisations physico-chimiques font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation structurale et microstructurale des céramiques.

Le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques frittées.

La conclusion regroupe l'essentiel des résultats de notre travail.

GENERALITES

I.1. Les matériaux diélectriques :

I.1.1. 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. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux polymères et céramiques.

I.1.2. Propriétés physiques associées aux diélectriques

Les paramètres permettant de caractériser les matériaux diélectriques sont: les pertes diélectriques ($\tan(\delta)$ et la résistivité (ρ)), la constante diélectrique ou permittivité relative (ϵ_r),

I.1.2.a. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [1, 2]. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (Figure 1.1). Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

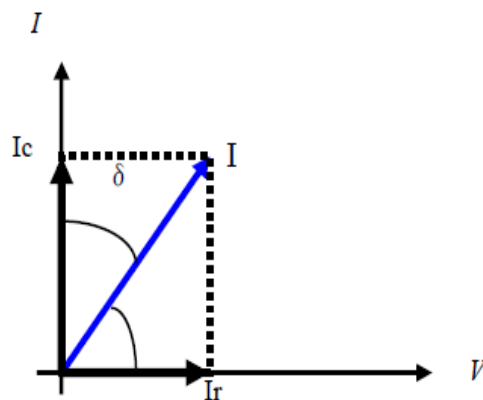


Figure 1.1 : Diagramme de Fresnel

Lorsqu'une tension alternative $U = U_0 \cdot \cos(\omega t)$ est appliquée aux bornes d'un condensateur, le circuit est alors traversé par un courant d'intensité $I = I_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi)$. L'énergie qui est dissipée dans le condensateur est de la forme $U \cdot I \cdot \cos \varphi$. Si l'on considère un condensateur parfait, l'angle φ est égal à 90° , d'où $\cos \varphi = 0$, et l'énergie dissipée par celui-ci est nulle. L'angle φ , ou $\cos \varphi$,

caractérise donc les pertes subies dans le condensateur. Dans le domaine de l'électronique, φ est très proche de $\pi/2$ et l'habitude a été prise de représenter les pertes par le complément de l'angle φ noté δ .

Les pertes diélectriques d'un condensateur sont donc caractérisées par la tangente de l'angle des pertes δ . Si les pertes sont très faibles (cas le plus fréquent rencontré en électronique), on peut appliquer l'approximation $\tan \delta \approx \cos \varphi$. En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'ohm, la tangente de l'angle des pertes s'exprime par la relation :

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{R}{X} \quad (I - 1)$$

δ : L'angle des pertes

R: la résistance du composant

X : la réactance du composant

I_C : courant capacitif de la charge du diélectrique

I_R : courant de fuite (composante réelle)

$\tan \delta$ définit l'écart par rapport à l'idéal du déphasage courant-tension.

Dans le cas idéal, $R=0$. Cette relation générale permet de définir la grandeur $\tan \delta$. Les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté Q, est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (I - 2)$$

Ce facteur de surtension est surtout utilisé pour la caractérisation des résonateurs [3] hyperfréquence. On définit ainsi le facteur de mérite $Q.f$ qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de résonance. Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence de résonance, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelle que soit la fréquence [4]. En pratique, $Q.f$ est constant pour des fréquences supérieures à 5 GHz.

1.1.2.b. La résistivité ou la résistance d'isolement

La résistivité ρ_i est le deuxième paramètre avec $\tan \delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique. Idéalement, elle devra être infinie pour qu'un courant dit de fuite ne puisse circuler dans le matériau. Ce cas limite, qui n'est bien sûr jamais rencontré dans les matériaux diélectriques réels, correspondrait à un isolant parfait, exempt de tout défaut. Dans un tel cas, la largeur de la bande interdite serait infinie pour éviter la circulation de courants par effet tunnel. Cette grandeur traduit donc une imperfection du matériau diélectrique isolant.

La résistance d'isolement présente une certaine conductivité ionique et électrique. Elle dépend de la température, qui contribue à augmenter la mobilité et la concentration des porteurs de charges, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau.

Des facteurs techniques peuvent également modifier ce paramètre, comme le taux d'hygrométrie [5], les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord. La résistivité électrique ρ_i est déduite directement de la valeur de la résistance R_i par la relation :

$$R_i = \rho_i \frac{e}{s} \quad (I - 3)$$

ρ_i : résistivité

e : épaisseur du diélectrique

s : la surface de l'électrode

Les valeurs de résistivité des isolants typiquement utilisés dans l'industrie électronique sont supérieures à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Les valeurs considérées comme très performantes sont de l'ordre de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$.

1.1.2.c. La permittivité relative

La permittivité relative notée ϵ_r également appelée constante diélectrique est une propriété intrinsèque au matériau. Sa valeur dépend des facteurs tels que la température ou la fréquence.

La permittivité est due aux phénomènes de polarisation du dipôle électrique. Contrairement aux métaux, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit un déplacement des charges négatives et des charges positives en sens inverse, les unes par rapport aux autres.

Ce déplacement se traduit à l'échelle macroscopique par l'apparition d'une polarisation qui est en fait la résultante des moments dipolaires induits par le déplacement de chacune des charges.

D'un point de vue microscopique, la polarisation du dipôle est due à la contribution de plusieurs mécanismes auxquels sont associés des polarisabilités différentes (voir tableau I.1) [6]:

Polarisation électronique (P_e)

Sous l'influence d'un champ électrique E , une orbitale électronique a tendance à se déformer, car les électrons sont attirés par le pôle positif du champ et le noyau par le pôle négatif. Il en résulte un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un dipôle électrique. On parle alors d'un dipôle induit.

Polarisation atomique ou ionique (P_a)

Une polarisation ionique apparaît sous l'effet d'un champ électrique extérieur dans les matériaux à liaisons ioniques. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent en sens opposé, respectivement attirés par les pôles négatif et positif du champ. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses. Ceci peut être expliqué par l'inertie des ions qui sont beaucoup plus lourds que les électrons. Leurs fréquences propres de relaxation sont moins élevées que celles des électrons.

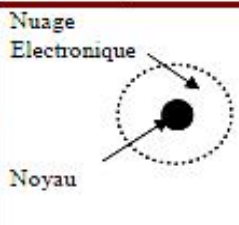
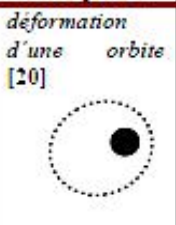
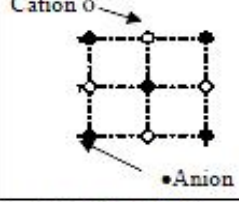



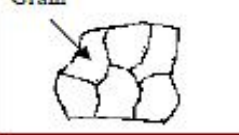

Polarisation par orientation dipolaire (P_o)

En l'absence de champ électrique, les dipôles permanents du matériau sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet d'un champ électrique externe, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul. Le moment dipolaire peut être orienté sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^8 Hz.

Polarisation par charges d'espace (P_c)

Les joints de grains sont des zones où des charges libres (ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage...) dont la mobilité est très faible, peuvent s'accumuler, ce qui peut causer la polarisation des grains. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences (voir tableau I.1).

Tableau I.1 : Les différents types de polarisations à l'échelle moléculaire

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En absence de champ E=0	Sous champ électrique E→	Fréquences
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage Electronique Noyau 	déformation d'une orbite [20] 	- Domaine de l'UV 10^{15} Hz
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation $+$ Anion $-$ 		- Domaine de l'I.R. 10^{12} à 10^{13} Hz
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire 		- Domaine de l'M.W. 10^8 Hz (microonde)
10^{-5} à 10^3 s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain 		- Domaine de l'RH 1 Hz à 10^3 Hz (Ondes radio)

Si nous considérons le cas d'un condensateur, la valeur de cette constante diélectrique sera déterminante puisque la capacité de celui-ci sera dictée d'une part par la valeur de la permittivité du matériau diélectrique dont il est constitué et d'autre part par sa géométrie, selon la relation :

$$C = \epsilon S/e \tag{I-4}$$

Avec : $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$

C : capacité du condensateur (F)

S : surface des électrodes (m²)

e : l'épaisseur du diélectrique (m).

ϵ : permittivité (F.m⁻¹)

ϵ_r : permittivité relative

ϵ_0 : permittivité du vide = $8.85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹

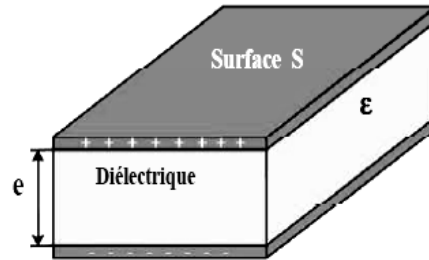
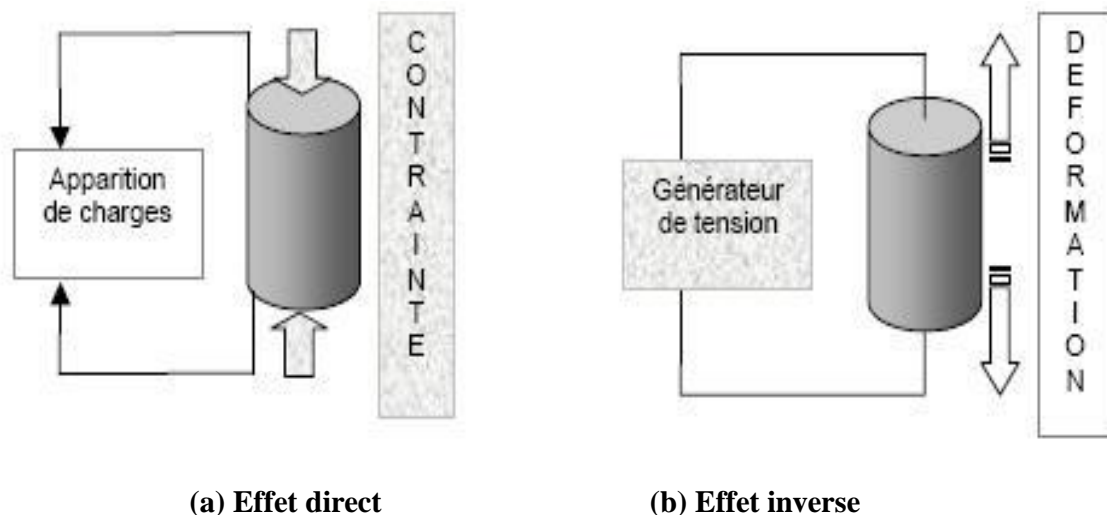


Figure I.2 : Schéma d'un condensateur plan

I.2. La Piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque appelé effet inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe provoque la déformation du matériau. Ces effets piézoélectriques sont schématisés sur la Figure (I.3).

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880, mais c'est Lippmann qui a déterminé théoriquement l'effet inverse, ce dernier est confirmé expérimentalement par les frères Curie.



(a) Effet direct

(b) Effet inverse

Figure I.3 : Illustration des effets piézoélectriques

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (Figure I.4).

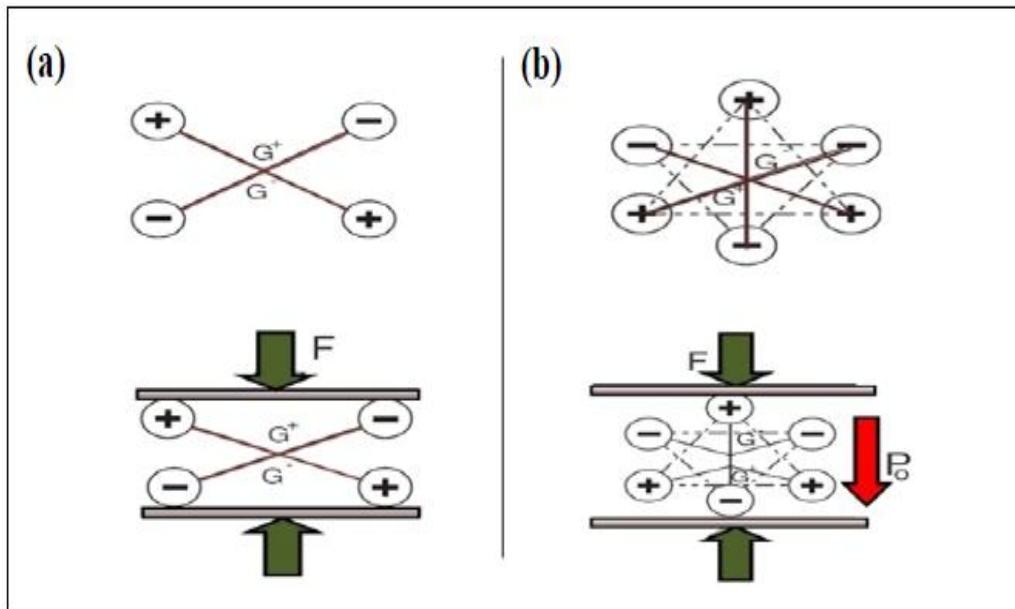


Figure I.4: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité :

(a) Corps centrosymétrique

(b) Corps non centrosymétrique

I.3. 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. Parmi les 32 classes cristallines existantes (Figure I.5), 20 présentent l'effet piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes piézo-électriques présentent une polarisation électrique spontanée (existence d'un moment dipolaire permanent) en l'absence de contrainte mécanique ou de champ électrique, elles sont appelées pyroélectriques ou polaires en raison de la variation de leur polarisation spontanée avec la température.

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

- **Les céramiques** : ce sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite déformée. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparus après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été

élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.

- **Les cristaux** : nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le Niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques.

IL est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.

- **Les polymères** : découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinilydène PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.

- **Les composites** : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

I.4. Les Matériaux ferroélectriques

I.4.1. Définition

Les matériaux ferroélectriques forment un sous groupe des pyroélectriques (Figure I.5) pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe.

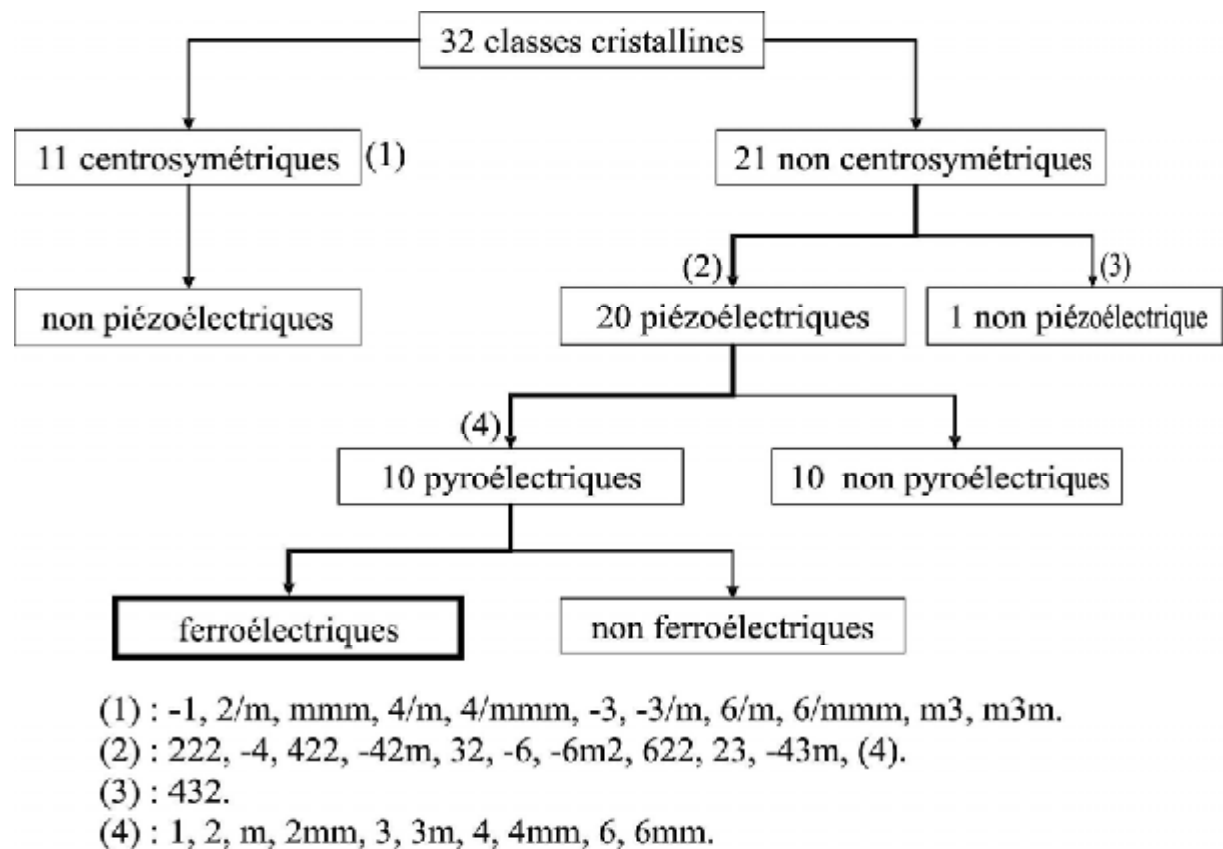


Figure I.5: Différentes classes cristallines [8].

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité par Muller en 1935 a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué (Figure I.6), et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

La Figure (I.6) illustre le mécanisme d'orientation des différents domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique extérieur E , et montre la dépendance non linéaire entre la polarisation P et le champ électrique E (forme de cycle d'hystérésis). En fait sous l'influence d'un champ électrique externe, les matériaux se polarisent jusqu' à une valeur de saturation appelée polarisation spontanée P_s , invariante pour l'ensemble des opérations de symétrie dans le cristal. La polarisation existant pour un champ électrique nul, est dite polarisation rémanente P_r . Le champ coercitif E_c , champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du cristal

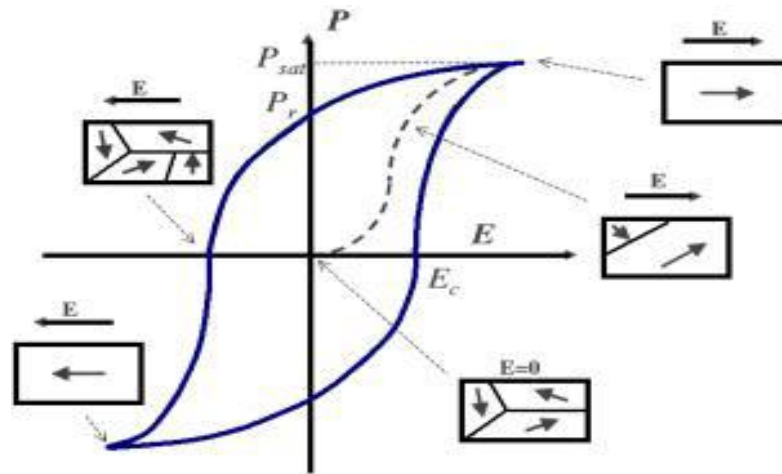


Figure I.6 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique

Par opposition, il existe également des cristaux anti-ferroélectriques. Ce sont des matériaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux. Contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement aux dipôles des mailles voisines.

L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase ferroélectrique - anti ferroélectrique (Figure I.7) qui correspond à une orientation parallèle des dipôles.

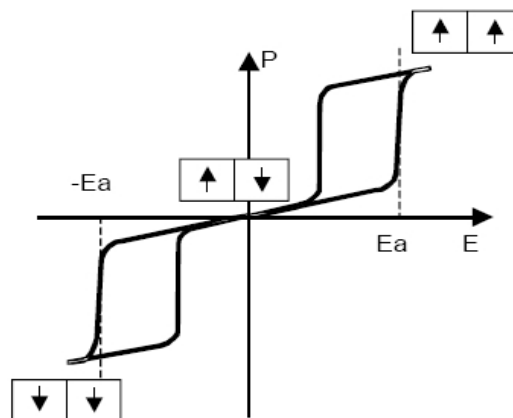


Figure I.7 : Cycle d'hystérésis d'un matériau anti-ferroélectrique

Avec :

E_a : valeur du champ externe nécessaire pour la transition ferroélectrique /anti-ferroélectrique

I.4.2. Polarisation d'un matériau ferroélectrique

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs extrêmement fragiles. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques, chaque grain est divisé en domaine, au sein desquelles les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes, définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Cette zone de transition ne détruit pas la cohérence du réseau cristallin [9]. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [10]. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquels les murs de domaines sont moins mobiles.

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après le frittage, et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer. Certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale.

Dans les matériaux à structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71° , 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines.

Le matériau ainsi polarisé devient anisotrope et possède une symétrie radiale dans le plan perpendiculaire à la polarisation.

La Figure (I.8) représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

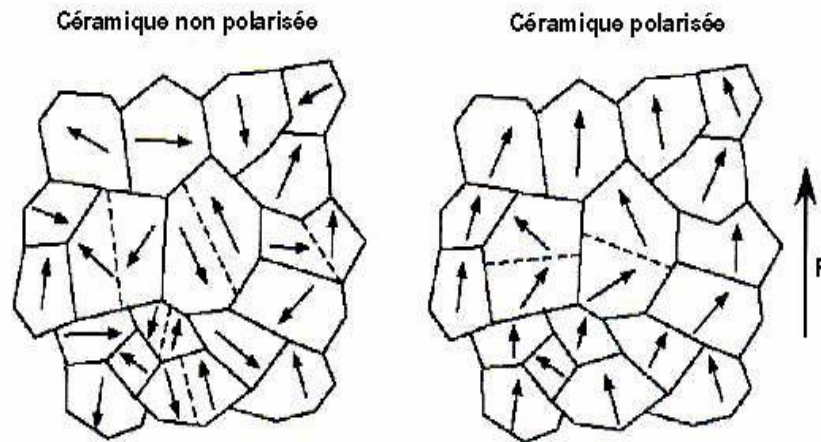


Figure I.8: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

I.4.3. Le vieillissement

Le vieillissement est défini comme étant le changement des propriétés du matériau avec le temps. Il peut être provoqué par des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées. La polarisation rémanente peut être modifiée et décroître sensiblement suivant les conditions d'utilisation du matériau.

Dans certains matériaux ferroélectriques, il apparaît un champ interne E_i de direction opposée à l'axe de polarisation, qui diminue sensiblement la polarisation rémanente. On exprime généralement, dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété physique X au cours du temps t de la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad (\text{I-5})$$

Où t_0 est le point de départ de la mesure de X .

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

Le vieillissement est généralement relié à la variation progressive de la configuration de domaines avec le temps. Ainsi, les matériaux vieillis présentent une configuration stabilisée, qui peut se traduire par la présence d'un champ interne E_i . Ce champ vient s'ajouter au champ coercitif et se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis, le long de l'axe du champ externe dans le cas d'un matériau polarisé, ou par un cycle d'hystérésis non saturé (Figure I.9).

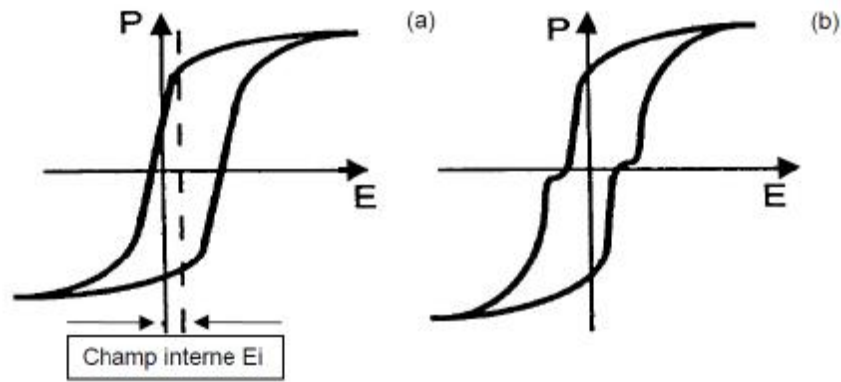


Figure I.9 : Cycle d'hystérésis de matériau ferroélectrique vieillis : (a) polarisé, (b) non polarisé

I.4.4. Les ferroélectriques dits « relaxeurs »

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer selon leur transition de phases et leur comportement en fréquence; les ferroélectriques classiques des ferroélectriques dits « relaxeurs ». Ces derniers sont caractérisés par une permittivité élevée sur une gamme importante de températures. De plus, ces matériaux relaxeurs présentent un phénomène de dispersion en fréquence, c'est-à-dire que la position du maximum de leur constante diélectrique diminue quand la fréquence de mesure augmente. La valeur élevée de la permittivité, une électrostriction géante ainsi que d'autres propriétés comme la piézoélectricité ou la pyroélectricité rendent ces matériaux d'un grand intérêt industriel (actuateurs électrostrictifs, nano-déplacements, condensateurs multicouches, ...). La plupart de ces composés sont souvent des oxydes de structure perovskite ABO_3 à base de plomb avec deux types de cations B, le plus connu d'entre eux étant $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN).

Les relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température du maximum de la constante diélectrique se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure I.10). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) est alors approprié.

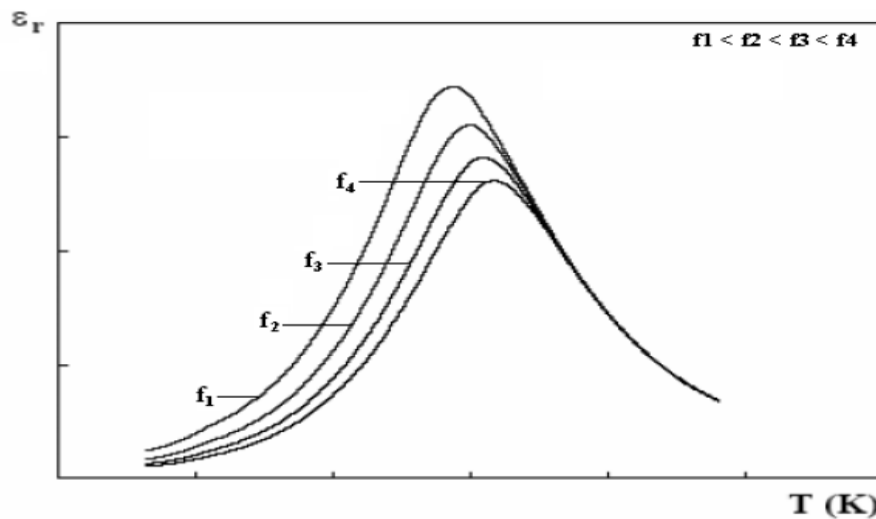


Figure I.10. Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences dans le cas d'un matériau relaxeur.

I.5. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique

I.5.1. Définition

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

I.5.2. Température de Curie

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition au-delà de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. L'évolution thermique de la constante diélectrique relative ϵ_r présente à T_C ; une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de ϵ_r . Dans le domaine paraélectrique, ϵ_r suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (I-6)$$

C: Constante de curie (K^{-1})

T: Température absolue ($^{\circ}K$)

T_0 : Température curie-Weiss ($^{\circ}K$).

I.5.3. Transition de phase

La polarisation spontanée apparaît naturellement comme le paramètre d'ordre décrivant la transition de phase. La polarisation apparaissant dans la phase ferroélectrique peut être la conséquence d'un déplacement relatif des ions de charges différentes au sein de la structure pérovskite, générant un moment dipolaire. La transition est alors displacive, comme pour le titanate de baryum (Figure I.11). La polarisation peut être également induite par une mise en ordre des dipôles électriques existants ; il s'agit alors d'une transition ordre-désordre, rencontrée par exemple dans KH_2PO_4 (Figure I.12).

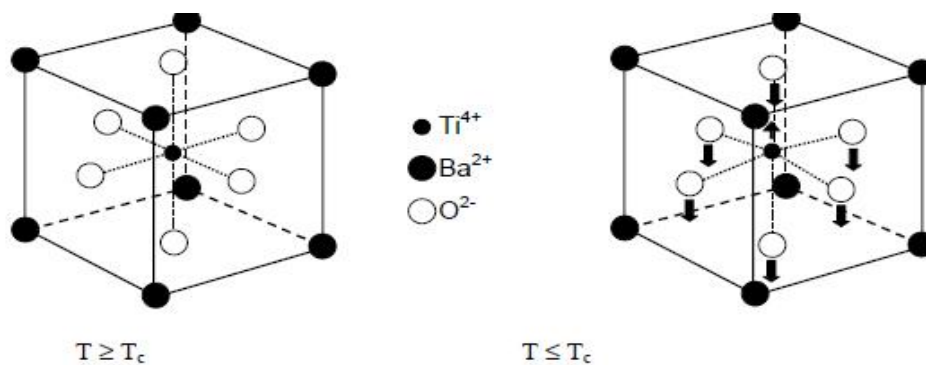


Figure I.11 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite.

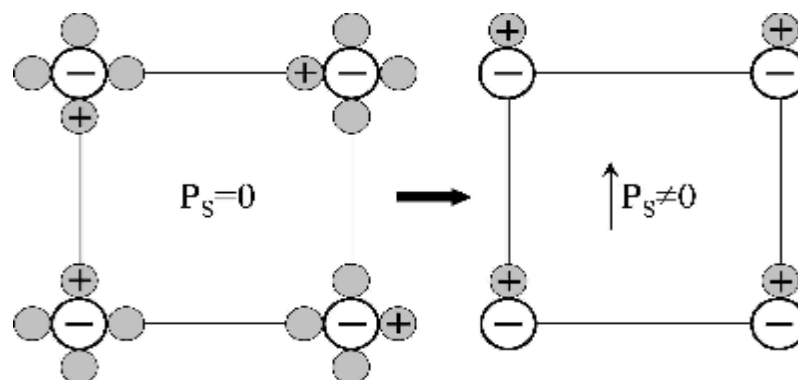


Figure I.12 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. À $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site

Les matériaux ferroélectriques se distribuent au sein de deux familles caractérisées par leur comportement à la transition de phase. Dans les composés ferroélectriques « classiques », la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique est du 1^{er} ou du 2^{ème} ordre.

En champ nul, pour une transition du 1^{er} ordre, la polarisation spontanée présente, en fonction de la température, une discontinuité à T_C . Tandis que dans le cas d'une transition du 2^{ème} ordre, le paramètre d'ordre s'annule continûment (Figure I.13).

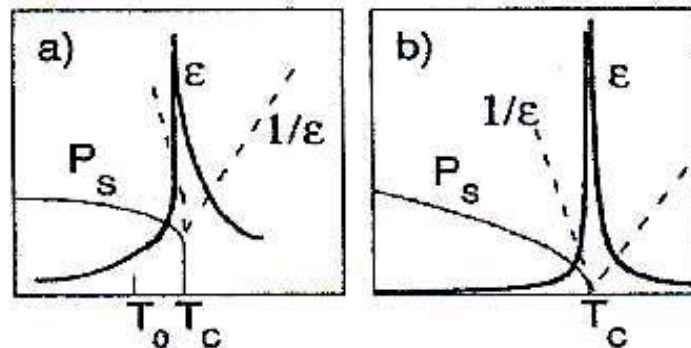


Figure I.13. Evolution de la permittivité et de la polarisation spontanée en fonction de la température de Curie pour : **a)** une transition du premier ordre **-b)** une transition du deuxième ordre

I.6. Propriétés piézoélectriques des matériaux ferroélectriques

I.6.1. Approche phénoménologique à l'effet piézoélectrique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques.

Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, mécaniques et thermiques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique [11] de la Figure I.14.

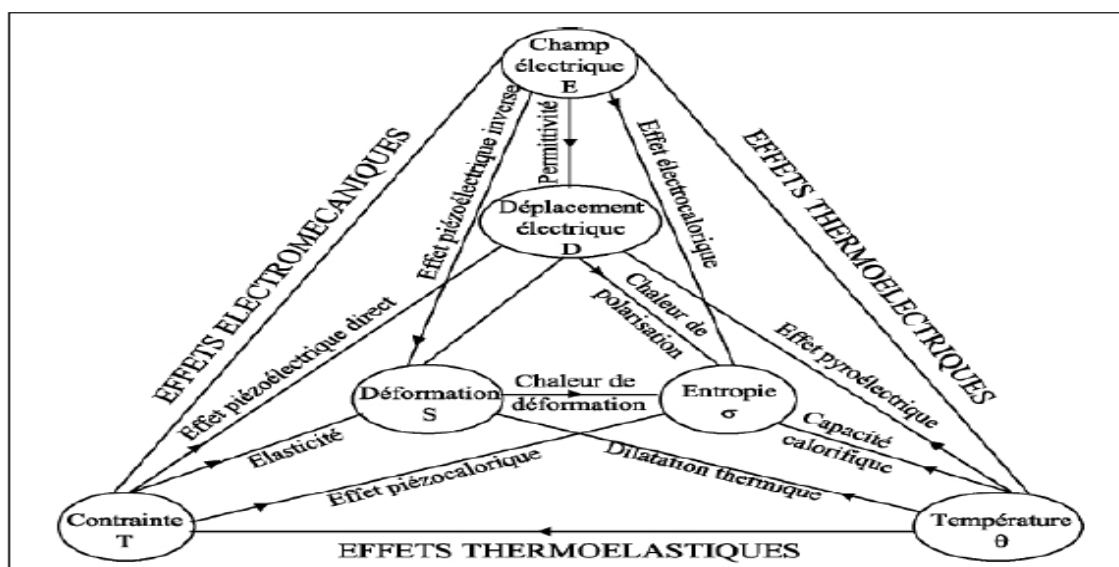


Figure I.14 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques [11]

I.6.2. Equations piézoélectriques

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet pyroélectrique est négligeable, les équations piézoélectriques relient une variable mécanique (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 [12] (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Equations de la piézoélectricité

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = d T + \varepsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - g T$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = e^S E + c S$	$T = c^E S - e^t E$
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/m²) : Déplacement électrique ou induction.

E (V/m) : Champ électrique

T (N/m²) : Contrainte mécanique

S (m/m) : Déformation relative

s (m²/N) : Compliance ou susceptibilité élastique

c (N/m²) : Raideur ou constante élastique

ε (F/m) : Permittivité électrique

β (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/m² 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 m²/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.

I.6.2.a. Coefficients piézoélectriques

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3), traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. A partir des équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques [6].

$$d_{mi} = \epsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E$$

$$g_{mi} = \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mi} s_{ji}^D$$

Avec $m, n = 1 \text{ à } 3$ et $i, j = 1 \text{ à } 6$

$$h_{mi} = \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D$$

$$h_{mi} = \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D$$

Des considérations de symétrie du milieu cristallin permettent de réduire le nombre des coefficients [11, 12, 13,14]. Ainsi pour une céramique polarisée suivant l'axe 3, la matrice des coefficients piézoélectriques d s'écrit :

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

Comme l'indique la figure (I.15), les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5,6 aux directions tangentiels à ces mêmes plans.

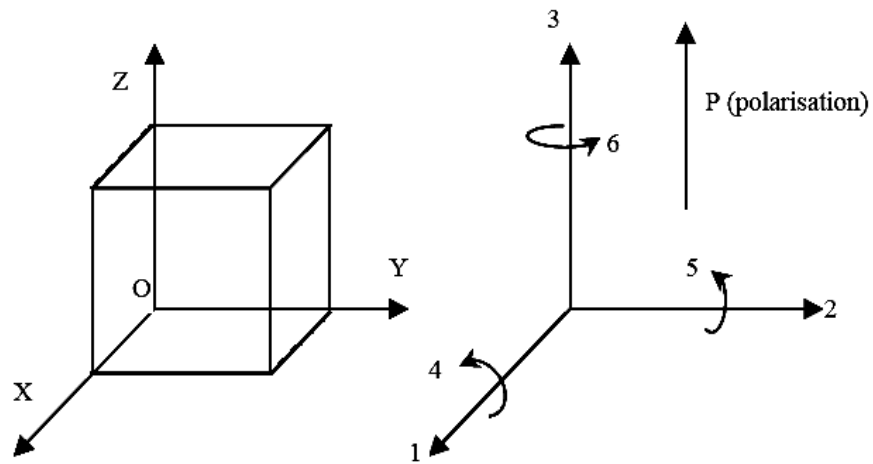


Figure I.15 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique

I.6.2.b. Quantification du Couplage électromécanique et de facteur de qualité

À chacune des fréquences de résonance d'une céramique piézoélectrique est associé un mode de vibration. La nature de ces modes, autrement dit la distribution spatiale de la géométrie considérée, dépend de ses dimensions, de la direction du champ d'excitation E et du vecteur de polarisation P . Les principaux modes sont illustrés dans la Figure I.16:

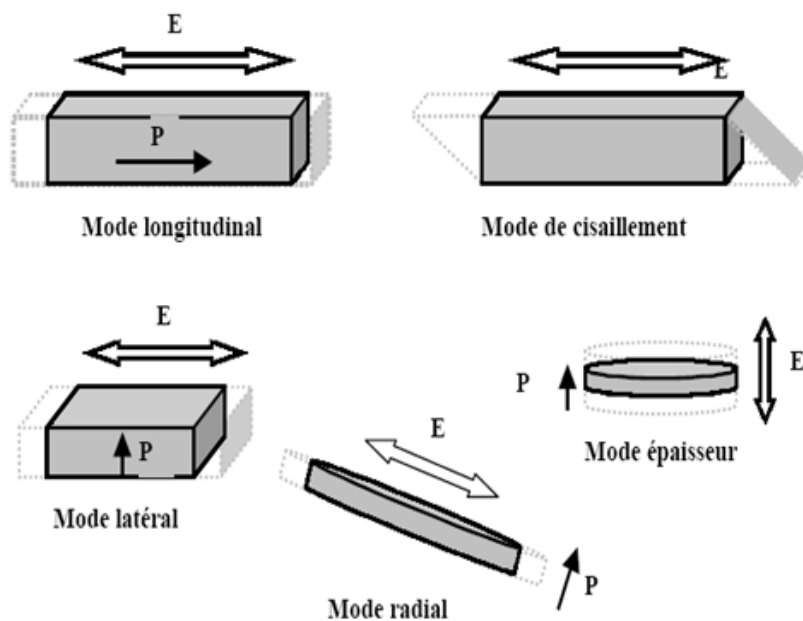


Figure I.16 : Modes de vibrations fondamentaux d'une céramique piézoélectrique

✚ Coefficient du Couplage électromécanique

Les équations générales de la piézoélectricité permettent de déterminer l'importance du couplage élasto-électrique. Cependant du fait de leur caractère tensoriel, elles sont très lourdes et difficiles à utiliser. En pratique, on préfère caractériser le couplage par scalaire que l'on appelle coefficient de couplage [15]. Ce paramètre tient compte à la fois des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques du matériau. Il définira l'aptitude du matériau utilisé à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (ou réciproquement).

La définition du coefficient de couplage en accord avec les normes I.R.E. [16] est donnée par :

$$K = \frac{U_m}{\sqrt{U_E \times U_D}} \quad (I - 7)$$

Avec :

U_m : énergie d'interaction ou mutuelle.

U_E : énergie élastique.

U_D : énergie électrique

Ce coefficient est appelé coefficient de couplage statique. Il est obtenu à partir d'une étude thermodynamique du système considéré linéaire, en négligeant les effets thermiques.

Aussi on peut quantitativement écrire :

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (I - 8)$$

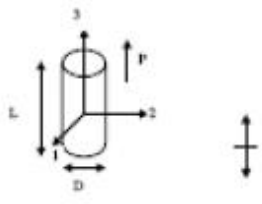
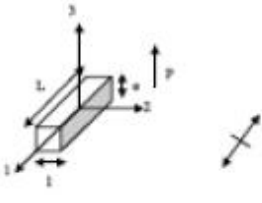
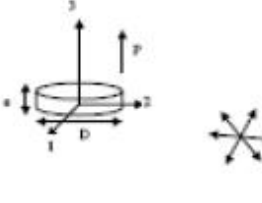
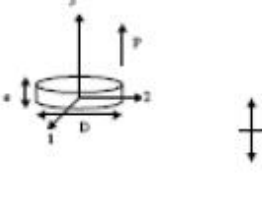
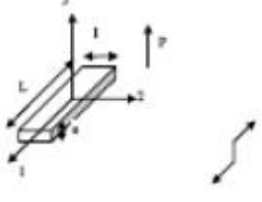
Ce coefficient de couplage varie suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration. Le tableau I.3 présente, suivant le mode de vibration, les expressions qu'il peut prendre et les constantes mesurées.

✚ Coefficient de surtension mécanique

Le coefficient de surtension mécanique appelé aussi facteur de qualité mécanique, traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Il est caractérisé par le rapport entre énergie maximale emmagasinée pendant une période donnée sur l'énergie dissipée pendant la même période.

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (1-9)$$

Tableau I.3. Echantillons pour caractérisation des modes fondamentaux

Echantillon	Déformation	Dimensions		Constantes mesurées	
		I.R.E	usuelles en mm	Piézoélectriques et diélectriques	mécaniques
Barreau		$D < \frac{L}{5}$	L = 15 D = 6,35	k_{33} d_{33} g_{33} e_{33}^T ϵ_{33}^S	S_{33}^D S_{33}^E Q_{33}
Latéral		$l < \frac{L}{3}$ $e < \frac{L}{5}$	L = 25 l = 5 e = 5	k_{31} d_{31} g_{31}	S_{11}^D S_{11}^E Q_{31}
Radial		$D > 5e$	D = 20 e = 2	k_p k_{31} e_{33}^T	σ^E S_{12}^E Q_p
Epaisseur		$D \gg e$	idem	k_t e_{33} h_{33} ϵ_{33}^S	C_{33}^D C_{33}^E Q_t
Cisaillement		$L > 8e$	L = 10 l = 5 e = 1	k_{15} d_{15} g_{15} e_{11}^T ϵ_{11}^S	C_{55}^D C_{55}^E S_{55}^D S_{55}^E Q_{15}

I.7. Application des matériaux piézoélectriques

Les premières applications industrielles du phénomène piézoélectrique ont vu le jour pendant la première guerre mondiale (1916 - 1917), lorsque PAUL LANGEVIN a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores, pour la mesure et la détection sous marine en utilisant le quartz. Aujourd'hui, différentes applications sont utilisées telles que la télécommunication, l'automobile, l'aérodynamique... Il est possible de distinguer trois grandes classes d'applications, selon qu'il s'agit d'effet piézoélectrique direct et / ou effet inverse (voir tableau I.4).

Tableau I.4 : Application des matériaux piézoélectriques

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension : - Allumage des explosifs, - Allumage des gaz, - Briquets,	Transducteurs ultrasonores de puissance : Perçage de soudage par ultrason, Nettoyage ultrasonore, Progresser sonar,	Transducteurs ultrasonores de faible puissance : - Contrôle non destructif, - Diagnostic médical, - Lignes à retard.
Capteurs : - Microphones, hydrophones, - Télécommandes, Accéléromètres, - Jauges de dureté, de contraintes.	Dispositifs de positionnement : - Contrôle des petits mouvements en mécanique, - Actuateurs pour positionnement des miroirs, - Transducteurs ultrasonores de puissance.	Filtres électromécaniques
	Moteurs piézoélectriques	Capteurs sonar
	Imprimante jet d'encre	

I.8. Les céramiques ferroélectriques de type pérovskite

Nous représentons la structure pérovskite en raison de nombreux matériaux ferroélectriques (oxydes mixtes), qui adoptent cette structure cristalline ABO_3 .

Le matériau ferroélectrique le plus connu est le titanate de baryum ($BaTiO_3$). Sa très grande permittivité fut mise en évidence en 1941 par Thurnauer [17] et il fut reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono-titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 [18] constituent maintenant la première source de ferroélectriques à structure pérovskite.

I.8. Description de la structure pérovskite

La pérovskite est un minéral naturel de composition $CaTiO_3$. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite, un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12, (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) 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, ...). O est l'ion d'oxygène (ou le fluor).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $Pm\bar{3}m$, avec un paramètre $a_p=3.9\text{\AA}$. C'est une structure tridimensionnelle dont laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique. Les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouve au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées (Figure: I.17.a).

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0,0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2,1/2,1/2), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0,1/2,1/2) (Figure : I.17.b gauche). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacé d'un vecteur (1/2,1/2,1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2,1/2,1/2), B la position 1a (0, 0,0), les oxygènes se trouve au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, 0,1/2) (Figure : I.17.b droite).

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation de compositions interstitielles. En Revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. Dans son ouvrage dédié à la structure et à la préparation des composés pérovskite, Galasso [4, 19], répertorie en deux familles :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , ...).
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupés par différents types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,...

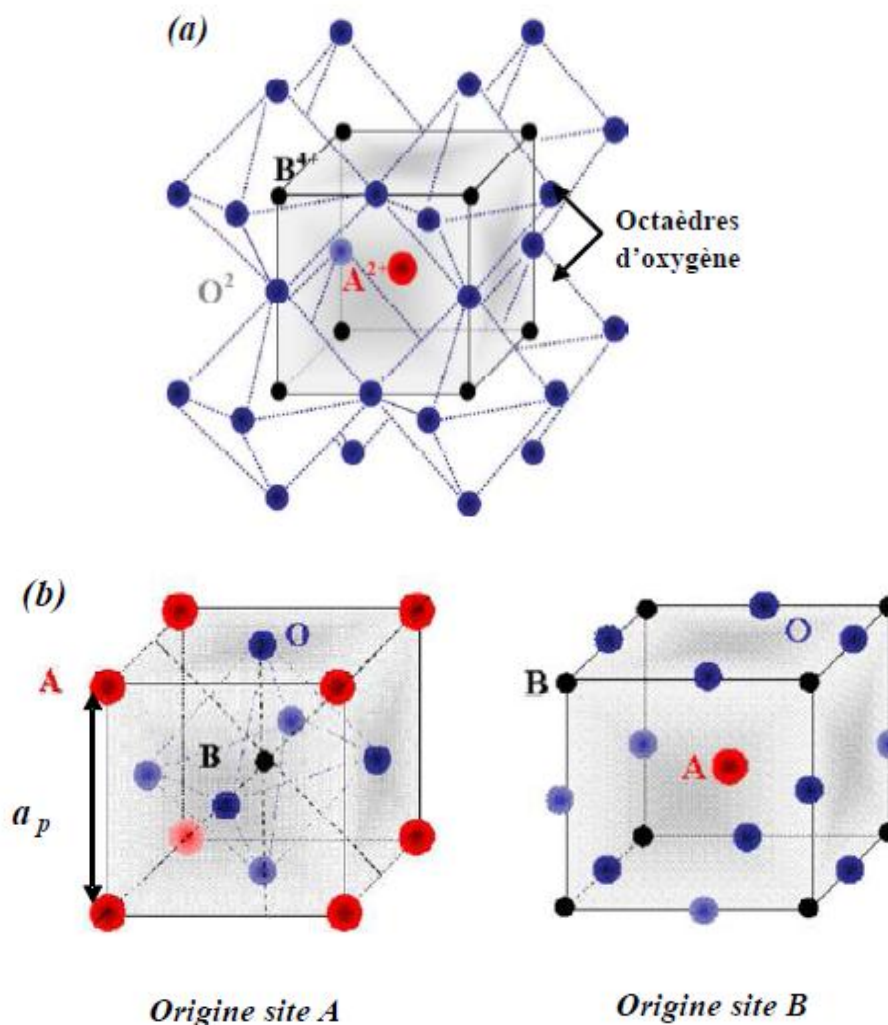


Figure I. 17: (a)- arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3)

(b)- Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

I.8.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs : facteur de tolérance et l'ionicté de la liaison anion-cation.

- **Facteur de Tolérance t**

La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la Figure I-18.

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est R_B+R_O et celle de l'hypoténuse R_A+R_O (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

$$2(r_B+r_O)^2 = (r_A+r_O)^2, \text{ soit } \sqrt{2}(r_B+r_O) = (r_A+r_O) \quad (I-10)$$

Le rapport $\frac{(R_A+R_O)}{\sqrt{2}(R_B+R_O)}$ vaut 1 pour la structure cubique.

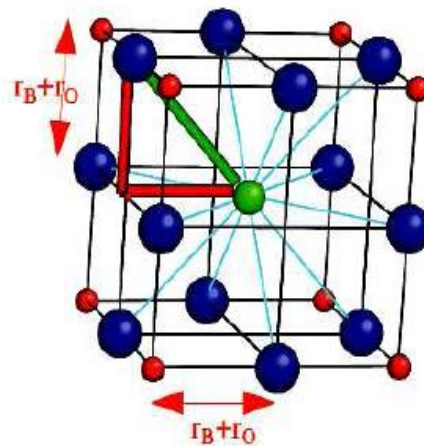


Figure I.18 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique

En 1927 [20], Goldschmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t (facteur de Goldschmidt) qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme :

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \text{ ou } t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \quad (I-11)$$

D'après le critère, la structure cubique est observée pour t proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite étant définies pour t compris entre 0.75 et 1.06 [21]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations (Tableau I.5) :

Tableau I.5. Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [22]

	0.75 < t < 1.06			
	pérovskite			
$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	$t > 1.06$ hexagonal

- **L'ionicité de la liaison anion-cation**

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 [23], à partir de la différence d'électronégativité :

$$D_E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2 \quad (I-12)$$

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

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ [24].

I.8.3. Relation entre propriétés physiques et structurales des oxydes de type pérovskite

Dans la symétrie $Pm3m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique, (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire exemple : CaSnO_3). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène, (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées, par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la Figure I.19.

- les trois (3) axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique
- les six (6) axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique
- les quatre (4) axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique

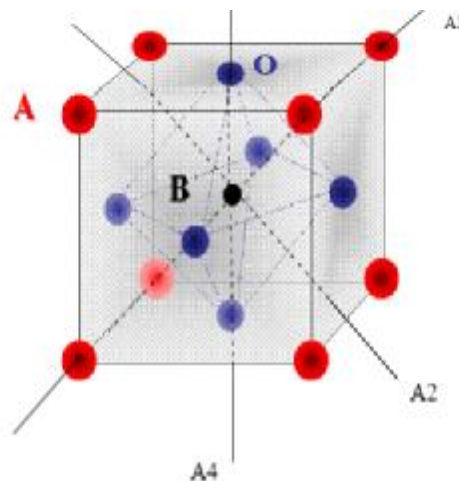


Figure I.19 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

Les déplacements des ions B selon ces directions, sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison B-O dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion A, le baryum on obtient avec le titane, comme ion B, le titanate de baryum (BaTiO_3) dont la structure est tétragonale à température ambiante parce que l'ion Ti^{+4} est assez petit pour pouvoir « bouger » à l'intérieur de l'octaèdre et prend une position décalée par rapport au centre. De ce fait, le matériau est ferroélectrique. A l'opposé, BaSnO_3 est cubique et paraélectrique parce que l'ion Sn^{+4} plus gros est calé au centre de l'octaèdre. Il peut cependant, y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques, mais paraélectriques comme c'est le cas dans le CaTiO_3 , CaSnO_3 ,... etc.) [25].

I.8.3.a. Effet de la température ou de la contrainte sur la structure pérovskite

Les différentes phases de la maille pérovskite sont obtenues par l'étirement du cube, soit en appliquant un champ électrique élevé [26] ou en augmentant la température [14].

La déformation de la maille se fait suivant divers axes :

- Pour les systèmes quadratiques, la polarisation s'effectue suivant les 6 directions équivalentes [100] de la maille cubique, c'est-à-dire, en étirant le cube suivant les 6 faces.
- Pour les systèmes rhomboédriques, 8 directions de polarisation sont possibles. Elles correspondent aux axes [111] de la maille cubique, c'est-à-dire en étirant le cube suivant les grandes diagonales [26, 27, 28].

Les angles formés entre les domaines ferroélectriques sont de :

- 1) 90° et 180° pour la phase quadratique.
- 2) 71° , 109° et 180° pour la phase rhomboédrique.

Les distorsions de la maille et les directions de polarisations sont illustrées dans la figure. I.20 [29].

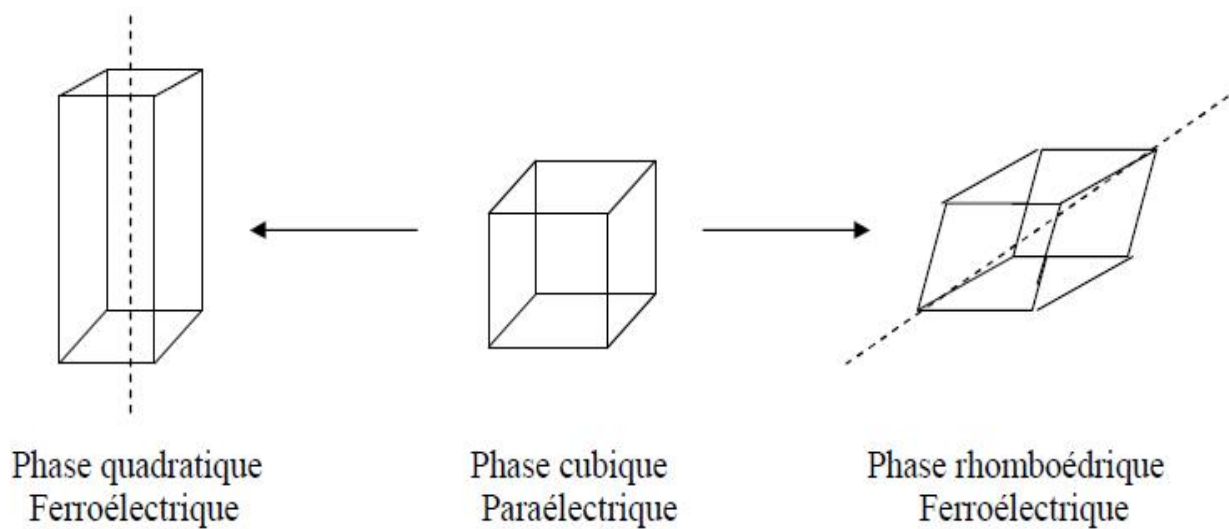


Figure I.20. Déformations possibles de la structure pérovskite et représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques.

La phase quadratique résulte d'un déplacement des atomes de type B selon la direction [100] qui devient l'axe polaire ou axe C. Cette distorsion est due aux déplacements des ions O et des cations B dans des directions opposées. À cause de ce déplacement décentré, le centre

de gravité des ions B ne coïncide plus avec le centre de gravité des ions négatifs (O^{2-}) dans la maille unitaire. C'est-à-dire B n'occupe plus le centre d'octaèdre d'oxygène, d'où la formation d'un dipôle électrique local. De même, la phase rhomboédrique est obtenue par un déplacement des différents atomes de types B^{V+} selon la direction [111] qui devient l'axe polaire. Donc, on peut déduire que ces différents déplacements modifient sensiblement la position du barycentre, d'où l'apparition d'une polarisation interne [26]. Cette phase non centrosymétrique est ferroélectrique dans une large gamme de température.

I.8.3.b. Effet de la substitution sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques

Dans le cas du matériau PZT pur sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est donné pour le rapport $Zr/Ti = 52/48$ [14]. En pratique on n'utilise jamais PZT pur. Une grande diversité de cations ou une combinaison de cations peut être substituée sur le site A et B. Selon la nature de ces cations, ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques de ces solutions solides. Ces substituants, sont appelées dopants et sont convenablement choisis selon des critères d'isoencombrement et d'isovalence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué). Les dopants sont classés en trois catégories [12, 29].

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

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

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

Et une diminution :

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

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

c) Les dopants donneurs : Ce sont les dopants qui ont une valence supérieure à celle de l'ion substitué, comme La^{3+} en site A ou Nb^{5+} et W^{6+} en site B. Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

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

On observe également une diminution :

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

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

Tableau I.6 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT (Les rayons ioniques (10^{-9} m) des dopants sont donnés entre parenthèses) [30].

Dopant	Principaux effets
<p align="center">Dopant isovalent</p> <p>Ba²⁺ (0.134), Sr²⁺ (0.112) à la place de Pb²⁺ (0.132) Sn⁴⁺ (0.071) à la place de Zr⁴⁺ (0.068) ou Ti⁴⁺(0.079)</p>	<p>1- Diminution du point de Curie 2- Augmentation de la permittivité</p>
<p align="center">Dopant accepteur</p> <p>K⁺ (0.133) ou Na⁺(0.094) à la place de Pb²⁺ (0.132) Fe³⁺ (0.067), Al³⁺ (0.057), Sc³⁺ (0.083), In³⁺ (0.092) ou Cr³⁺ (0.064) à la place de Zr⁴⁺ (0.068) ou Ti⁴⁺ (0.079)</p>	<p>1- Diminution de la permittivité 2- Diminution de tan δ 3- Diminution de K_p 4- Augmentation de Q_m</p>
<p align="center">Dopant donneur</p> <p>La³⁺ (0.122), Nd³⁺ (0.115), Sb³⁺ (0.09), Bi³⁺ (0.114) ou Th⁴⁺ (0.110) à la place de Pb²⁺ (0.132) Nb⁵⁺ (0.069), Ta⁵⁺ (0.068), Sb⁵⁺ (0.063) ou W⁶⁺ (0.065) à la place de Zr⁴⁺ (0.068) ou Ti⁴⁺ (0.079)</p>	<p>1- Augmentation de la permittivité 2- Augmentation de K_p 3- Diminution de Q_m 4- Augmentation de la résistivité ($\times 10^3$)</p>

I.9. Description de quelques méthodes d'élaboration des composés ferroélectriques

I.9.1. Synthèse par voie solide

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

Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence des billes de zircon. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé sont [31]:

- la taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large,
- les températures de frittage et celles de calcination sont élevées.

I.9.2. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse sol gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse hydrothermale [32, 33].

I.9.2. a. Synthèse hydrothermale

Cette méthode est utilisée depuis trente ans environ, pour élaborer des matériaux très divers et pour la réalisation des dépôts. Le principe de cette technique consiste à introduire les précurseurs solides, tels que les oxydes ou les hydroxydes, et un solvant dans un autoclave [34]. L'échantillon est chauffé à une température comprise entre 100 et 350°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars (15Mpa). La poudre est donc obtenue sans traitement de calcination, ni broyage. Par rapport aux méthodes classiques de dépôt (pulvérisation, voie solide,), la méthode hydrothermale présente potentiellement plusieurs avantages:

- * Température de synthèse faible;
- * Taux de dépôt relativement élevé;
- * Possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat de diverse géométrie;
- * Utilisation de matières premières relativement peu coûteuses.

I.9.2. b. Synthèse par coprécipitation

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation des oxydes mixtes. Elle 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 des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et / ou de dioxydes [35, 36]. Ce procédé de synthèse a été développé par Eyraud et al [37], son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau.

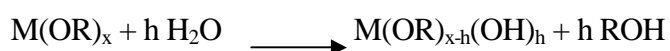
I.9.2.c. Procédé sol-gel

Depuis la fin des années 1970, de nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent le procédé sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. L'idée de base de cette méthode [38] consiste à transformer les précurseurs passés en solution en un solide par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante ou au voisinage de cette température. Les précurseurs constituant le sol peuvent être de deux natures : soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. C'est l'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable. Le système est alors dans l'état gel. En fonction du type de précurseur on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques.

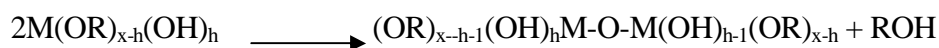
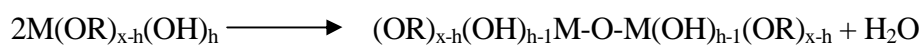
- Les gels colloïdaux, qui sont obtenus par déstabilisation de pH de sol ;
- Les gels polymériques obtenus par gélification d'un sol

Ce dernier type de gel utilise des alcoolats métalliques de formule générale $M(OR)_n$, où M est l'élément métallique et R est le groupement alkyl. Ce procédé met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques [39]. Plus précisément un réseau macromoléculaire d'oxyde peut être obtenu via l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires. On prendra comme exemple les alkoxydes qui sont les précurseurs les plus souvent utilisés :

- Réaction d'hydrolyse



- Réaction de condensation



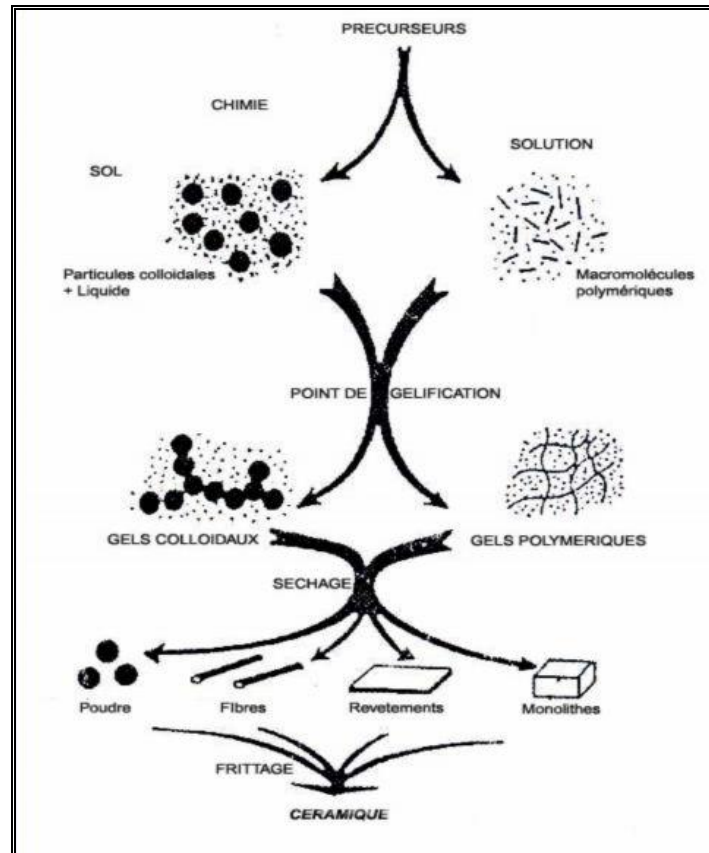


Figure 1.21: Diagramme simplifié des procédés sol-gel[40]

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et films ou couches minces (Figure I.21).

Dans notre travail nous avons choisi d'élaborer le matériau par le procédé sol-gel, car de nombreux avantages sont apportés par cette méthode [41, 42, 43] :

- Obtention des poudres fines ;
- Une meilleure homogénéité chimique du système ;
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire ;
- Synthèse de nouvelles phases cristallines à partir de solides non cristallins ;
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air ;
- synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique ;
- Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles ;

- Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité et l'ajustement de la viscosité des solutions [44].

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

- des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique ;
- la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours (même des mois);
- un très grand retrait du gel lors du traitement thermique;
- la présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandé.

I.10. Etude bibliographique du système $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

I.10.1 : Aspects structuraux

I.10.1.a. Structure

Le matériau $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), a été découvert par Smolenskii et al. en 1961 [45]. Il est décrit comme une structure pérovskite dans laquelle le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B (Figure I.22). La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique R3m [46], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur monocristal [47] a permis de préciser que le groupe d'espace était R3c. Une étude plus récente, réalisée également par diffraction des neutrons, confirme ce résultat [48], et les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante ont été établis comme suit : $a_H=5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H=13,5048 \text{ \AA}$. Le titanate de bismuth et de sodium est de symétrie rhomboédrique à la température ambiante.

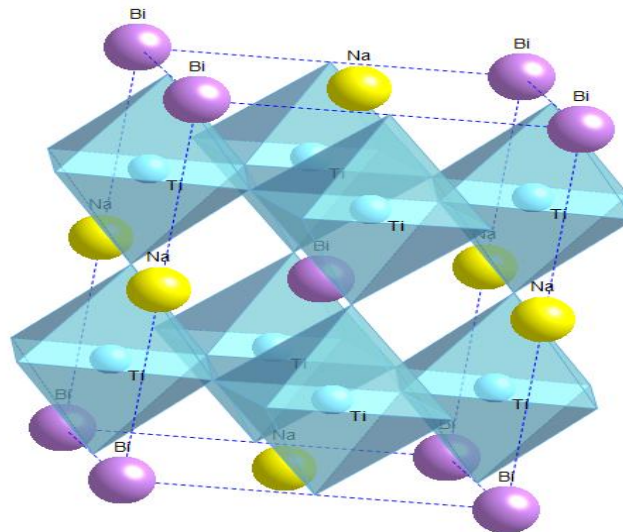


Figure I.22. La structure cristalline de NBT

I.10.1.b. Evolution de la symétrie cristalline

Les travaux portant sur l'étude en température de NBT [46, 47, 49] s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Il existe donc trois variétés polymorphiques de NBT : une rhomboédrique (R), une tétragonale (T) et une cubique (C) (Figure : I.23).

La transition C-T s'étale sur une quarantaine de degrés, ce qui est du même ordre de grandeur que pour les transitions de phase rencontrées dans les PZT, ceci s'explique par une distribution des énergies de liaison liée au désordre cationique présent dans ces composés. Cette transition est marquée par l'apparition de domaines ferroélastiques [50]. En revanche, la transition T-R est beaucoup plus étalée en température et elle est jusqu'aujourd'hui encore mal comprise. La Figure I.23 schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées.

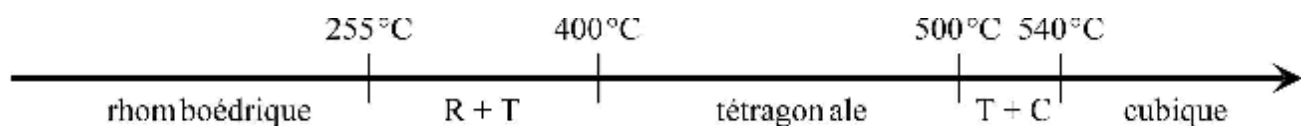


Figure I.23 : Schéma des différentes transitions de phase et des transitions d'état électrique dans NBT [47].

I.10.2. Propriétés diélectriques et ferroélectriques

A température ambiante, le groupe d'espace de NBT est R3c. Par conséquent, son groupe ponctuel est 3m et il fait partie des composés pyroélectriques (polaires). Sa polarisation spontanée est de l'ordre de $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [47]. De plus, la direction de sa polarisation peut être inversée sous l'action d'un champ électrique. NBT est donc un matériau ferroélectrique, dont le champ coercitif mesuré sur céramique est compris entre 6 et 7,5 kV/mm [52], alors qu'il est plus faible sur monocristal (2,8 kV/mm [50]). En qualité de matériau ferroélectrique, NBT possède également des propriétés piézoélectriques; ses coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de: $d_{33} = 65 \text{ pC/N}$ [52, 53], $d_{31} = 15 \text{ pC/N}$ [12].

En fonction de la température, NBT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. Plusieurs auteurs [51, 54] ont montré, grâce à des mesures de courant pyroélectrique, que NBT est ferroélectrique jusqu'à 200 - 230°C (Fig. I.24). Au delà, il se comporte comme un matériau antiferroélectrique c'est-à-dire qu'une double boucle est observée sur le cycle d'hystérésis P-E. (équivalent à un double maximum sur le cycle de courant présenté sur la Figure I.25.

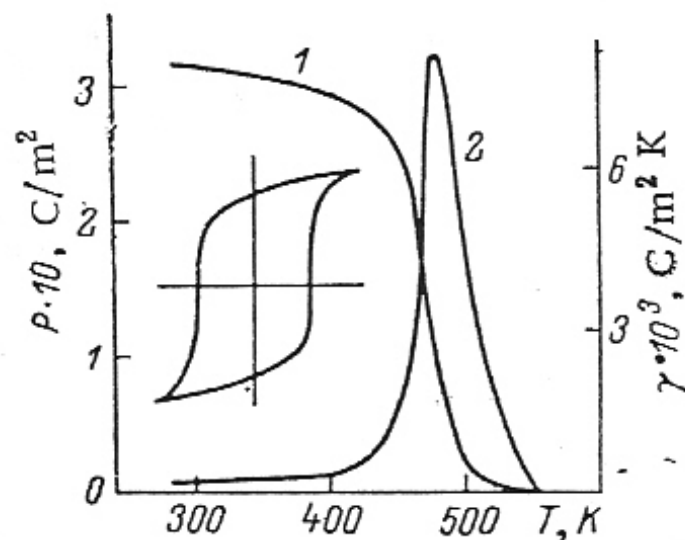


Figure I.24 : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température. [51]

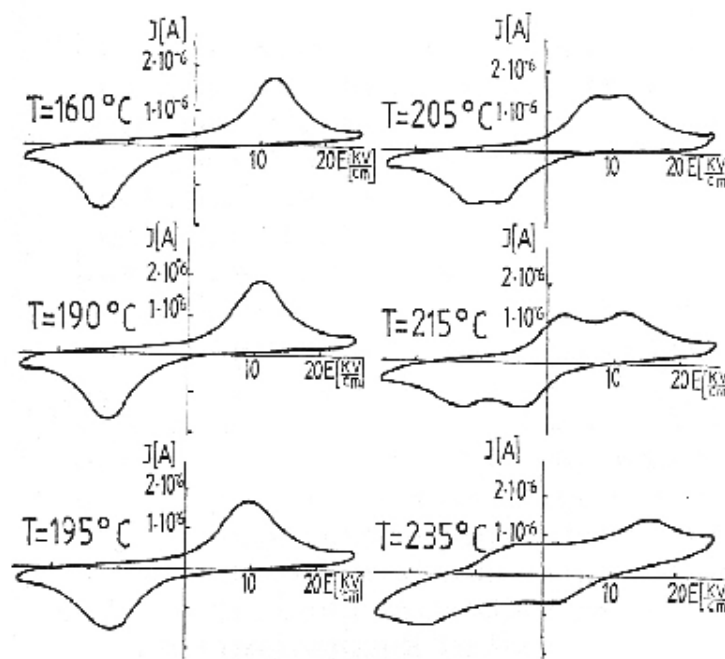


Figure I.25 : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différentes températures.

La mesure de la permittivité en fonction de la température apporte également beaucoup d'informations sur l'existence et la température des transitions de phase dans les matériaux ferroélectriques. La Figure I.26 représente l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour une céramique de NBT.

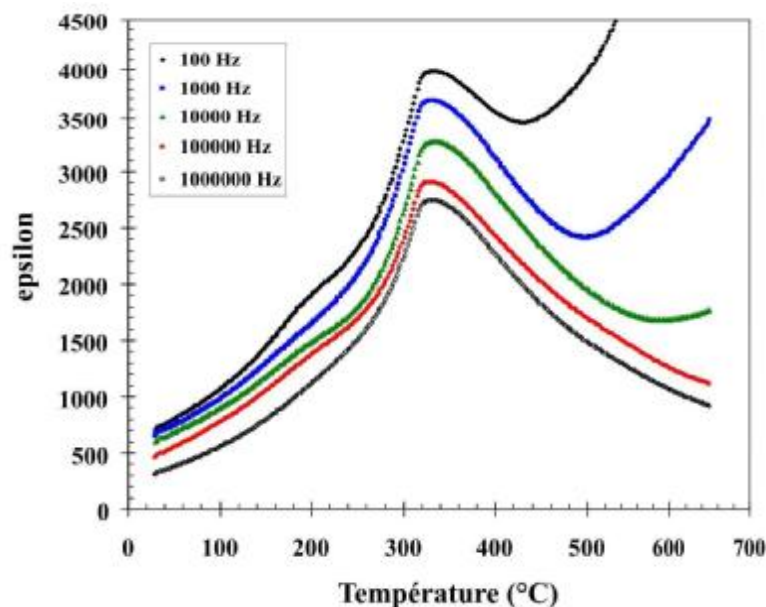


Figure I.26 : Evolution de la permittivité de NBT en fonction de la température à différentes fréquences [55].

Deux anomalies sont observées : un épaulement vers 230°C, qui correspond à la fin de l'état ferroélectrique et un large maximum vers 320°C. Au-delà de la deuxième anomalie à partir de 400°C, la loi de Curie-Weiss est vérifiée (Figure I.27) et NBT est donc paraélectrique [55]. En principe, le maximum de la permittivité est lié à une transition de phase, mais certains auteurs ont suggéré que ce maximum pour NBT serait plutôt attribué à un ensemble d'interaction entre une matrice non-polaire (tétraogonale) et des clusters polaires (rhomboédriques) [56, 57]. La loi de Curie-Weiss est vérifiée à partir de 400°C.

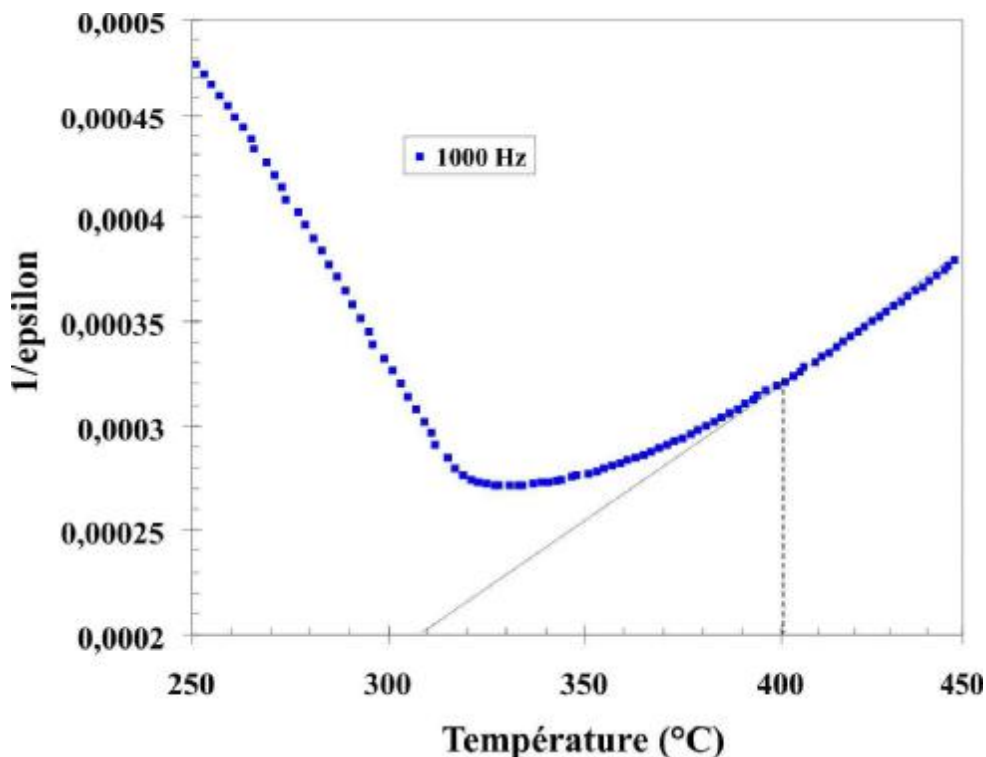


Figure I.27: Evolution de l'inverse de la permittivité de NBT en fonction de la température [55].

Entre 210 et 320°C, les propriétés particulières de NBT seraient liées à la coexistence de deux variétés polymorphiques. Différentes études ont en effet montré ce phénomène. Lors de leur étude structurale, Thomas et Jones [58] 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.

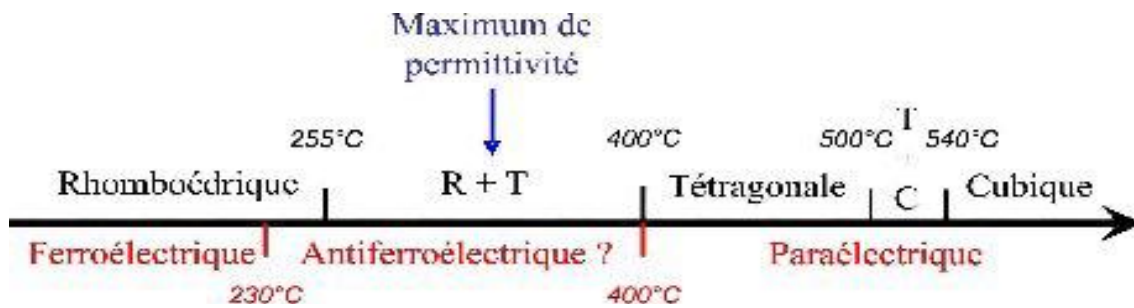


Figure I.28 : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique du NBT

I.11. Objectif du travail

$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ (NBT) est considéré un candidat prometteur des céramiques piézoélectriques sans plomb pour son caractère ferroélectrique important avec une polarisation rémanente P_r élevée de $38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [59]. Cependant, NBT présente un champ coercitif et une conductivité relativement élevés qui sont responsables d'une polarisation difficile [60]. En revanche, les céramiques à base de NBT peuvent être facilement polarisées par l'addition de titanate de baryum BaTiO_3 (BT) [61]. De meilleures propriétés piézoélectriques et diélectriques sont obtenues dans le cas d'un mélange 0.94NBT-0.06BT (NBT-BT). Cette composition présente une phase morphotropique (MPB) [62, 63]. Pour des applications pratiques, les propriétés piézoélectriques et diélectriques des céramiques NBT-BT doivent être encore améliorées.

Beaucoup de travaux ont montré que l'addition d'éléments de terres rares (CeO_2 [64], Ga_2O_3 [65], Y_2O_3 [66], La_2O_3 [67], Ta_2O_5 [68]) ont conduit à une amélioration de ces propriétés. En revanche, l'ajout simultané de deux ou trois éléments de terres rares cités ci-dessus à la composition NBT-BT, n'a pas été porté dans la bibliographie. En plus, le processus sol-gel a montré des avantages considérables tel que : une excellente stœchiométrie avec une bonne homogénéité de la composition finale et une température de cristallisation très basse. Dans cette étude, l'effet d'addition simultanée de trois éléments de Ce^{3+} , La^{3+} et Y^{3+} sur la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT) synthétisée par la technique sol-gel a été étudié de points de vue structurale, microstructurale, diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique.

***CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION
DE LA POUDRE***

II. Synthèse et caractérisation des poudres

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des poudres de type $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ pure et dopée avec les éléments : La^{3+} , Y^{3+} et Ce^{3+} , en utilisant la méthode sol-gel, et on les a caractérisées du point de vue structurale et microstructurale.

II.2. Préparation des poudres par voie sol-gel

II.2.1. Choix des précurseurs

Les alcoxydes de titane que nous avons utilisé pour la préparation des poudres de système $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ pures et dopées, sont des espèces très réactives et très sensibles à l'humidité. Elles précipitent instantanément en présence d'une faible quantité d'eau. Pour cette raison, il est recommandé de les manipuler dans un milieu anhydre, généralement dans un solvant organique.

Les caractéristiques des réactifs utilisés sont données dans le tableau II.1 :

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

Nom Commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Etat physique	Fabriquant
Acétate de baryum	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	99	255,43	/	Solide	Biochem Chemopharma
Acétate de sodium	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}),3\text{H}_2\text{O}$	99	136,08	/	Solide	Biochem Chemopharma
Nitrate de bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3,5\text{H}_2\text{O}$	99	485,07	/	Solide	Riedel de Haenag
Isopropoxyde de titane	$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	97	284.26	0.963	Liquide	Riedel de Haenag
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	99.8	60.10	0.960	Liquide	Fluka
Acide acétique	CH_3COOH	99-100	60,05	1,050	Liquide	Organics

II.2.1. Technique d'élaboration des poudres de type NBT-BT-x/y/z :

Les différentes étapes de synthèse sont données par l'organigramme de la figure II.1.

On prépare deux solutions :

La solution A est obtenue par dissolution de l'acétate de sodium, et l'acétate de baryum dans l'eau distillée sous agitation magnétique.

La solution B est obtenue, par dissolution de nitrate de bismuth dans l'acide acétique sous agitation magnétique.

On mélange les deux solutions A et B. Le mélange obtenu est ajouté goutte à goutte à la solution C d'isopropoxyde de titane (IV) dilué dans l'isopropanol avec un rapport molaire de de [1 :10]. On obtient un sol qui devient gel au bout de trois heures, en maintenant la forte agitation à une température de 70°C. Le gel est séché dans une étuve à une température de 100°C pendant 12 heures, ensuite broyé à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre.

Les gels dopés s'obtiennent de la même manière que les gels non dopés. La préparation se diffère par l'ajout des dopants oxydes à la solution aqueuse contenant l'acétate de sodium, et l'acétate de baryum.

On distingue différentes compositions synthétisées, selon les pourcentages molaires des dopants ajoutés, qui sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.3 : Nomination des différentes compositions (NBT-BT-x/y/z) élaborées

% molaire en Ce_2O_3 (x)	% molaire en La_2O_3 (y)	% molaire en Y_2O_3 (z)	Compositions : NBT-BT-x/y/z
0	0	0	NBT-BT
0.25	0.25	0.25	NBT-BT-0.25/0.25/0.25
0.25	0.5	0.5	NBT-BT-0.25/0.5/0.5
0.5	0.25	0.25	NBT-BT-0.5/0.25/0.25
0.5	0.5	0.25	NBT-BT-0.5/0.5/0.25

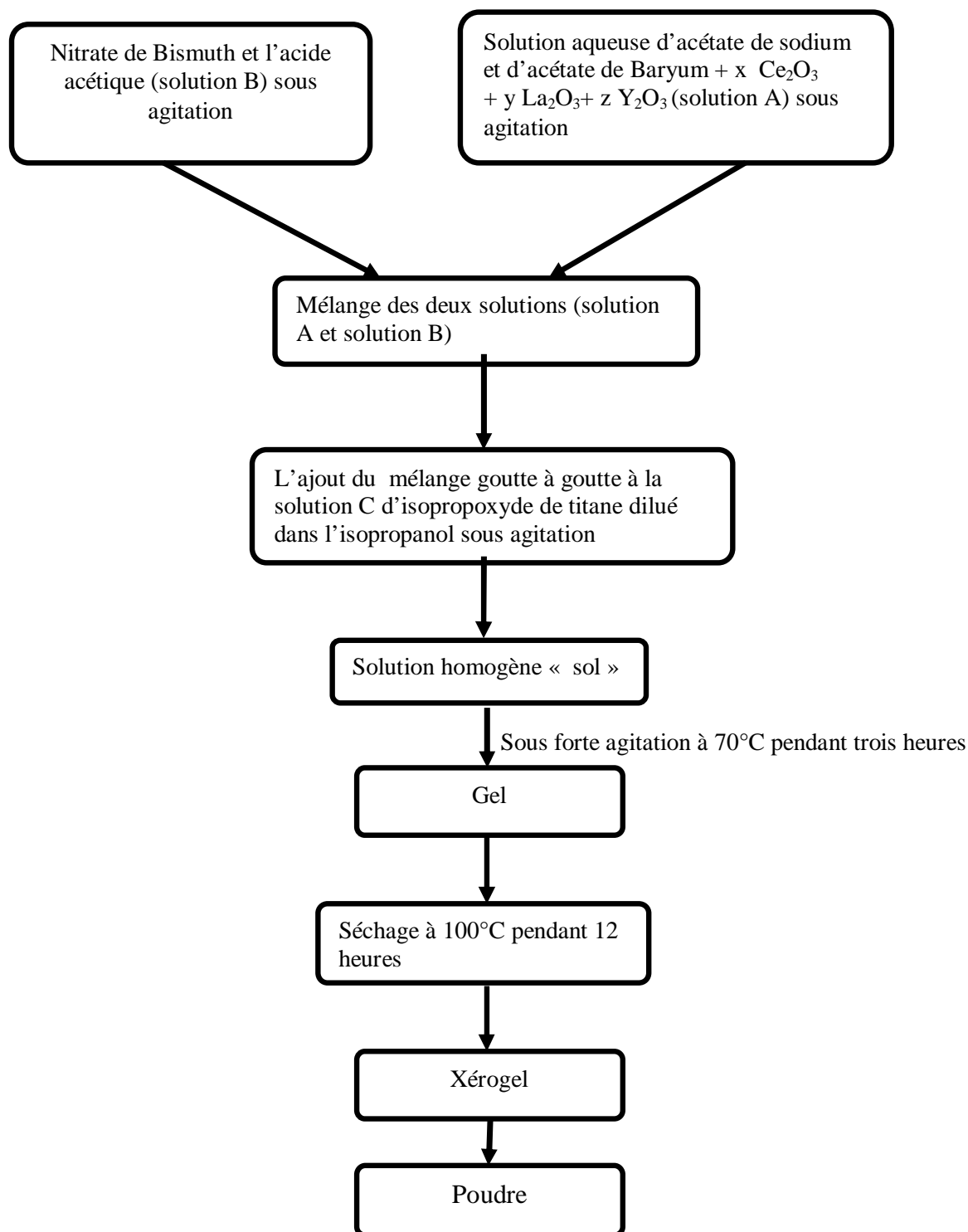


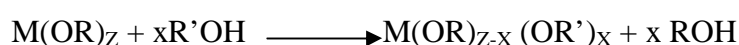
Figure II.1: Organigramme de préparation des poudres $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x/y/z$ par voie sol-gel

II.3. Mécanisme réactionnel

II.3.1. Rôle de l'alcool

Nous avons dilué l'isopropoxyde de titane $Ti(OC_3H_7)_4$ dans l'isopropanol, dans le but d'éviter tout contact avec des faibles traces d'humidité, qui peuvent provoquer une gélification précoce.

Les alcoxydes métalliques réagissent avec un grand nombre d'alcools pour établir l'équilibre suivant [69] :



Les échanges sont faciles quand l'encombrement stérique du groupement alcoxy R' diminue : $OMe > OEt > OPr > OBut$ [70, 71]. Cet échange dépend également de la nature de l'atome métallique. Plus particulièrement, les alcoxydes des métaux de transition présentent des vitesses d'échange plus rapides que celles des alcoxydes de silicium.

Si l'alcool est différent du ligand de l'alcoxyde, une transestérification peut modifier les vitesses des réactions [72] :



II.3.2. Rôle de l'acide acétique

La difficulté principale dans la chimie des alcoxydes est liée principalement à la formation rapide de titane hydraté par condensation entre $Ti-OH$. Il est donc difficile, sans modification préalable, de pouvoir élaborer des gels homogènes.

Lors de l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur de titane, plusieurs phénomènes sont observés [73] :

- Substitution nucléophile partielle des groupements OR



- Formation d'eau et d'ester par réaction de l'acide acétique sur l'alcool libérée



- Hydrolyse des groupements OR**- Condensation**

Dans ce dernier mécanisme, il existe plusieurs réactions en compétition qui conduisent à la formation d'entités complexes (gel).

Une récente étude de S. Doeuf et al [74] mentionne, une structure tétraédrique pour $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})$. Lorsque l'acide acétique est ajouté à la solution du précurseur de titane, on peut raisonnablement penser que le titane passe d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique par fixation des ions CH_3COO^- sur le titane. Un mécanisme réactionnel de formation du gel est proposé en [Figure II.7]

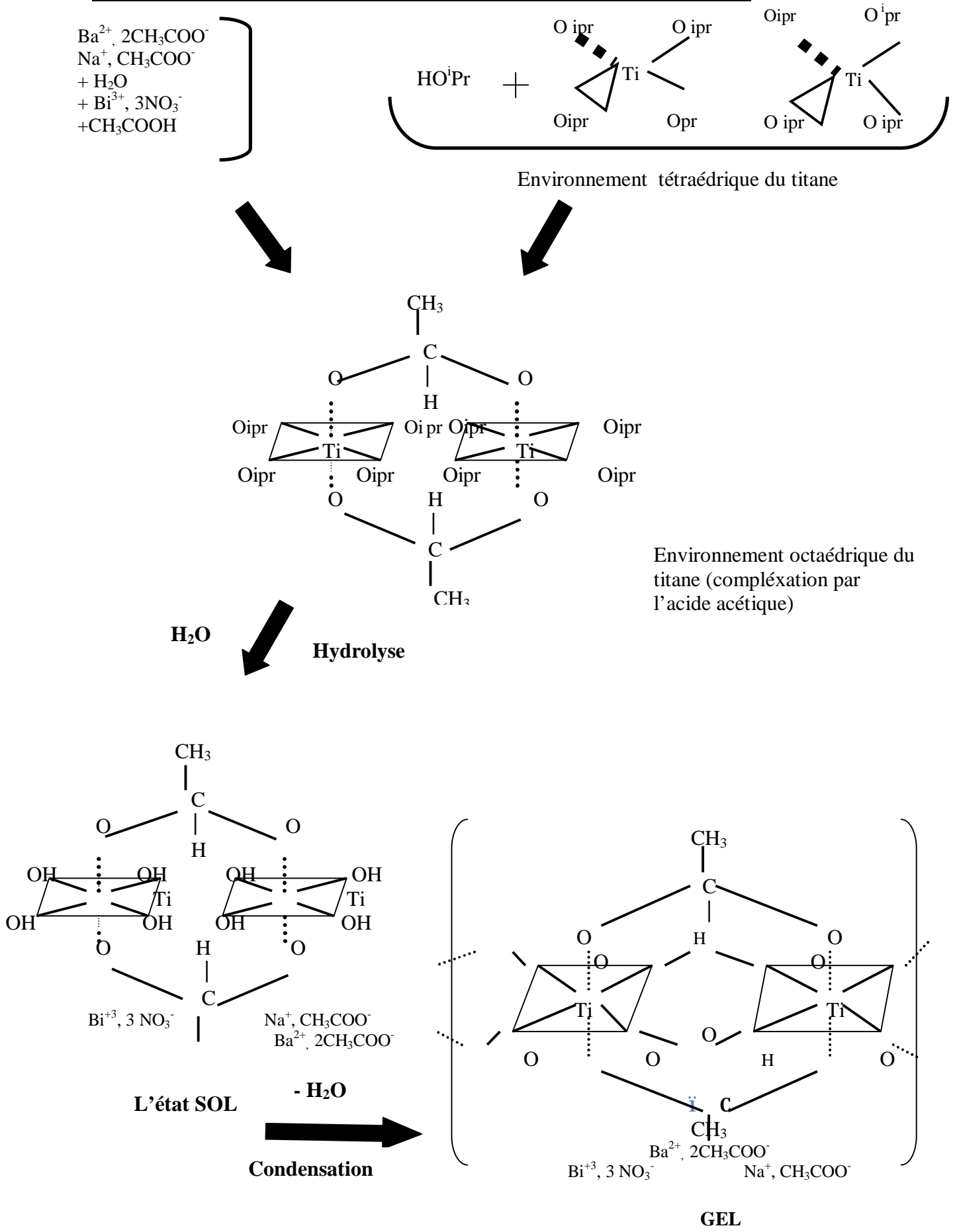


Figure. II.7. Chemin réactionnel proposé de la synthèse du gel de NBT-BT

II.4. Caractérisations structurales des poudres de gel

II.4.1. Caractérisation par spectroscopie I-R à transformé de Fourier

Les échantillons utilisés sont sous forme de pastille, préparés à base de KBr mélangé avec de faible quantité de la poudre. Le spectre obtenu sur la poudre NBT-BT séchée à 100°C est présenté sur la figure II.3.

- Ce spectre montre la présence d'une bande très intense à 1384 cm^{-1} et une bande à 825 cm^{-1} caractéristiques des ions NO_3^- [75].
- La bande large située au voisinage de 3460 cm^{-1} , peut être attribuée aux vibrations des groupements O-H [76, 77, 78].
- Dans le domaine de basses fréquences, la bande comprise entre 400 et 800 cm^{-1} et celle comprise entre 990 et 1200 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation $\nu(\text{CO})_{\text{Ti}}$ des groupements isopropoxides O-R directement liés au titane [79, 80, 81].
- La bande située à 1624 cm^{-1} peut être attribuée au mode de flexion de H-O-H [82].
- La bande située à 1541 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de $[\text{COO}^-]$ [82].
- La petite bande située à 1762 cm^{-1} caractérise la bande de vibration de la liaison C=O d'un ester [75,83].

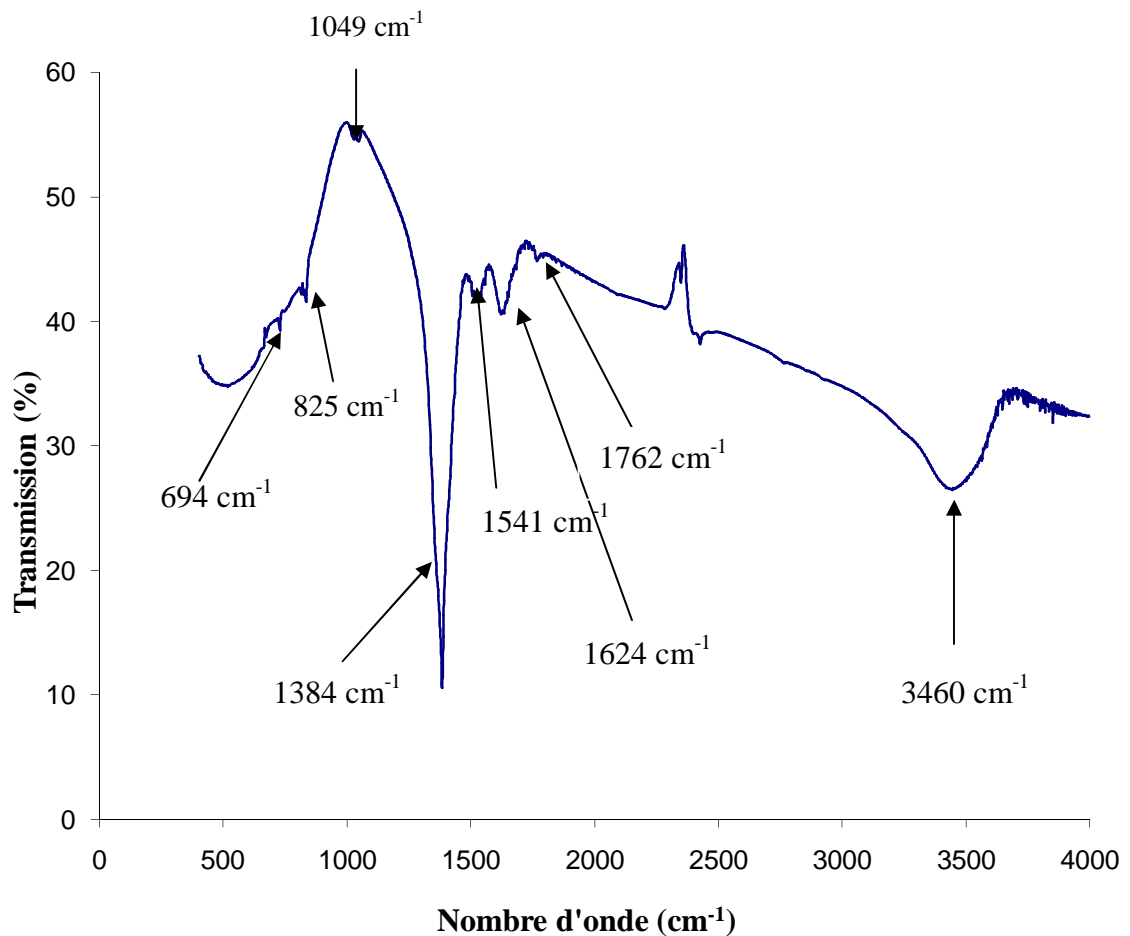


Figure II.3. Spectre infrarouge de la poudre du gel séchée à 100°C

L'analyse en infrarouge des xérogels traités à différentes températures pendant une heure (Figure II.4), nous renseigne sur le départ des différents groupements organiques et la formation de la structure pérovskite, par l'évolution des différentes bandes d'absorption en fonction de la température de traitement.

- Les bandes situées à 825 cm⁻¹, 1384 cm⁻¹, 1541 cm⁻¹, 1624 cm⁻¹ et 1762 cm⁻¹ diminuent avec l'augmentation de la température pour disparaître définitivement du spectre à 600 °C.
- Les bandes situées à 694 cm⁻¹ et 1049 cm⁻¹ diminuent avec l'augmentation de la température et se fusionnent à 600°C en une seule bande spectrale à 640 cm⁻¹, qui peut être attribuée aux liaisons Ti-O [75, 84]. L'apparition de cette bande caractérise le début de cristallisation de la poudre.

A 800 °C on observe toujours la bande large à 3460 cm⁻¹ mais moins intense, elle correspond aux vibrations de la liaison O-H [75] qui est due aux groupements OH piégés dans la porosité fermée de la poudre.

- La bande observée à 640 cm^{-1} dans le spectre de la poudre traitée à 600°C devient plus intense à 800°C (figure II.3). Elle est attribuée aux bandes de vibration de la liaison Ti-O [75]. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite de NBT-BT. On peut donc conclure qu'à 800 cm^{-1} , la cristallisation de la poudre NBT-BT est totale.

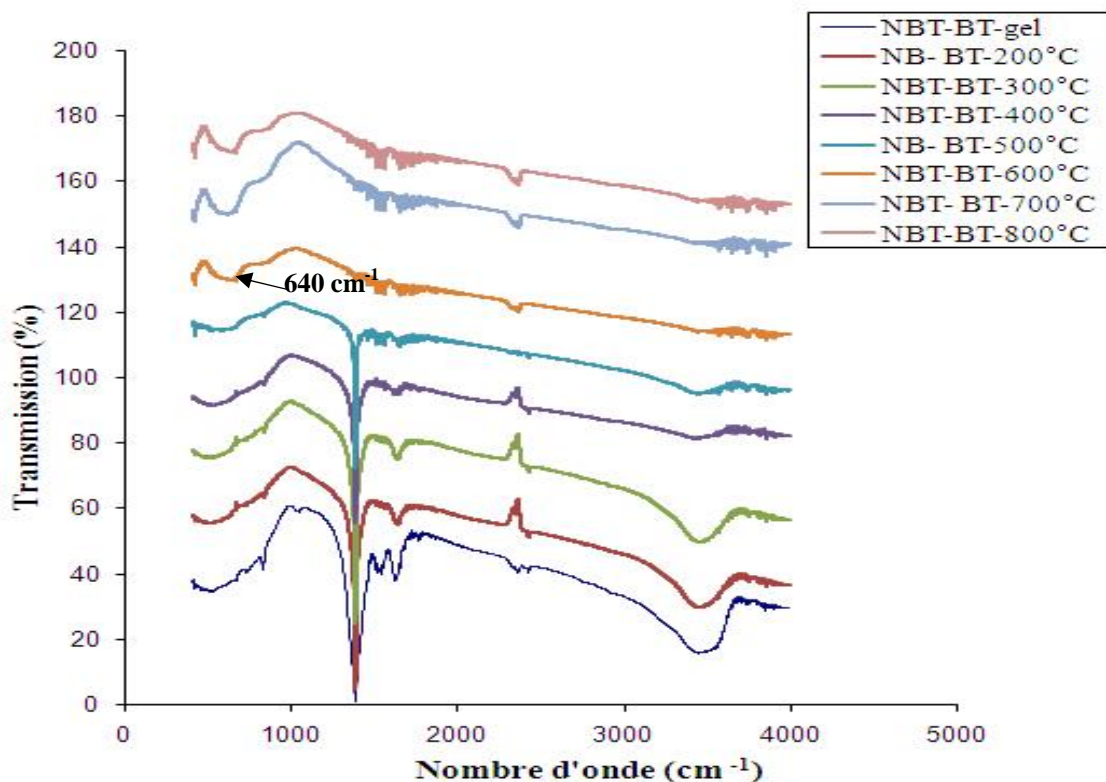


Figure II.4 Spectre infrarouge des poudres du gel traitées à 200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800°C

II.4.2. Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie ATD-ATG

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G) permet de suivre les différentes transformations de la poudre du gel au cours du traitement thermique.

Les thermogrammes obtenus pour les différentes compositions sont analogues et présentent 3 pertes de masses successives, associées à des phénomènes thermiques. La perte de masse totale est de l'ordre de 42%.

Sur ce thermogramme (Fig.II.5) nous observons :

- une perte de masse de l'ordre de 12%, entre 100 et 200°C . Cette perte est justifiée par la présence d'un pic endothermique large et peu intense situé à 132°C , correspondant à la libération des molécules d'eau adsorbées en surface et au départ des solvants organiques [75].

- la seconde perte de masse est de l'ordre de 20%, observée entre 200 et 330 °C. Les pics ATD correspondant sont situés à 287 et 307°C. Cette perte de masse peut correspondre au départ des dernières traces de solvants et à la combustion des groupements organiques présents dans le réseau.

- la troisième perte de masse est de l'ordre de 10% observée entre 450 et 640°C, les pics endothermiques correspondant sont situés à 567°C et 639°C. Elle peut correspondre à la réaction de transformation de Ti-OH vers TiO₂ [85], ce qui caractérise le début de cristallisation de la poudre. Ce résultat a été confirmé par l'analyse F-T- I-R de la poudre du gel traitée à 600°C. Au delà de cette température, on n'observe aucune perte de masse et aucun pic sur la courbe ATD-ATG. Ceci confirme que la décomposition thermique du gel NBT-BT est totale.

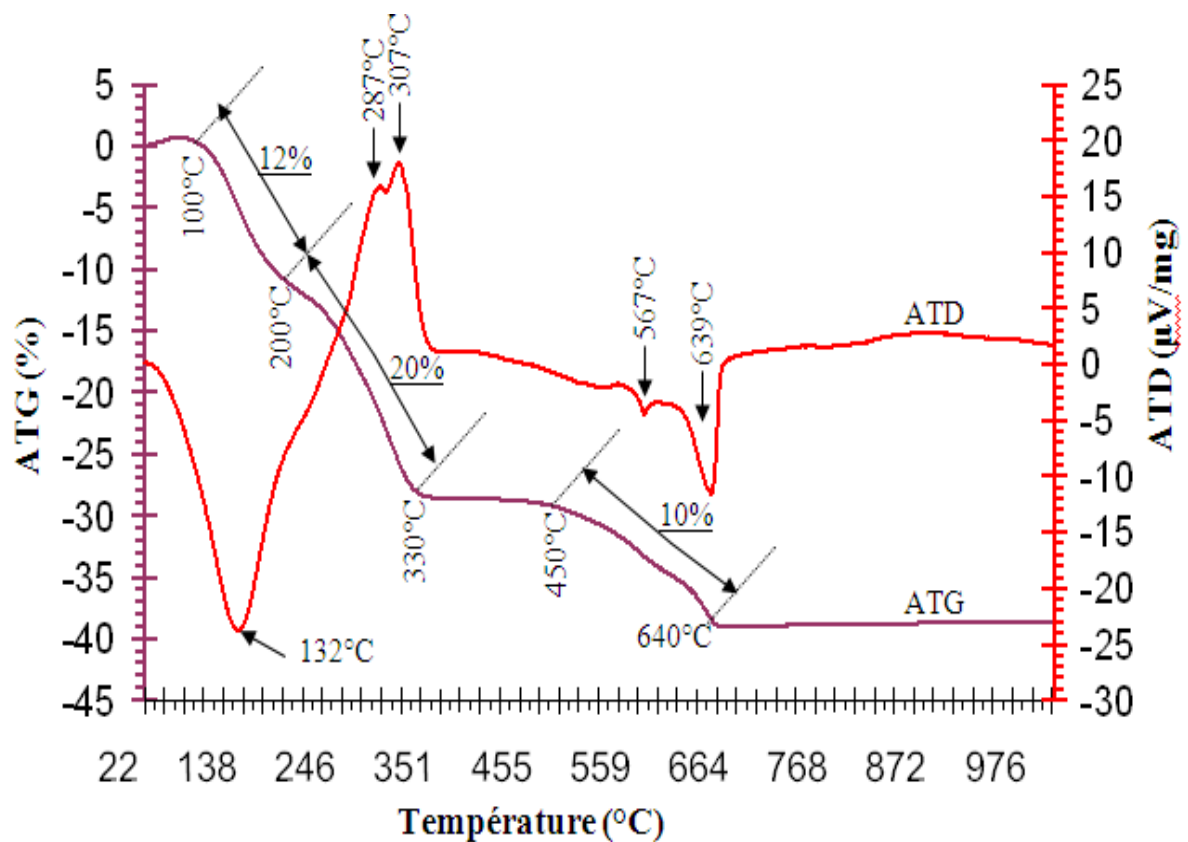


Figure II.5. Courbes A.T. D – A.T. G des poudres du gel de NBT-BT

II.4.3. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) des poudres du système NBT-BT calcinées à différentes températures

Les poudres obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X afin de déterminer la nature de la phase obtenue et de s'assurer de sa pureté.

La figure II.6 présente le diagramme des rayons X de la poudre de NBT-BT calcinée à différentes températures pendant deux heures.

- A 500°C, on observe les pics correspondant aux phases secondaires.
- A 600°C, on observe les pics correspondant à la structure pérovskite mais la formation totale (complète) n'est pas encore achevée. (On observe les pics correspondant à la phase secondaire) [75]. A cette température, on a le début de cristallisation de la poudre, ce qui a été confirmé par les analyses IR et ATD-ATG.
- A 800°C, La poudre est entièrement cristallisée. Le diffractogramme ne présente que les pics caractéristiques de la structure pérovskite. La poudre NBT-BT ne présente aucune impureté et cristallise dans la structure pérovskite.

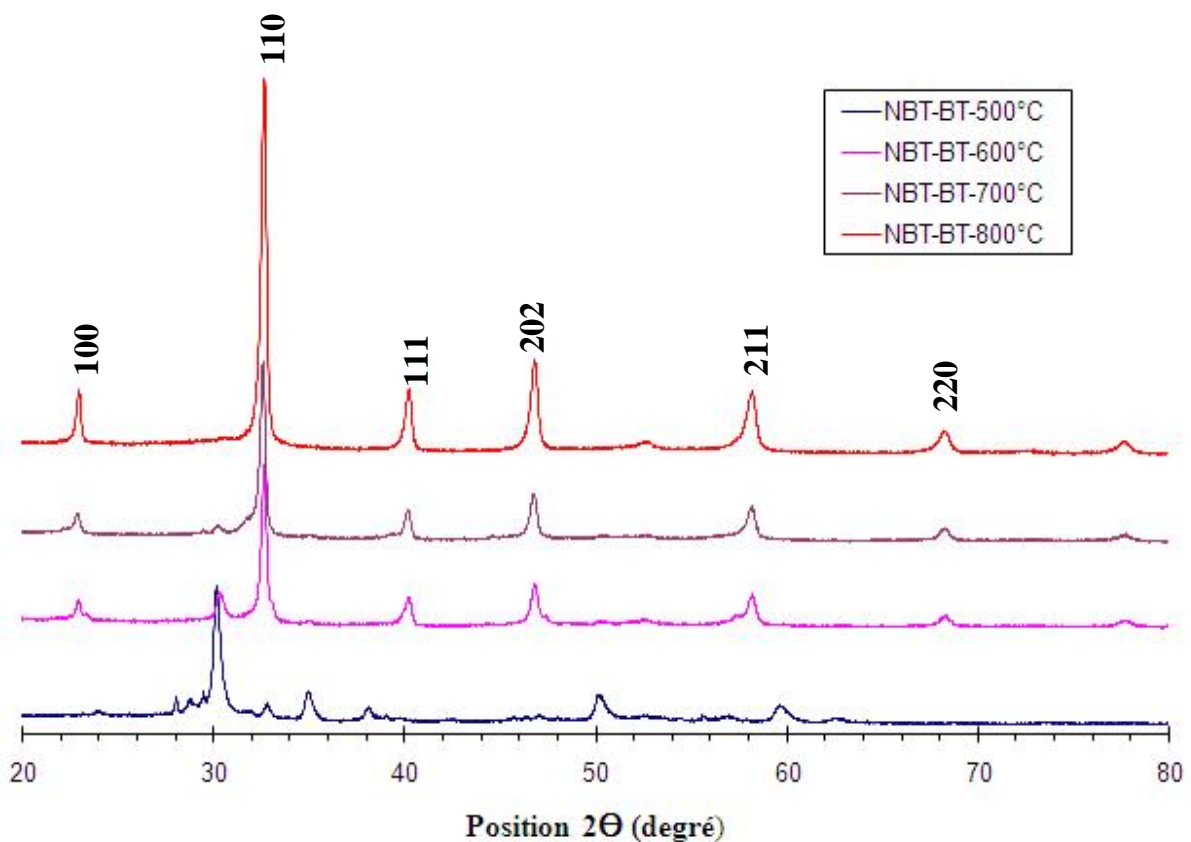


Figure II.6. Diagramme de DRX de la poudre NBT-BT calcinée à différentes températures

II.5. Cycle de calcination de la poudre

Pour avoir des poudres bien cristallisées et pures, nous avons choisies une température de calcination de 800°C pendant 2 heures.

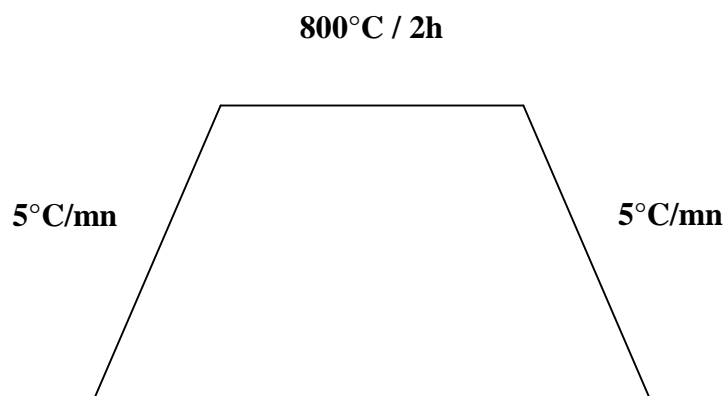


Figure II.7 : Le cycle de calcination

II.6. Caractérisation granulométrique des poudres

II.6.1. Caractéristique par microscopie électronique à balayage (MEB)

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

La figure II.8 présente les micrographies des différentes compositions du système NBT-BT-x/y/z calcinée à 800°C pendant deux heures observées au MEB.

Les observations au MEB des poudres révèlent que celles-ci sont formées d'agglomérats.

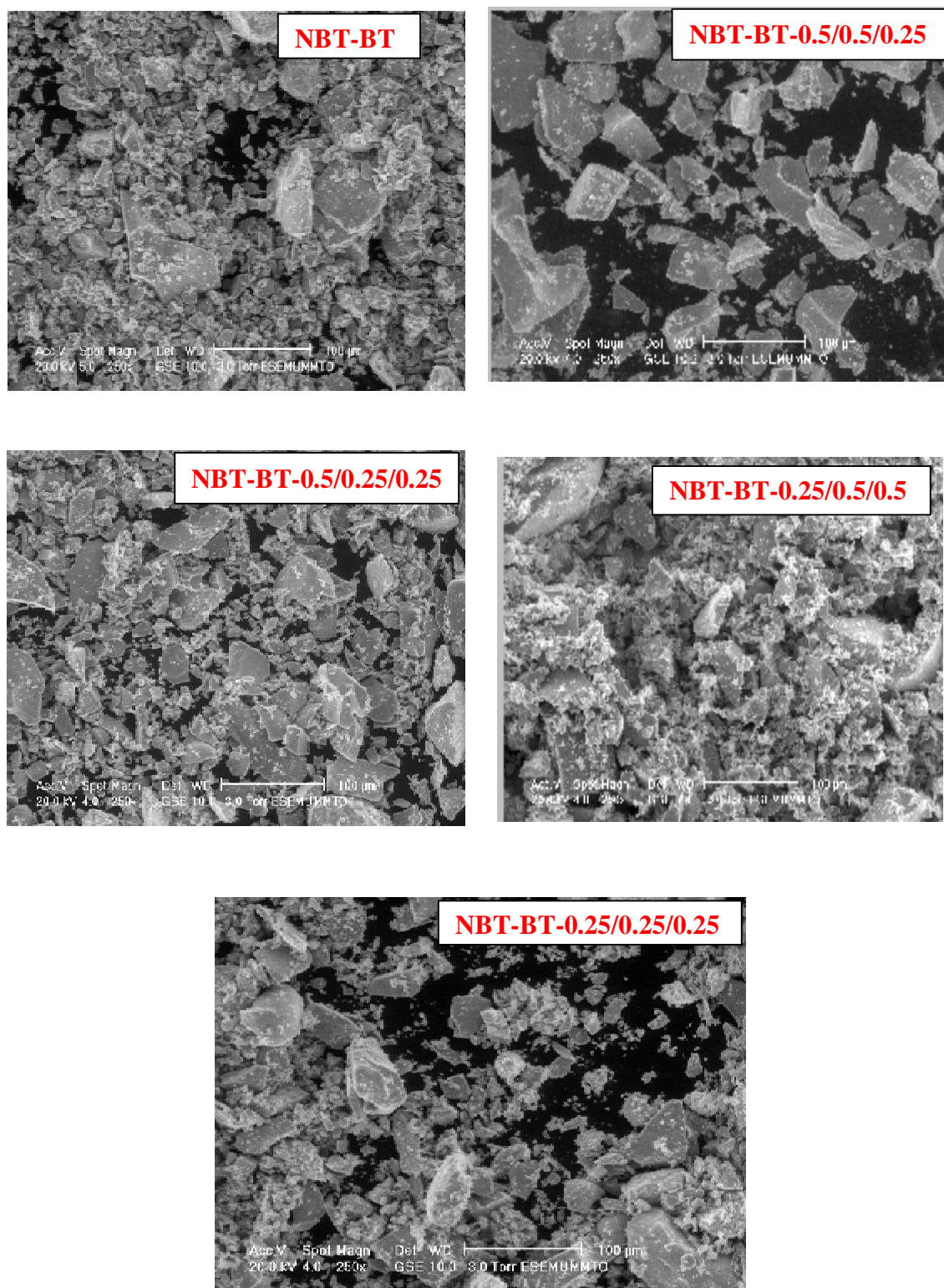


Figure II.8 : Micrographies MEB des poudres des compositions du système NBT-BT-x/y/z

II.6.2. Taille des cristallites

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre, permet d'atteindre la microstructure (taille des cristallites et taux de distorsion) à partir de l'analyse des profils de raies.

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure : II.9) : l'intensité, la position et le profil de la raie. Nous nous intéresserons dans notre cas uniquement au profil des raies.

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs : largeur à mi-hauteur ($\omega = \Delta(\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$), la largeur intégrale ($\beta = \int I(2\theta) d(2\theta) / I_{\max}$) et le facteur de forme ($\phi = \omega/\beta$).

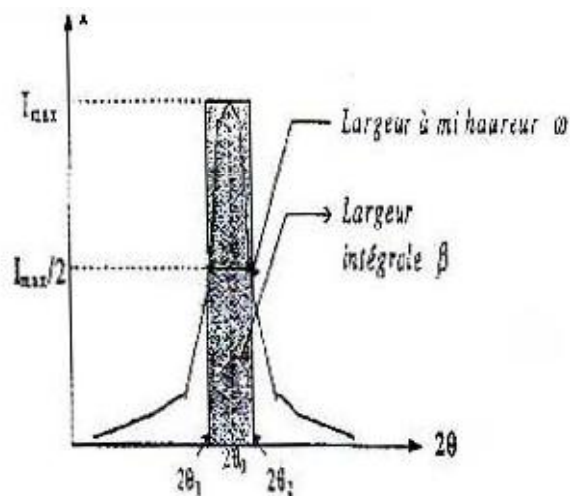


Figure : II.9. Représentation schématique d'une raie de diffraction

L'étude des profils d'un ensemble des raies harmoniques permet, par la méthode de Scherrer [86], d'obtenir des informations sur la taille moyenne apparente des cristallites, en se basant sur l'analogie des réseaux optiques et cristallins. Il a montré que la largeur des raies pouvait être reliée à la dimension des cristallites selon la formule suivante :

$$L_{hkl} = K\lambda / [\beta \cos(\theta)] \quad (\text{II- 1})$$

K : La constante de Scherrer

β : La largeur intégrale de la raie

λ : La longueur d'onde (1.5406Å)

θ : L'angle de Bragg au sommet de la raie

La taille des cristallites de la composition pure calculée par la méthode de Scherrer est de 16.91nm.

Conclusion

Le procédé sol-gel, nous a permis d'obtenir aisément des poudres de dimensions nanométriques, à répartition granulométrique étroite et homogène.

L'analyse de diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle (ATD), la thermogravimétrie (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRT.F) montrent que les poudres cristallisent dans la structure pérovskite à la température de 800°C.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent que la granulométrie des cristallites est de l'ordre nanométrique, ce qui est confirmé par le calcul de la taille des cristallites en utilisant la méthode d'analyse de profil des raies.

***CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION
DES CERAMIQUES***

III. Elaboration et caractérisation des céramiques

III .1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire le procédé de fabrication des céramiques à partir des poudres du système NBT-BT pures et dopées. Nous allons donner également les caractérisations structurales et microstructurales des céramiques frittées.

III .2. Elaboration des céramiques

Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de fissures et présentant des faces bien lisses.

La fabrication des céramiques du système $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (noté NBT-BT) pures et dopées, est effectuée en trois étapes principales :

- La mise en forme consiste à donner une forme à la céramique.
- Le frittage qui a pour but la consolidation et la densification de la céramique via des mécanismes de diffusion de la matière à haute température.
- La rectification consiste à finaliser la géométrie de la céramique.

III.2.1. Mise en forme des céramiques

Avant la mise en forme par pressage, les poudres du système NBT-BT pure et dopées synthétisées par voie sol-gel, sont broyées manuellement à l'aide d'un mortier après calcination, de manière à éliminer les gros agglomérats et les rendre plus fines. La poudre de chaque composition est ensuite mélangée avec un liant à base d'alcool polyvinylique (PVA), à raison de 5% en masse dans un mortier. Le liant organique facilite le compactage pendant la mise en forme et aide à l'arrangement des particules. Les poudres – liant sont alors séchés à 100°C dans une étuve pendant une heure et de nouveau sont broyés manuellement dans un mortier pour éliminer les gros agglomérats.

La mise en forme ou compactage des poudres, se fait par pressage uni-axial à l'aide d'une matrice cylindrique en acier (Figure III.1), les échantillons obtenus sont des pastilles de diamètre 13 mm et 2 mm d'épaisseur. La force de pression utilisée est de 20kN.

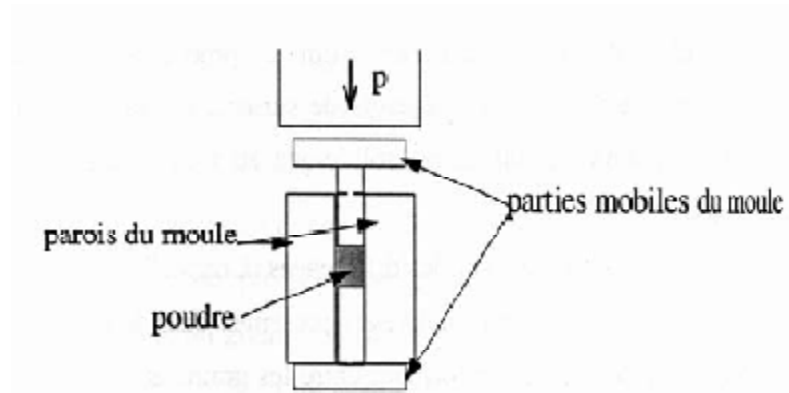


Figure III.1 : Schéma d'un moule de pressage uni-axial

III .2.2. Frittage

Le frittage peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants [87, 88]. Il minimise l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure III.2.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes, en présence d'une phase liquide. Ces particules se collent entre elles en développant des zones de raccordement. Ensuite il ya densification et élimination des porosités intergranulaires. Enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, il ya une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [14].

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de la température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramétrés influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [89].

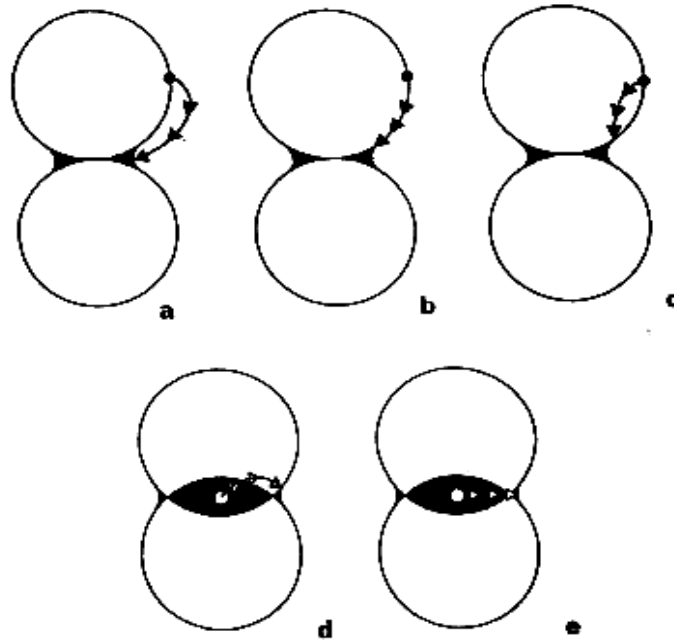


Figure III.2. Les mécanismes de transfert de matières [14].

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

III.2.3. Rectification (Polissage et finition des pastilles)

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

III.3. Cycle thermique de frittage

Nos céramiques sont frittées selon le cycle de frittage suivant (Figure III.3) :

Une montée en température à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu' à la température de frittage T_F , suivie d'un palier de 2 heures, puis d'une descente jusqu' à l'ambiante à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

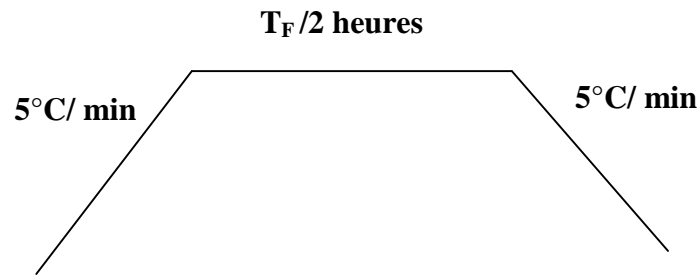


Figure III.3. Cycle thermique de frittage

III.4. Retrait

Le retrait radial est obtenu en mesurant les diamètres des pastilles avant et après frittage.

Le retrait est calculé comme suit :

$$\Delta\Phi/\Phi = (\Phi_{\text{init.}} - \Phi_{\text{fin.}}) / \Phi_{\text{init.}} \quad (\text{III-1})$$

Avec $\Phi_{\text{init.}}$: Le diamètre initial (mm)

$\Phi_{\text{fin.}}$: Le diamètre final (mm)

III.5. Densité

Les densités expérimentales des différentes compositions sont mesurées par poussée d'Archimède sur des échantillons frittés sous forme de pastilles. On pèse préalablement la pastille frittée à l'air, m_s . On place la pastille dans un bêcher, puis on fait couler l'eau dans le bêcher de manière à recouvrir l'échantillon. Celui-ci est accroché à un trombone en immersion ; la pesée donne m_i .

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

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

Densité apparente : $\rho_{app} = m_s / v_{app}$

$$\text{Avec } v_{app} = v_m + v_{po} + v_{pf} \quad (\text{III-2})$$

v_{app} : volume apparent

v_m : volume de matière sèche

v_{po} : volume de pores ouverts

v_{pf} : volume de pores fermés

Rappel :

$$m_s : \text{masse de l'échantillon sec} \Rightarrow m_s = \rho_{app} \cdot v_{app} \quad (\text{III-3})$$

$$m_h : \text{masse de l'échantillon humide} \Rightarrow m_h = \rho_{théo} \cdot v_m + \rho_{liq} \cdot v_{PO} \quad (\text{III-4})$$

$$m_i : \text{masse de l'échantillon immergé} \Rightarrow m_i = \rho_{théo} \cdot v_m - \rho_{liq} (v_m + v_{pf}) \quad (\text{III-5})$$

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

$$v_{app} = (m_h - m_i) / \rho_{liq}$$

$$\text{Donc : } \rho_{app} = m_s \cdot \rho_{liq} / (m_h - m_i)$$

$\rho_{théo}$, c'est la masse volumique théorique. Elle est donnée par la relation suivante [90]:

$$\rho_{théo} = D = (W_1 + W_2) / (W_1/d_1 + W_2/d_2) \quad (\text{III-6})$$

Avec :

W_1 : le pourcentage massique de la composition $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (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 ($d_2 = 6.02 \text{ g/cm}^3$)

III.6. Détermination de la température de frittage

La température optimale de frittage (T_F) est déterminée par des essais successifs sur les échantillons massifs sous forme de disques de la poudre NBT-BT. Ces échantillons sont frittés à des températures différentes dans un four sous air. La gamme de température étudiée est comprise entre 1090 et 1160°C.

La densité théorique de la composition NBT-BT est de 5.99 g/cm^3 .

Les densités expérimentales, les taux de densifications ainsi que les retraits des pastilles frittées à différentes températures sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : La variation du taux de densification ($\rho = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{théo}}$) et du retrait de la composition NBT-BT en fonction de la température de frittage

Température de frittage (°C)	Retrait (%)	Densité par poussée d'Archimède (g/cm^3)	Taux de densification ρ (%)
1090	13.00	5.625	95.339
1100	13.50	5.700	96.44
1110	12.50	5.130	86.94
1120	08.38	4.670	79.91
1130	11.70	5.430	92.03
1140	07.70	5.060	85.62
1150	05.38	4.750	80.5
1160	06.00	4.500	76.27

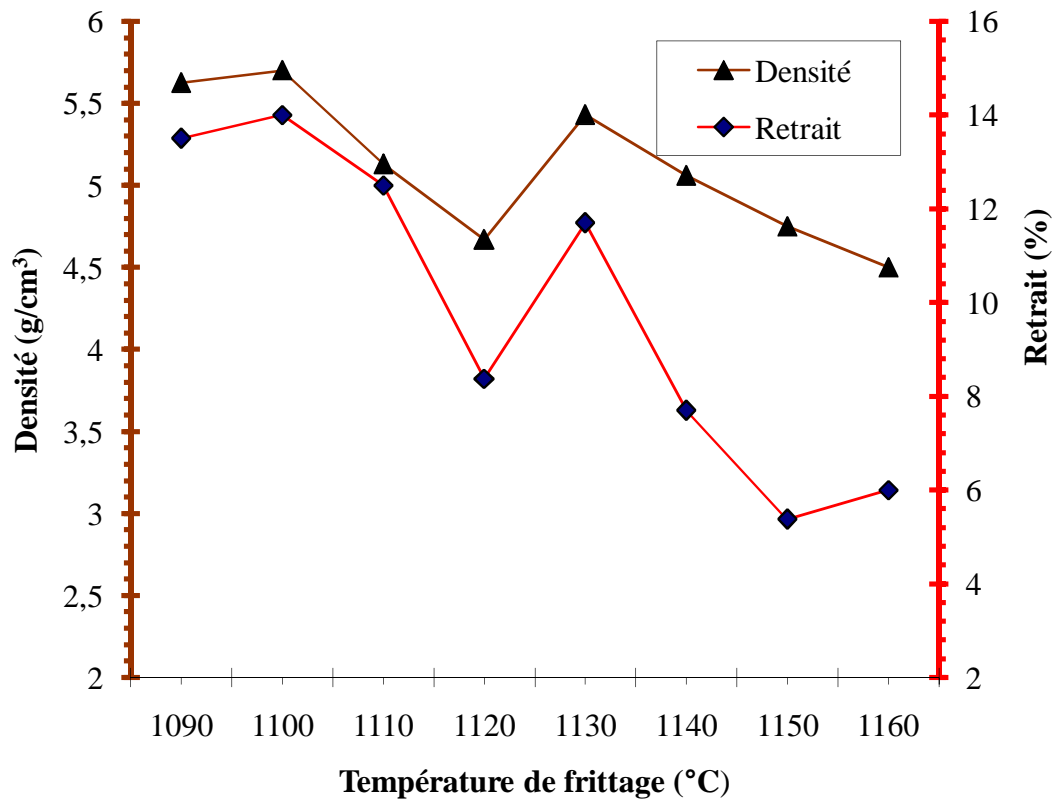


Figure III.4. L'évolution de la densité et du retrait de la composition NBT-BT pure en fonction de la température de frittage

Le tableau (III.1) et la figure (III.4) montrent la variation de la densité, du taux de densification ($\rho = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{théo}}$) et du retrait en fonction de la température de frittage. A partir des courbes (Fig.II.4), on remarque que la densité élevée avec un meilleur retrait est obtenue pour une température de frittage 1100°C. Cette température (1100°C) a été choisie pour fritter les différentes compositions.

Les résultats de retraits, de densités expérimentales et de taux de densification des différentes compositions frittées à 1100°C sont rassemblés dans le tableau (III.2). D'après ces valeurs, tous ces échantillons semblent être bien densifiés. La composition dopée la plus dense est NBT-BT-0.25/0.5/0.5, la moins dense est NBT-BT-0.25/0.25/0.25.

Tableau III.2 : Densités expérimentales et taux de densification des céramiques pure et dopées frittées à 1100°C

La composition	Densité par poussée d'Archimède (g/cm ³)	Le retrait (%)	Taux de densification (%)
NBT-BT	5.7	13.50	96.44
NBT-BT-0.25/0.5/0.5	5.57	10.615	94.40
NBT-BT-0.5/0.25/0.25	5.50	11.538	91.82
NBT-BT-0.5/0.5/0.25	5.50	12.690	91.82
NBT-BT-0.25/0.25/0.25	5.07	10.538	84.57

III.7. Caractérisation physico-chimique des céramiques

III.7.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes des diffractions des rayons X des différentes céramiques NBT-BT-x/y/z ne présentent que les pics caractéristiques de la structure pérovskite. Ce qui nous permet de supposer que les ions Y^{3+} , Ce^{3+} et La^{3+} diffusent dans le site (A) de la structure pérovskite pour former des solutions solides homogènes, parce que leurs rayons sont proche de celui de Na^+ (et/ou) de celui de Bi^{3+} (et /ou) du rayon de Ba^{2+} . Ces dopants ne peuvent pas diffuser dans le site (B) car le rayon de Ti^{4+} est petit.

L'intensité des pics augmente avec le dopage, ce qui veut dire que les compositions dopées sont mieux cristallisées.

Le dopage s'accompagne d'un léger décalage des pics. Cela se traduit par une variation conséquente des paramètres de maille.

On remarque la coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique pour toutes les compositions (sur les diffractogrammes, on remarque que la phase rhomboédrique se caractérise par deux pics séparés (003) et (021) au voisinage de $2\theta = 39.8^\circ$, et la phase tétragonale se caractérise par l'éclatement du pic (202) en deux pics (002) et (200) au voisinage 2θ égale à 46.5°), ce qui est en accord avec les résultats déjà publiés [91, 92].

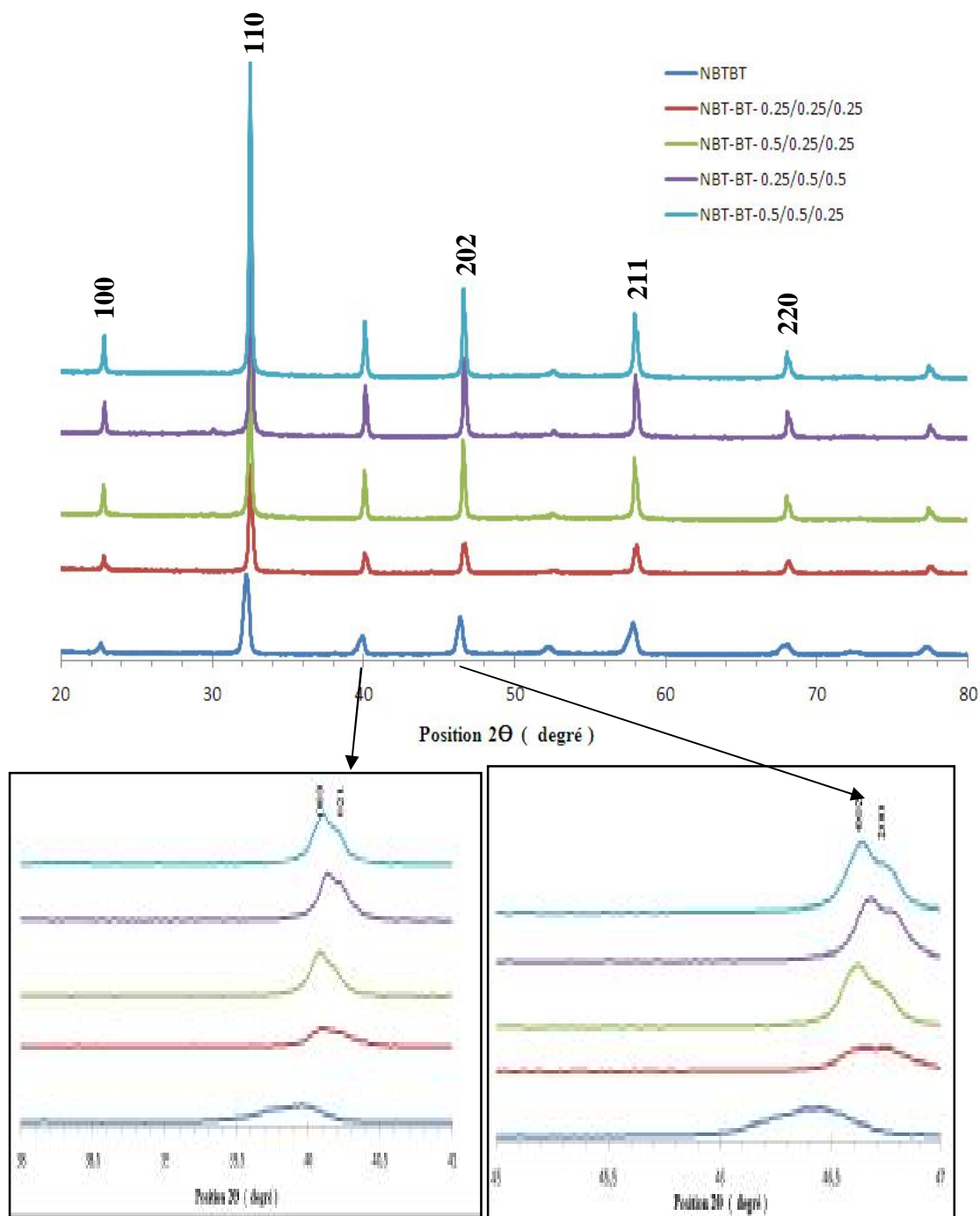


Figure II.5. Diagrammes de DRX des céramiques des différentes compositions frittées à 1100°C

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

L'évolution microstructurale des céramiques a été observée par microscopie électronique à balayage. Les échantillons ont été soumis à un choc thermique à une température de 1040°C pendant trente minutes pour révéler la microstructure.

Les micrographies présentées sur la Figure (III.6) font apparaître de gros grains avec une taille moyenne de 2 à 5 μm pour la composition pure, et de l'ordre de 1 à 2 μm pour les compositions dopées avec une distribution des grains plus homogène.

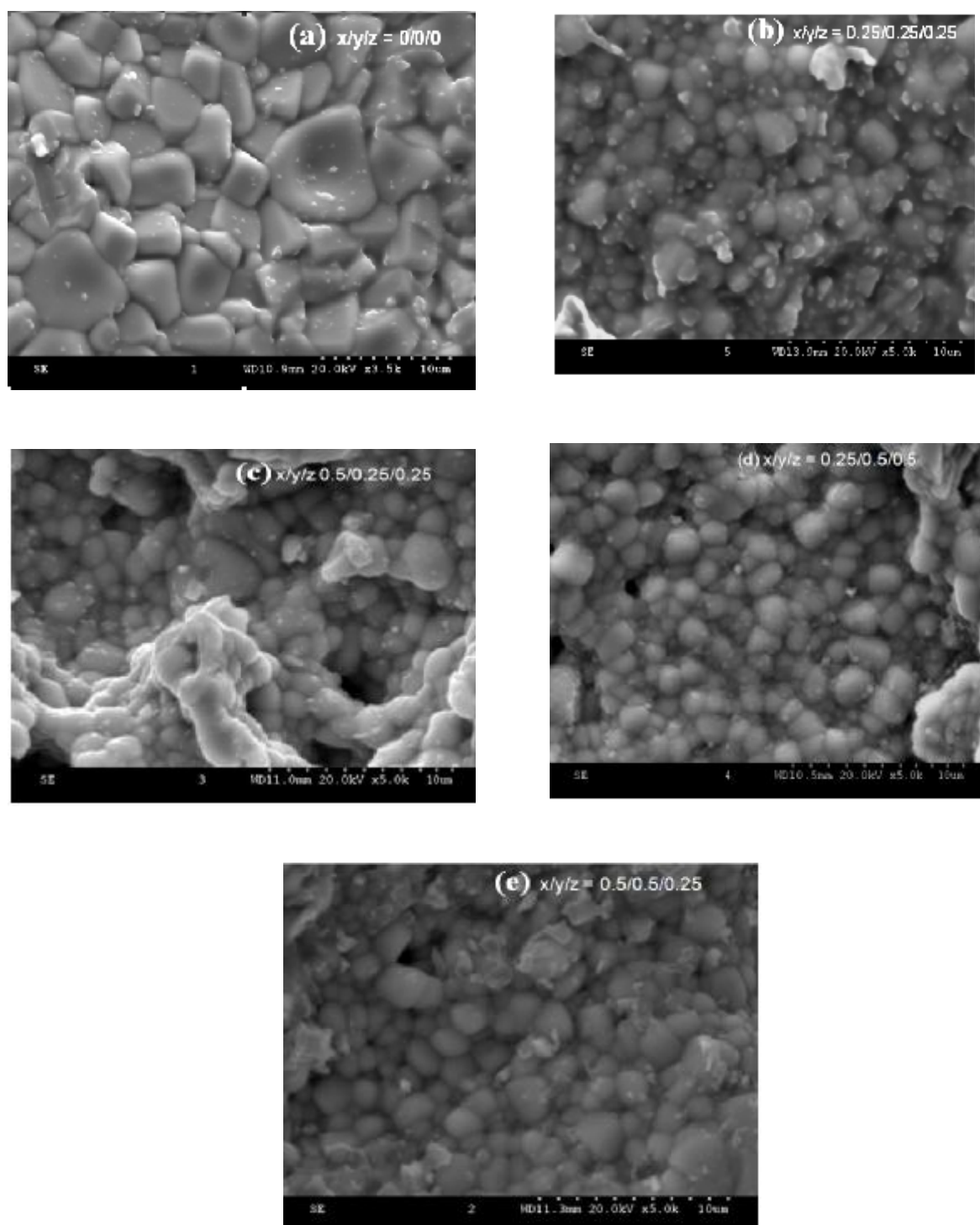


Figure III.6 : Micrographies des céramiques des systèmes NBT-BT-x/y/z frittées à 1100°C pendant deux heures

III.9. Conclusion

Les céramiques élaborées présentent un taux de densification de l'ordre de 85 à 97%. L'analyse par diffraction des rayons X montre que les céramiques dopées cristallisent dans une structure pérovskite sans aucune phase secondaire et confirme l'existence de la phase morphotrope pour toutes les compositions synthétisées. Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses, avec une distribution homogène des grains dont la taille est de l'ordre de micron.

***CHAPITRE IV : CARACTERISATION DIELECTRIQUE,
FERROELECTRIQUE ET PIEZOELECTRIQUE DES
CERAMIQUES***

IV.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous étudierons l'influence du dopage du matériau NBT-BT sur certaines propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, comme le cycle d'hystérésis, la permittivité relative ϵ_r , les pertes diélectriques et le coefficient piézoélectrique d_{33} , après avoir annoncé les deux méthodes principales qui sont utilisées pour la polarisation des échantillons.

IV.2. Polarisation des céramiques:

Les échantillons céramiques obtenus après frittage sont rectifiés sous forme de pastilles de dimensions précises (épaisseur de 1mm et diamètre de 10 mm environ). Leurs surfaces sont polies et métallisées à l'aide d'une mince couche de laque d'argent puis séchées à 60°C pendant 30 minutes. Les céramiques sont ensuite soumises à un traitement thermique à 600°C pendant 15 minutes pour former les électrodes.

IV.3. Les méthodes de polarisation

Pour étudier les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des échantillons obtenus, il y a deux méthodes principales utilisées pour la polarisation de ces matériaux :

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

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

B. Polarisation par champ alternatif : La polarisation s'effectue par trempé du diélectrique dans un champ électrique alternatif de forte intensité à des basses fréquences (0.1Hz – 0.5Hz).

IV.4. Choix de la méthode :

Nous avons utilisé la polarisation par champ alternatif pour obtenir le cycle d'hystérésis et les propriétés diélectriques et la polarisation par champ continue pour déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33} .

La polarisation des céramiques est réalisée dans un bain d'huile silicone. Cette étape s'effectue sous un champ électrique externe d'environ 4 KV/ mm pendant 15 minutes. Les conditions de polarisation sont les même pour toutes les compositions étudiées.

IV.5. Mesures des constantes diélectriques et piézoélectriques

IV.5.1. Mesure des constantes diélectriques

Les céramiques frittées sous forme des pastilles sont assimilées, après l'électrodage, à des condensateurs plans. La détermination de la capacité C et des pertes diélectriques ($\tan \delta$) est fait à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A sous tension (1Volt) et à plusieurs fréquences.

La mesure de la permittivité et des pertes diélectriques sont effectuées lors du Chauffage des échantillons de la température ambiante à 400°C. La constante diélectrique ϵ exprime la réponse d'un matériau diélectrique soumis à l'action d'un champ alternatif.

La permittivité absolue ϵ ($F.m^{-1}$) est déduite de la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{e \times C}{S} \quad (IV - 1)$$

Où :

C : la capacité mesurée (F)

e : la distance entre les deux électrodes ou l'épaisseur de l'échantillon (m)

S : la surface de l'échantillon (m^2)

La permittivité diélectrique relative ϵ_r sans dimension est donnée par :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (IV - 2)$$

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

IV.5.2. Mesure de la constante piézoélectrique (coefficient de charge d_{33})

Par définition le coefficient d_{33} traduit l'aptitude d'un matériau piézoélectrique à se transformer dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique, sous l'effet de ce dernier.

Le coefficient piézoélectrique d_{33} de chaque céramique est mesuré à l'aide d'un piézoélectrique mètre (Piezotest PM 200) suivant le principe de l'effet direct. Dans ce dispositif, on applique une force F de 1N avec une fréquence de 100 Hz sur l'échantillon et on mesure la variation de charge Q résultante. Le coefficient d_{33} est égale à :

$$d_{33} = Q/F \text{ en (pC/N)} \quad (\text{IV-3})$$

Avec :

Q : est la charge en pC

F : est la force en N

IV.6. Etude des Propriétés diélectriques des systèmes NBT-BT-x/y/z

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques ont été réalisées entre la température ambiante 25 °C et 400 °C environ.

L'évolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques des différentes compositions NBT-BT-x-y-z à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1MHz) sont représentées sur les figures (IV.1), (IV.2), (IV.3), (IV.4) et (IV.5).

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

-Une anomalie traduite par un épaulement, observée vers 150°C qui correspond à la transition intermédiaire (ferroélectrique- antiferroélectrique) [93]. La température qui correspond à cette transition est appelée la température de dépolarisation (T_d), car à cette température l'échantillon est essentiellement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique [94]. Cette température a été considérée comme une indication de la stabilité en température des domaines ferroélectriques [95, 96].

- La deuxième anomalie observée aux environs de 300 °C; est un pic large qui correspond à un maximum de la constante diélectrique. Cette anomalie correspond à la transition antiferroélectrique- paraélectrique. La température qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique est appelée température maximale (T_m) [96,97].

Le maximum de la permittivité observé à 300 °C est arrondi et s'étale sur des dizaines de valeurs de permittivités. Cette anomalie peut être associée à une transition de phase diffuse qui est en accord avec la nature de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ qui est un ferroélectrique relaxeur. Donc les compositions dopées gardent le caractère relaxeur de la composition pure.

La transition de phase diffuse devrait être étroitement liée à la coexistence des cations complexes (Na^+ , Bi^{3+} , Ba^{2+}) qui possèdent des rayons proches et des configurations électroniques différentes dans un site cristallographique équivalent [98, 99].

Les températures T_m des compositions dopées sont supérieures à celle de la composition pure. Cette élévation de température peut être attribuée à l'addition des dopants : Ce^{3+} , La^{+3} et Y^{3+} . IL a été rapporté qu'une substitution dans le site A par les deux éléments en même temps Ce^{+3} et La^{+3} peut augmenter la température maximale (T_m) [100]. En revanche, la mono substitution par La^{+3} ou Ce^{+3} change légèrement la valeur de T_m [101, 67].

L'augmentation de la fréquence, entraîne la diminution de la permittivité et décalage de T_m vers les basses températures.

L'ensemble de résultats correspond à un comportement de type 'relaxeur'. Son origine pourrait être vraisemblablement liée au désordre cationique introduit dans le site A de la pérovskite par substitution progressive de (Na^+ , Bi^{3+} et Ba^{2+}) [102].

Pour les pertes diélectriques on remarque qu'elles diminuent entre la température ambiante et 150°C, au-delà de 300°C, elles augmentent très rapidement.

On observe aussi que les pertes diélectriques sont faibles à la température ambiante ce qui justifie la bonne densification des céramiques [103].

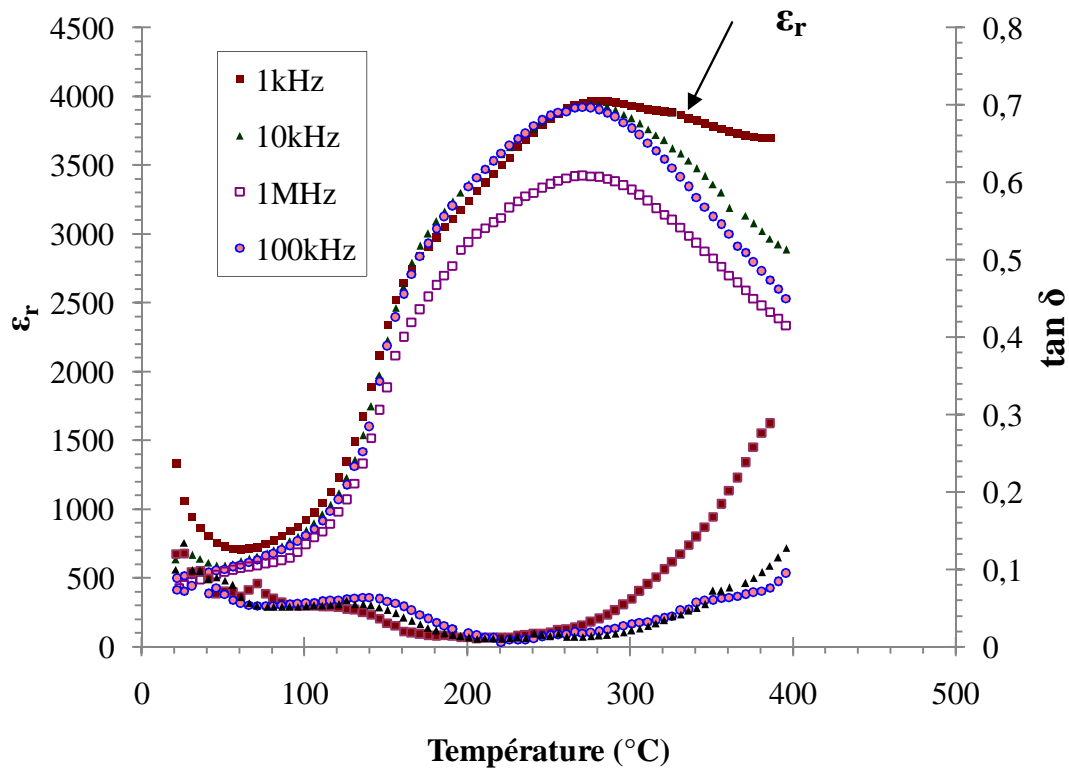


Figure IV.1: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NBT-BT pure en fonction de la température pour différentes fréquences

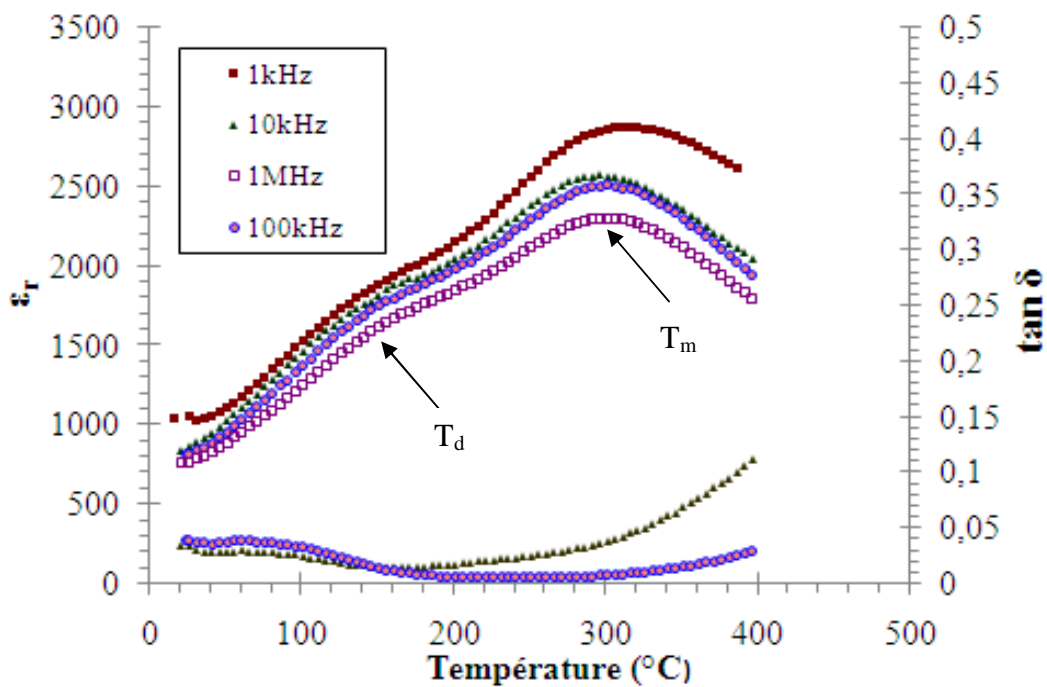


Figure IV.2: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NBT-BT-0.5/0.25/0.25 en fonction de la température pour différentes fréquences

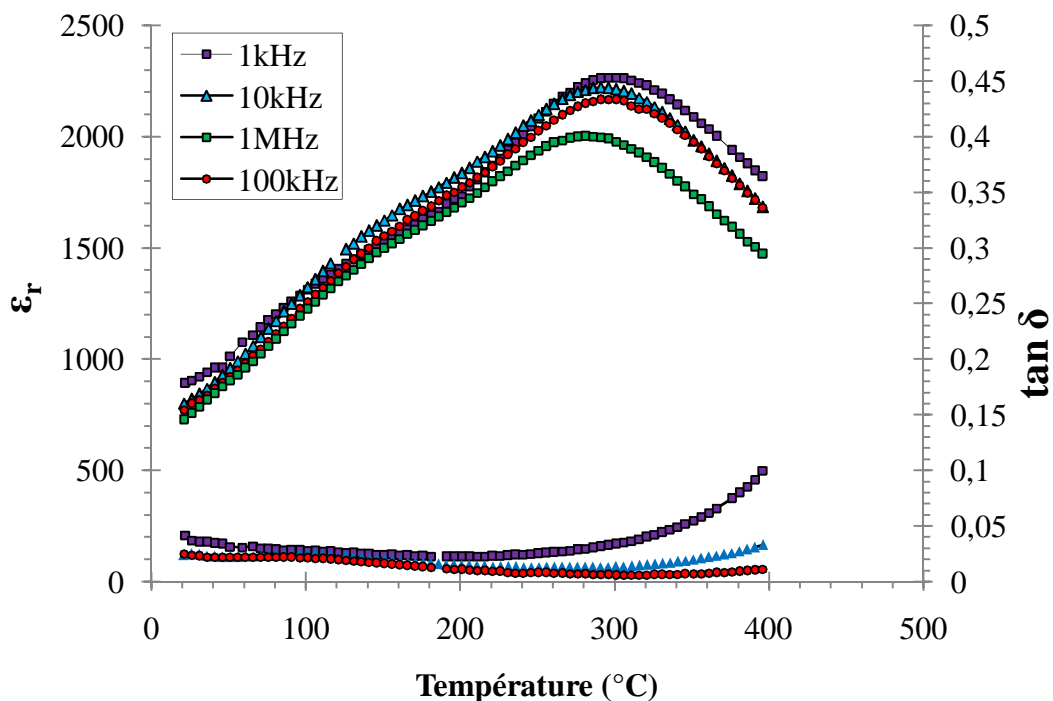


Figure IV.3: Evolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température du NBT-BT-0.25/0.25/0.25 pour différentes fréquences

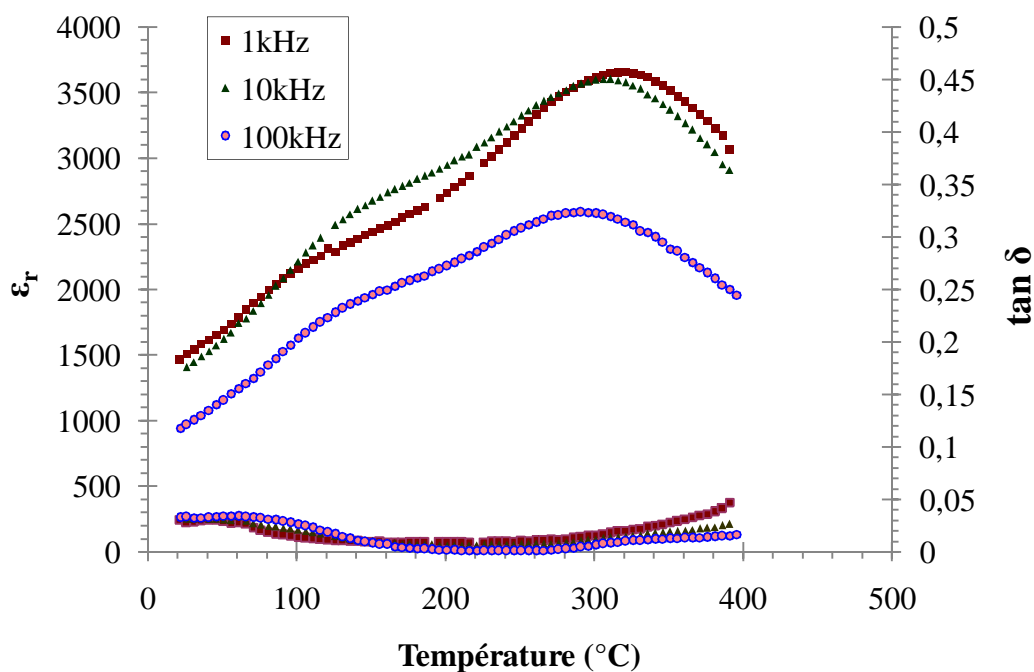


Figure IV.4: Evolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques de la composition NBT-BT-0.25/0.5/0.5 en fonction de la température pour différentes fréquences

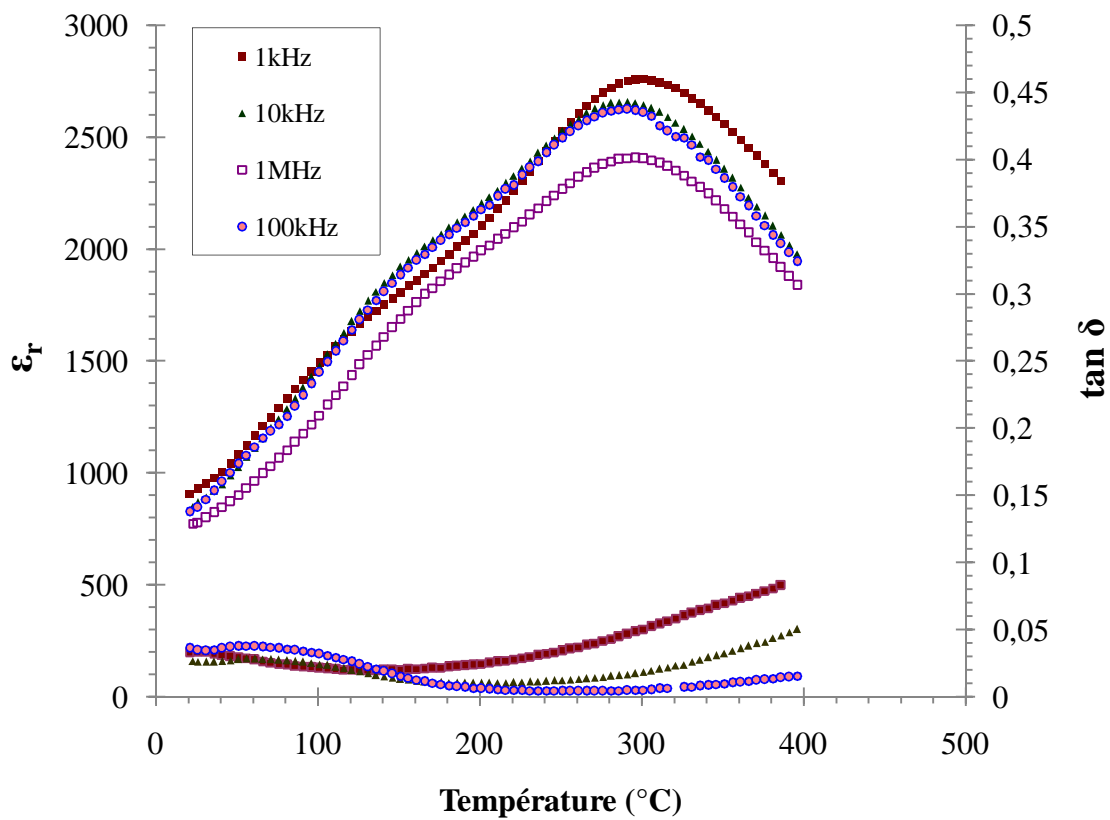


Figure IV.5: Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques de la composition NBT-BT-0.5/0.5/0.25 en fonction de la température pour différentes fréquences

IV.7. Propriétés ferroélectriques

La figure suivante présente les cycles d'hystérésis des différentes céramiques étudiées de type NBT-BT- x/y/z à la température ambiante sous 4KV.

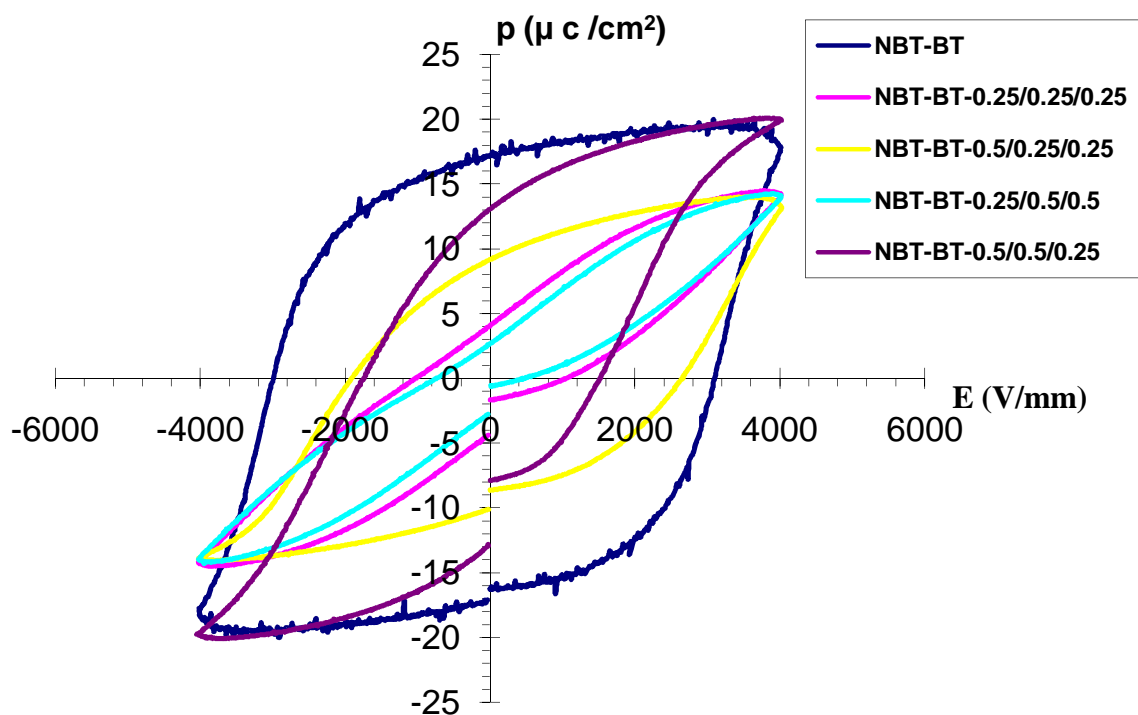


Figure IV.6. Les cycles d'hystérésis des différentes céramiques NBT-BT-x/y/z à la température ambiante sous 4KV

Toutes les courbes présentent des cycles d'hystérésis saturés, signe d'un caractère ferroélectrique. Les caractéristiques ferroélectriques déterminées à partir de la figure ci dessus (polarisation rémanente (P_r) et champ électrique coercitif(E_c)) sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Polarisation rémanente (P_r) et champ électrique coercitif (E_c) des céramiques NBT-BT-x/y/z à la température ambiante

Compositions : NBT-BT-x/y/z	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)
x/y/z = 0/0/0	17.20	3.11
x/y/z = 0.25/0.25/0.25	4.05	1.05
x/y/z = 0.5/0.25/0.25	9.21	2.66
x/y/z = 0.25/0.5/0.5	2.66	4.56
x/y/z = 0.5/0.5/0.25	13.02	1.51

En comparant à la composition pure, on observe que les deux compositions NBT-BT 0.5/0.5/0.25 et NBT-BT-0.5/0.25/0.25 présentent des cycles d'hystérésis légèrement élargis avec des polarisations rémanente importantes : 13.02 et 9.21 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivement et des champs coercitifs faibles (1.51 et 2.66 kV/ mm). Ceci confirme la facilité avec laquelle se polarise ces matériaux (la saturation des cycles d'hystérésis s'obtient rapidement). La polarisation rémanente élevée est due à une forte ferroélectricité, ce qui améliore les propriétés piézoélectriques [104].

On remarque aussi que les deux compositions NBT-BT-0.25/0.25/0.25 et NBT-BT-0.25/0.5/0.5 possèdent de faibles propriétés ferroélectriques, avec des cycles d'hystérésis dégradés.

Ces résultats montrent que l'addition simultanée des dopants Ce^{+3} , La^{+3} et Y^{3+} change les propriétés ferroélectriques de la composition NBT-BT pure. D'après la théorie des dopants dans les ferroélectriques, les lacunes cationiques induites par les dopants donneurs (Ce^{+3} , La^{+3} et Y^{3+}) facilitent les mouvements des domaines, donc la polarisation sera plus facile tout en augmentant la ferroélectricité par la diminution du champ coercitif et l'augmentation de la polarisation rémanente.

IV.7.1. L'effet de la température sur le cycle d'hystérésis de la composition NBT-BT 0.5/0.25/0.25 à 4KV

La Figure IV.7 présente l'évolution du cycle d'hystérésis de la composition NBT-BT-0.5/0.25/0.25 en fonction de la température à 4KV.

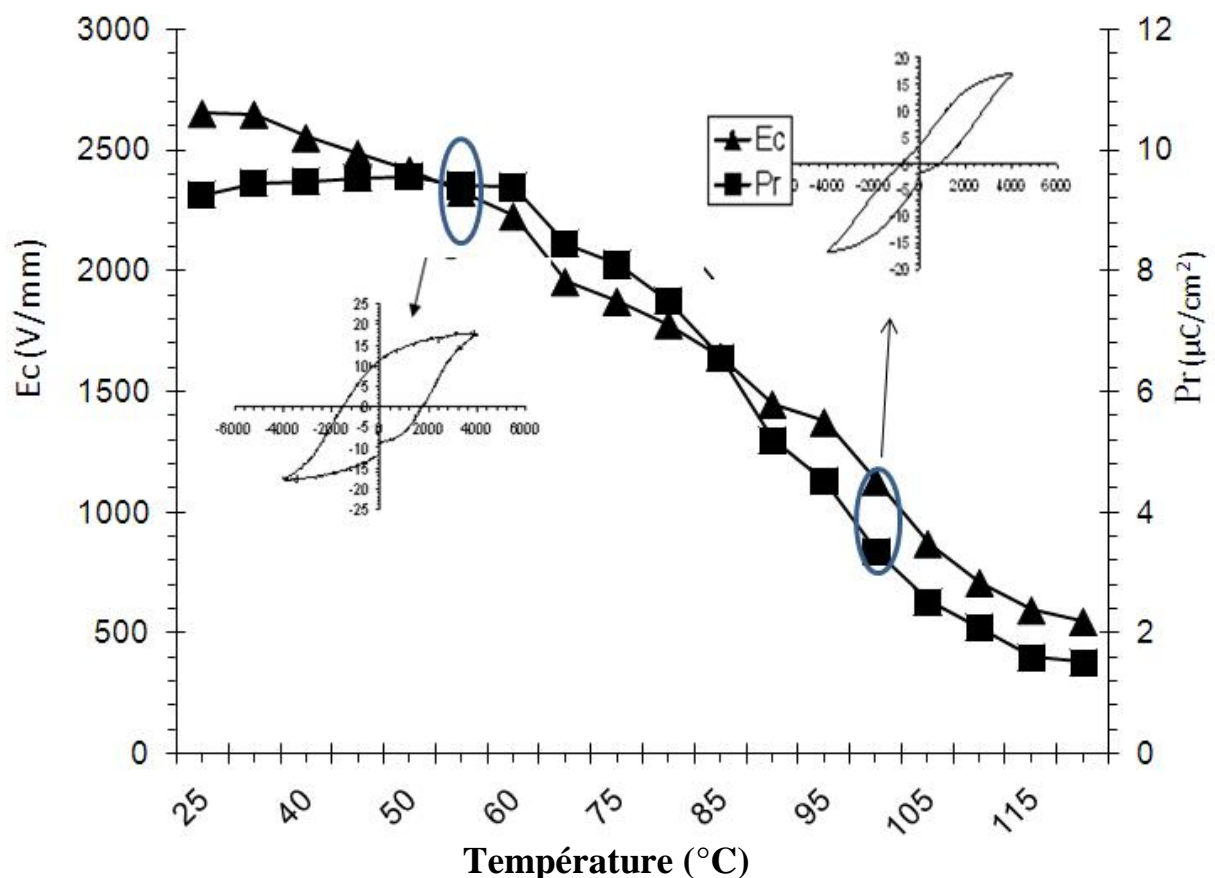


Figure IV.7 : l'évolution du cycle d'hystérésis de la composition NBT-BT-0.5/0.25/0.25 en fonction de la température à 4KV

Cette figure présente la variation de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) de la composition NBT-BT-0.5/0.25/0.25 à 4KV en fonction de la température.

On constate que pour des températures inférieures à 70°C , cette composition présente des cycles d'hystérésis saturés avec des valeurs intéressantes de P_r et E_c ce qui justifie sa bonne polarisation. Au delà de cette température les valeurs de P_r et E_c diminuent et la largeur

des cycles d'hystérésis diminue, mais restent toujours saturés, donc cette composition conserve ses propriétés ferroélectriques à haute température .

VI.8. Etude des propriétés piézoélectriques

Les constantes piézoélectriques des différentes compositions sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2. Les constantes piézoélectriques des différentes compositions

Compositions : NBT-BT-x/y/z	d_{33} (pC/ N)
x/y/z=0/0/0	70
x/y/z=0.5/0.25/0.25	95
x/y/z=0.5/0.5/0.250	90

Les constantes piézoélectriques des deux compositions dopées sont plus élevées que celle de la céramique pure. L'insertion de dopants donneurs dans le réseau cristallin, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, entraîne une augmentation de la polarisabilité ce qui se traduit par une élévation de d_{33} . Pour cette raison la constante piézoélectrique (d_{33}) augmente pour les compositions dopées. Elles possèdent des propriétés piézoélectriques meilleures que celles de la composition pure. La céramique NBT-BT-0.5/0.25/0.25 possède la constante piézoélectrique la plus élevée (95 pC/N).

IV.7. Conclusion

La substitution simultanée des céramiques $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT) avec les trois éléments Ce^{3+} , La^{3+} et Y^{3+} , montre que la céramique NBT-BT-0.5/0.25/0.25 présente des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques intéressantes ($T_m \approx 316^\circ\text{C}$, une constante diélectrique importante $\epsilon_r = 1050$, $\tan\delta < 0.04$ et $d_{33} = 95$ pC/ N) et une bonne polarisation avec un champ coercitif $E_c = 2.66$ kV/ mm et une polarisation rémanente $p_r = 9.21$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par voie sol-gel et la caractérisation des céramiques de type $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ pures et dopées avec du Cérium, Lanthane et de l'yttrium, ainsi que l'étude de l'effet du dopage sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des compositions obtenues. Les compositions choisies sont exemptes de plomb et de tout élément toxique afin de répondre aux normes de protection de l'environnement.

La synthèse des poudres des compositions étudiées a été réalisée par le procédé sol-gel. Leur étude a été menée par diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle (ATD), la thermogravimétrie (ATG), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRT.F) et la microscopie électronique à balayage (MEB). D'une manière générale, la cristallisation des poudres commence aux environs de 600°C pour cristalliser complètement à la température de 800°C dans la structure pérovskite. Les résultats de cette étude montrent que par ce procédé, nous pouvons obtenir aisément des poudres de dimensions nanométriques à répartition granulométrique étroite et homogène

Après la formation des céramiques par frittage à basse température (1100°C pendant 2 heures), nous avons étudié la structure des différents échantillons. L'analyse par diffraction aux rayons X a montré que toutes les compositions cristallisent dans la structure pérovskite sans aucune phase secondaire et a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase morphotropique (FMP) pour toutes les compositions.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré que toutes les compositions sont denses, la taille des grains diminue avec le dopage et que les céramiques dopées sont plus homogènes que la céramique pure.

Les céramiques denses ainsi obtenues ont été caractérisées du point de vue propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

L'étude des propriétés diélectriques des céramiques dans un large domaine de température (de 25 °C à 400 °C) et de fréquence de 1 KHz a conduit à la mise en évidence du comportement diélectrique relaxeur pour toutes les compositions.

L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température a été effectuée entre 25 °C et 400 °C à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1MHz).

Cette investigation a révélé pour toutes les compositions l'existence de deux anomalies diélectriques. La première anomalie traduite par un épaulement, est observée vers 150°C, et la deuxième traduite par un large maximum de la permittivité, est observée vers la température de 300 °C.

Parmi toutes les compositions étudiées, le matériau NBT-BT-0.5/0.25/0.25 peut être considéré intéressant. Il présente des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques optimales (une constante diélectrique importante $\epsilon_r = 1050$, de faibles pertes diélectriques $\tan \delta < 0.04$, $d_{33} = 95 \text{ pC/N}$) et une bonne polarisation avec un champ coercitif de 2.66 kV/mm et une polarisation rémanente de $9.21 \mu\text{C/cm}^2$. Ces résultats indiquent que cette composition est un matériau prometteur pour les céramiques piézoélectriques sans plomb.

L'ensemble de ces études confirme que pour des substitutions cationiques dans le site A d'une pérovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ peuvent modifier profondément les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques du matériau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] J. C. Mage, M. Labeyrie, Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences, L'onde électrique, 70, 5, P. 6-13, 1990.
- [2] Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley and son, New York, 1961.
- [3] R. D. Richtmyer, Dielectric Resonators, J. Applied Physics, 10, p. 391-398, 1939.
- [4] J. C. Mage, Les résonateurs diélectriques. Revue technique Thomson-CSF, 14, 1, p.19-26, 1982.
- [5] J. Bernard, D. Houivet, J. El Fallah, J.M. Haussonne, J. European Ceram. Soc., 24, p. 1509-1511, 2004.
- [6] Robert, Matériaux pour l'électrotechnique, Chap. 4, p. 225, Dunod.
- [7] R. Fournié, R. Coehlo, Diélectriques-Bases théoriques, Techniques de l'ingénieur, D2-300.
- [8] M. Brissaud, Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration. Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon Presses polytechniques et universitaires normandes, 2007.
- [9] J. C. Burfoot, and G.W. Taylor, polar dielectrics and their applications. London: Mac Millan press, p. 465, 1979.
- [10] P.V. Lambeck, and G.M. Jonker, Ferroelectric domain stabilization in BaTiO₃ by bulk ordering of defects. Ferroelectrics, 22, p.729-731, 1978.
- [11] S. B. Lang, Ferroelectrics and related phenomena. New York: Gordon and Breach Science Publishers, p. 562, 1974.
- [12] B. Jaffe, W.Cook, H. Jaffe, Piezoelectric ceramics. London and New York: Academic Press, 1971.
- [13] B. Guifard, Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Fluoré . Thèse doctorat, 1999.
- [14] E. Boucher, Thèse de doctorat, Université de Lyon, n°.02 ISAL 0088, 2002.
- [15] B. Mathias, Ferroelectricity. Science. Vol.113, p.591-596, 1959.

- [16] IRE Standards on Piezoelectric crystals – Determination on the elastic, piezoelectric and dielectric constant: the electromechanical coupling factor. 58 IRE 14. S1. Preceding of IRE, vol.46, n°4, p. 764-778, 1958.
- [17] H. Thurnauer, J. Daederick, J.U.S. Patent2, 429, 588, 1941.
- [18] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, J. Appl .phys. vol. n° 25, p. 809, 1954.
- [19] F.S. Galasso, Structure properties and preparation of perovskite-type compounds , Pergamon press, p. 207, 1969.
- [20] V. M. Goldchmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII, 1927/1928.
- [21] Landot-Bornstein, Magnetic oxides and related compounds III/4a, Springer Verlag (1970).
- [22] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca) Phys. Rev. B 68 [14] 144431 (13 pages), 2003.
- [23] L. Pauling, The nature of chemical bonds. New-york: Cornell University press, p. 267, 1967.
- [24] T.R. ShROUT, A. Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, p. 704-711, 1987.
- [25] H. F. Kay, Preparation and properties of crystals of barium titanate, $BaTiO_3$. Acta Cryst, 1, p. 229-237, 1948.
- [26] K. Kakegawa et J. Mohria. Solid State . Communication 24, p. 769-772, 1977.
- [27] R. C. Pohanka et P. L. Smith, Electronic ceramics Lionel M, LEVINSON, Marcel DEKKER, Recent Advances In Piezoelectric Ceramics, p. 45-145, 1988.
- [28] G. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics; History and Technolgg. Journal of the American Ceramic Society, Vol 82, n°4, p. 797-818, 1999.
- [29] D. Berlincourt, Piezoelectric Ceramic Compositional Development. J. Acoust. Soc. Am. Vol.91, 1992.
- [30] XU, Y, Ferroelectric Marerials and Their Applications, North Holland,Elservier Science, p. 392, 1991
- [31] B. Cassel, B. Twwombly, F. Summers, Thermal Analysis Methods to Analyze Automotive Recyclat, p. 10-16, 1995.
- [32] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre 1999.

- [33] Les céramiques techniques. Rapport .Avril 2002.
- [34] R. A. Laudise, Hydrothermal Synthesis of Crystals, *J. Chem. Eng. News*. V.9, p. 30-43, 1987.
- [35] J. Choy, Y. Han, J. Kim, Hydrolyse Co-precipitation route to piezoelectric oxide $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), *J. Mater Chem*, 5, p. 65-69, 1995.
- [36] K. R. M. Rao, A.V. Prasada Rao, S. Komareneni, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation, *Mater.Lette*, 28, p. 463-467, 1996.
- [37] L. Eryaud, P. Eryaud, P. Gonnard, M. Troccaz, Influence of the initial lead content on the properties of doped PZT ceramics prepared by wet or dry methods, *Ferroelectrics*, 34, p. 133-138, 1981.
- [38] M. Yoshimura, J. Livage, Soft processing for advanced inorganic materials. *Material Research Society Bulletin*, 25, p. 12, 2000.
- [39] C. J. Briker and G. Sherrer, *Sol-Gel Science, Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic press, Sandiego, 1989.
- [40] A.C. Pierre, *Introduction aux procédés Sol-Gel*, Editions Septima Paris, p. 8, 1992.
- [41] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 48, p. 1-10, 1982.
- [42] J. D. Mackenzie, *Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*, edited by L. L. HENCH and ULRICH (Wiley, New York, 1984).
- [43] C. R. Cho, M. S. Jang, S. Y. Jeong, Y. B. Kim, *Cryst. Res. Technol.* Vol.28, n°8, p. 1085-1092, 1993.
- [44] F. Soares-Carvalho, Thèse de doctorat, université de Limoges, n°23, 1996.
- [45] G. A. Smolenskii, and al, New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics – Solid State*, p. 2651-2654, 1961.
- [46] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, T. V. Kruzina, X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*. 40, p. 75-77, 1982.
- [47] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskiy, N. M. Okuneva, E. L. Plachenova, P. P. Syrnikov, Phase transition in sodium-bismuth titanate. *JETP Letters*, 35, p. 134, 1982.
- [48] G. O. Jones, et P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica*, p. 168-178, 2002.

- [49] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fábry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein, G. E. Kugel, Infrared, Raman and high frequency dielectric spectroscopy and phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16, p. 2719- 2731, 2004.
- [50] M. Geday, J. Kreisel, A. M. Glazer, K. Roleder, Birefringence imaging of phase transitions: application to $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Journal of Applied Crystallography*. 33, p. 909-914, 2000.
- [51] S.M. Emel'yanov, et al, Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals. *Soviet Physical Solid State*, 26(6), p. 1151-1152, 1984.
- [52] Y. Li W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu , Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectric ceramics. *Materials Letters*, 59, p. 1361-1364, 2005.
- [53] Lee, J. K, J.Y. Yi, and K.S. Hong, Structural and electrical properties of $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, p. 2850-2854, 2004.
- [54] J. Suchanicz, and W.S. Ptak, on the phase transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics Letters*, 12, p. 71-78, 1990.
- [55] J.R. Gomah-Petry, Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - MTiO_3 (M = Ba, Sr, Ca). *Matériaux Céramiques et Traitements de Surface*. Limoges : Université de Limoges, p. 130, Thèse n°65-2002.
- [56] J. Suchanicz, Elastic constants of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal. *Journal of Materials Science*, 37, p. 489-491, 2002.
- [57] J. Suchanicz , K. Roleder , J. Kwapulinski , I. Jankowska-sumara , Dielectric and structural relaxation phenomena in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal. *Phase transitions*, 57, p. 173-182, 1996.
- [58] 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*, ISSN 0108-7681, 2001.
- [59] G.A. Smolenskii, V.A. Isupv, A.I. Afranovskaya, N.N. Krainik, *J. Sov. Phys. Solid State* 2, 2651, 1961.

- [60] Y. Noguchi, M. Miyayama, Appl. Phys. Lett. 78, p. 1903-1905, 2001.
- [61] T. Takenaka, K.-I. Mareyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30, p. 2236, 1991.
- [62] S. Trujillo, J. Kreisel, Q. Jiang, J.H. Smith, P.A. Thomas, P. Bouvier, F. Weiss, J. Phys.: Condens. Matter 17, p. 6587-6597, 2005.
- [63] L. Huidong, F. Chude, Y. Wenlong, Mater. Lett. 58, p. 1194–1198, 2004.
- [64] J. Shi, W. Yang, J. Alloys Compd. 472, p. 267-270, 2009.
- [65] M.V.M. Rao, C.-F. Kao, Phys. B 403, p. 3596-3598, 2008.
- [66] C. Zhou, X. Liu, W. Li, C. Yuan, Mater. Res. Bull. 44, p. 724–727, 2009.
- [67] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, J. Hao, Mater. Design 31, p. 796–801, 2010.
- [68] R. Zuo, C. Ye, X. Fang, J. Li, J. Eur. Ceram. Soc. 28, p. 871–877, 2008.
- [69] F. Soares- Carvalho, thèse Doctorat, Université limoge. N°.23, 1996.
- [70] S. Rey. Thèse Doctorat. Institut National des sciences Appliquées de Lyon, p. 240, 1986.
- [71] P. Colomban, Ceramics Intern, Vol.15, n°23, 1989.
- [72] P. C. Hiemenz, Principles of colloid and Surface Chemistry MarcelDecker, New-York, 1997.
- [73] F. Chaput and J.P. Boilot, 6 th CIMTEC Congr, on High Techn. Céramics, Milan, June 23-28, p. 1459-1468, 1986 (Edited by P. Vincenzni 1987).
- [74] C. Sanchez, F. Babonneau, S.Doeuff and A. Leautic, Ultra-Structure Processing of Ceramics Glasses and composites (San-Diego, 1987).
- [75] E. Mercadelli, A. Sanson, C. Capiiani, A. L. Costa, C. Glassi, Influence of the synthesis route on the properties of BNBT ceramics , Processing and Application of Ceramics 3 [1-2], p. 73-78, 2009.
- [76] C.T. Lin and al. RMB, Vol. 7, n°9, p. 2546-2554, 1992.
- [77] Z. O. Peng and al. Thin Solid Film 265, p. 10-4, 1995.
- [78] Z. Fu, R. Zhu, D. Wu, A. Li, Preparation of (1-x %)(Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃-x % SrTiO₃ thin films by a sol-gel method for dielectric tunable applications, J. Sol-Gel Sci Technol 49, p. 29-34, 2009.
- [79] H. Kriegsmann, K. Licht, Z. Elek., Vol.62, p. 1163, 1958.

- [80] K. A. Mauritz, C. K. Jones, *J. appl. Polym. Sci.*, Vol.40, p. 1401, 1990.
- [81] S. Weil Lu et al. *RMB*, Vol.35, p. 1303-1312, 2000.
- [82] Y.D. Hou, L. Hou, T.T. Zhang, M. K. Zhu, H. Yan., *J. Am. Ceram. Soc* 90 [6] 1738-1743, 2007.
- [83] F. Chaput. Thèse Doctorat, Université de Limoges, n° 34-88, 1998.
- [84] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic, Chemical and microstructural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure, *Mater. Sci. Eng. B. Solid State Mater, Adv. Technol.*, 47, p. 33-40, 1997.
- [85] S. F. Bartram, R. A. Sleptys, *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 493, 1961.
- [86] P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-phys*, K 12, p. 98-100, 1918.
- [87] Les céramiques techniques. Rapport .Avril 2002.
- [88] Lam Kwok Ho, Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application .thesis Doct. August 2005.
- [89] L. E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani, Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family. In proceedings of the Symposium of Material Research Society, Boston- USA, December 2-5, 1996. Pittsburg: Material Reserch Society, Vol.453, p. 461-466, 1997.
- [90] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi, Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO₃- doped (Bi_{0.5}Na_{0.5}) TiO₃ piezoelectric ceramics *Journal of Alloys and Compounds*, 490, p. 690-694, 2010.
- [91] B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li, Q.R. Yin, *J. European Ceramics Soc.* 22, p. 2115 , 2002.
- [92] M. Onoe, H. Jumonji, *J. Acoust. Soc. Am.* 41 (4), p. 974-80, 1967.
- [93] H.D. Li, C.D. Feng, W.L. Yao Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ morphotropic-phase-boundary composition *Mater. Lett.* 58, p. 1194-1198, 2004.
- [94] S. J. Zhang, T.R. Shrout, H. N. Nagata, Y. Hiruma, T. Takenaka, *IEEE Trans. Ultrasonic Ferroelectr.* 54, p. 910, 2007.

- [95] C.G. Xu, D.M. Lin, K.W. Kwok, Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sci*, 10, p. 934 - 40, 2008.
- [96] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, Electrical properties of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 2115-2121, 2002.
- [97] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang. J. Hao, Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Sm_2O_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* 124, p. 1065–1070, 2010.
- [98] Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, Effect of bismuth excess on ferroelectric and piezoelectric properties of a doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ composition near the morphotropic phase boundary, *Journal of Alloys and compounds*, 471, p. 310-316, 2009.
- [99] Q. Xu, M. Chen, H. X. Liu, B.K. Ahn, Effect of Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$) addition on structure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ceramic, *Journal of Alloys and compounds*, 463, p. 275-281, 2008.
- [100] X. X. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with simultaneous addition of CeO_2 and La_2O_3 , *Appl. Phys.*, p. 333-336, 2005.
- [101] J. Shia, W. Yang, Piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 472, p. 267-270, 2009.
- [102] S. Said, J. P. Mercurio, *J. European Ceramic Soc.* 21, 1333, 2001.
- [103] Z. Yao, H. Liu, M. Cao, H. Hao Effects of Nb doping on the microstructures and electrical properties of $\text{Bi}_{0.44}(\text{Sc}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3\text{-0.56PbTiO}_3$ piezoelectric system, *Journal of Alloys and Compounds*, p. 281-285, 2010.
- [104] X. X. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *Solid State Commun.* 125, p. 395, 2003.

ANNEXES

Analyse par diffraction des rayons X :

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

Lorsqu'un matériau polycristallin ou une poudre cristalline sont soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau.

Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter réticulaire par la formule de Bragg : $n\lambda = 2dhk\sin\theta$.

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

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

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



Figure 1: Diffractomètre Philips X'pert

Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

En connaissant la position des bandes caractéristiques de chaque fonction (organique ou inorganique) susceptible de se former au cours des différents traitements thermiques, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier permet l'identification des différentes liaisons existantes et la détermination de la structure cristalline.

Le spectromètre utilisé est de type *SHIMADZU 8400* balayant le domaine de fréquences de 400 – 4000 cm^{-1} . Un faisceau infrarouge monochromatique traverse l'échantillon et il est absorbé si le produit à analyser contient des entités susceptibles de vibrer dans ce domaine de fréquence. Un photodétecteur mesure l'intensité du faisceau transmis.

Les échantillons de poudre sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Les pastilles sont préparées avec un mélange de 95% massique de KBr et de 5% de poudre.

Microscope électronique à balayage (MEB)

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

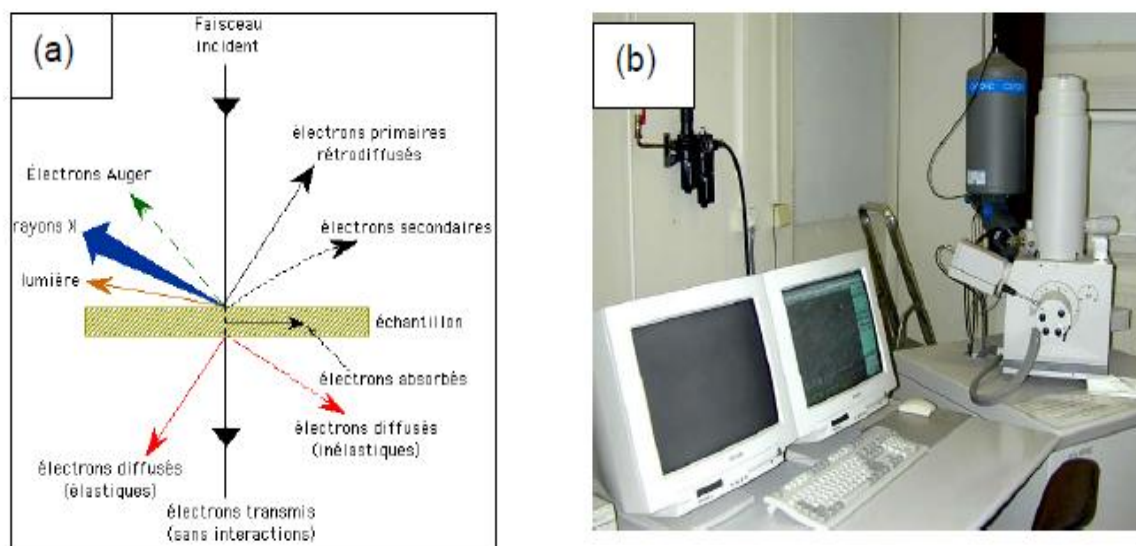


Figure 2: (a) Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et les signaux émis par le matériau, (b) photo MEB

- Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires qui sont utilisés en imagerie,
- L'émission de photons X qui se fait avec des valeurs d'énergies discrètes. Ces photons X, possèdent des énergies propres, sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Le MEB est couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie de rayons X (EDS : Energy Dispersive X ray Spectroscopy) qui permet de faire une analyse qualitative et/ou semiquantitative d'un échantillon en identifiant, grâce à leurs énergies respectives, les éléments présents dans le matériau.

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

Mesure des propriétés diélectriques :

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



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

Mesure des propriétés ferroélectriques :

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



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

Mesure des propriétés piézoélectriques :

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



Figure 5 : Piézomètre (Piezotest PM200)

Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle ATG-ATD :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Certaines réactions peuvent ainsi être détectées comme des pertes de H₂O liée, les décarbonatations, les réductions qui entraînent des pertes de masse ou alors des réactions d'oxydations qui entraînent des gains de masse. En principe, l'échantillon est placé dans un creuset à l'intérieur d'un four et ce creuset est relié à une microbalance.

L'appareil utilisé est le TG-DTA92 de Setaram, couple les analyses ATD et ATG, ce qui permet d'associer les variations de masse et les variations d'enthalpies, et ainsi de pouvoir identifier les réactions. Les analyses sont effectuées en montée et descente de température. L'appareil permet de travailler jusqu'à 1750°C et sous atmosphère contrôlée.