

**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**

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par :

KENNOUR Sadia

Sujet :

**SYNTHESE PAR TECHNIQUE SOL-GEL ET
CARACTERISATION DE COMPOSITIONS DIELECTRIQUES
DE FORMULATION $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr ALIOUAT Mohamed	Professeur ; Université de Boumerdes	Président
Mr CHAOUCHI Ahcène	Maître de Conférences (A) ; U.M.M.T.O	Rapporteur
Mr SAHMOUNE Amar	Professeur ; U.M.M.T.O	Examineur
Mr TEZKRATT Said	Maître de Conférences (A) ; U.M.M.T.O	Examineur
Mme AMAOUZ Nouara	Maître de Conférences (B) ; U.M.M.T.O	Examinatrice

Soutenu le : 19/12/2011

REMERCIEMENTS

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

Je remercie profondément Monsieur Ahcène CHAOUCHI, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur M. ALIOUAT, Professeur à l'Université de Boumerdes, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

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

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

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

DEDICACES

A mon père

A ma mère

A ma sœur : Kahina

A mon frère : Nacim

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

Abréviation :

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$: NBT

$(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$: NBT-BT

$0.97\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.03\text{BaTiO}_3$: NBT-03BT

$0.95\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.05\text{BaTiO}_3$: NBT-05BT

$0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.07\text{BaTiO}_3$: NBT-07BT

$0.9\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.1\text{BaTiO}_3$: NBT-1BT

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	4
I. Généralités.....	5
I.1. Les matériaux diélectriques.....	5
I.1.1. Rappels.....	5
I.1.2. Les propriétés diélectriques.....	5
I.1.2.a. La constante diélectrique.....	5
I.1.2.b. Les pertes diélectriques.....	5
I.1.2.c. Le coefficient de température.....	6
I.1.2.d. La résistivité ou la résistance d'isolement.....	6
I.1.3. Polarisation.....	6
I.1.4. Mécanismes de polarisation.....	7
I.1.4.a. Polarisation électronique.....	7
I.1.4.b. Polarisation ionique.....	7
I.1.4.c. Polarisation d'orientation ou dipolaire	8
I.1.4.d. Polarisation d'interface.....	8
I.2. Définition de la piézoélectricité.....	9
I.3. Les matériaux piézoélectriques.....	10
I.4. Les matériaux ferroélectriques.....	10
I.4.1. Définition de la ferroélectricité.....	10
I.4.2. Symétrie cristalline.....	10
I.4.3. Polarisation des matériaux ferroélectriques.....	12
I.4.4. Cycle d'hystérésis.....	13
I.4.5. Vieillessement.....	15
I.4.6. Transition de phase et température de Curie.....	15
I.4.6.a. Transition de phase.....	15
I.4.6.b. Température de Curie.....	16
I.4.6.c. Type et ordre de la transition ferroélectrique – parraélectrique.....	17
I.4.7. Les ferroélectriques relaxeurs.....	18
I.5. Propriétés piézoélectriques des matériaux ferroélectriques.....	18

I.5.1. Equations piézoélectriques.....	18
I.5.2. Coefficients piézoélectriques.....	20
I.5.3. Quantification du couplage électromécanique.....	21
I.6. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite.....	23
I.6.1. Description de la structure pérovskite.....	23
I.6.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	24
I.6.3. Relation entre propriétés physiques et structurales des oxydes de type pérovskite....	25
I.6.3.a. Effet de la température ou de la contrainte sur la structure pérovskite.....	26
I.6.3.b. Effet de la substitution sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques....	28
I.7. Classification et applications des matériaux piézoélectriques.....	29
I.8. Méthodes de synthèse des poudres.....	31
I.8.1. Synthèse par voie solide.....	31
I.8.2. Synthèse par voie liquide.....	31
I.8.3. Le procédé sol-gel.....	31
I.8.3.a. L'état « sol ».....	32
I.8.3.b. L'état « gel ».....	32
I.8.3.c. La gélification.....	33
I.8.3.d. Mécanisme réactionnel.....	33
I.8.3.e. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	35
I.9. Etude bibliographique du système $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT).....	35
I.9.1. Structure de NBT.....	35
I.9.2. Evolution de la symétrie cristalline.....	37
I.9.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques.....	39
I. 10. L'objectif du travail.....	43
<u>CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE LA POUDRE</u>	44
II. Synthèse et caractérisation de la poudre.....	45
II.1. Introduction.....	45
II.2. Préparation des poudres par voie sol-gel.....	45
II.2.1. Choix des précurseurs.....	45
II.2.2. Techniques d'élaboration du gel.....	46
II.3. Mécanisme réactionnel.....	48
II.3.1. Le rôle de l'alcool.....	48
II.3.2. Le rôle de l'acide acétique.....	48

II.4. Caractérisations structurales des poudres du gel.....	51
II.4.1. Caractérisation par spectroscopie IR à transformé de Fourier.....	51
II.4.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	53
II.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	54
II.4.3.1. Caractérisation par DRX de la poudre NBT.....	54
II.4.3.2. Caractérisation par DRX des poudres du système NBT-BT.....	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. Détermination de la taille des cristallites par DRX.....	59
II.7. Conclusion.....	61

CHAPITRE III : ELABORATION ET CARATERISATION DES CERAMIQUES....62

III. Elaboration et caractérisation des céramiques.....	63
III.1. Introduction.....	63
III.2. Elaboration des céramiques massives.....	63
III.2.1. Mise en forme par pressage.....	63
III.2.2. Le frittage.....	64
III.2.3. La rectification.....	65
III.3. Cycle thermique de frittage.....	65
III.4. La densité des céramiques.....	66
III.5. Détermination de la température de frittage.....	67
III.6. Caractérisation physico-chimique des céramiques.....	68
III.6.1. Caractérisation des céramiques par diffraction des rayons X.....	68
III.6.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	70
III.7. Conclusion.....	72

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION DIELECTRIQUE, FERROELECTRIQUE
ET PIEZOELECTRIQUE DES CERAMIQUES.....**73

IV. Caractérisation diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique des céramiques.....	74
IV.1. Introduction.....	74
IV.2. Polarisation des céramiques.....	74

IV.2.1. Les méthodes de polarisation.....	74
IV.2.1.a. Polarisation par champ électrique continu.....	74
IV.2.1.b. Polarisation par champ électrique alternatif.....	75
IV.2.2. Méthodes de polarisation utilisées.....	75
IV.3. Mesure des constantes diélectriques.....	75
IV.4. Mesure de la constante piézoélectrique (coefficient de charge d_{33}).....	75
IV.5. Etude des propriétés diélectriques.....	76
IV.5.a. L'effet de la fréquence sur la permittivité relative pour la composition NBT-07BT.....	79
IV.6. Etude des propriétés ferroélectriques.....	80
IV.6.a. L'effet de la température sur le cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT à 4kV.....	83
IV.6.b. L'effet du champ électrique appliqué sur le cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT à la température ambiante (25°C).....	84
IV.7. Etude des propriétés piézoélectriques.....	86
IV.8. Conclusion.....	87
CONCLUSION GENERALE.....	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	91
ANNEXE.....	99

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis une cinquantaine d'année, une activité de recherche importante a été dédiée aux pérovskites ABO_3 présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Les qualités de ces céramiques permettent de répondre à des exigences très spécifiques, c'est-à-dire pouvant assurer les fonctions mécanique, thermique, nucléaire, optique, électromagnétique, chimique et biologique. Elles ont fait et font l'objet de nombreuses applications industrielles notamment dans les domaines de haute technologie tels que l'électronique, l'aéronautique, l'automobile, la biotechnologie et les télécommunications.

La majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. Parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence pour ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Toutefois, la mise en place de nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes.

En conséquence, ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter les propriétés adéquates, figurent principalement les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_7Ti_4NbO_{21}$...), le titanate de baryum $BaTiO_3$, les niobates d'alcalins $(Li/Na/K)NbO_3$ et les titanates de bismuth et d'alcalin $(Na/K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

De plus, la maîtrise des méthodes et des conditions de synthèse des composés cristallins et l'élaboration des céramiques correspondantes à forte densité devrait permettre d'obtenir de nouveaux matériaux et/ou d'améliorer les propriétés de ceux qui existent pour des applications particulières. La solution envisagée consiste à utiliser des matériaux diélectriques issus des voies de la chimie douce, dont les poudres répondent aux différentes exigences tels que : poudres fines, pures, homogènes, stoechiométriques et cristallisées.

L'objectif de notre travail est l'élaboration de matériaux céramiques diélectriques exempts de plomb par voie sol-gel et l'étude des caractérisations diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de ces matériaux. Notre choix s'est porté sur l'étude de

matériaux ferroélectriques à structure pérovskite appartenant au système de solutions solides $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ pour les compositions $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07$ et 0.1 .

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur les diélectriques, la piézoélectricité, la ferroélectricité et à une étude bibliographique sur les propriétés du matériau étudié.

Le deuxième chapitre présente le procédé sol-gel, que nous avons utilisé pour l'élaboration des poudres, ainsi que leurs caractérisations.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des céramiques massives et à leurs caractérisations physico-chimiques.

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

CHAPITRE I : GENERALITES

I. Généralités

I.1. Les matériaux diélectriques

I.1.1. Rappels

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

On définit par ailleurs un matériau diélectrique comme une substance dont chaque élément de volume possède, ou est susceptible d'acquérir, sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire. Cette substance peut donc être assimilée à une distribution volumique de dipôles ponctuels.

I.1.2. Les propriétés diélectriques

Les paramètres susceptibles de caractériser les matériaux diélectriques sont :

I.1.2.a. La constante diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative, notée ϵ_r , est une propriété intrinsèque du matériau. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence. La permittivité est liée aux phénomènes de polarisation du diélectrique. La permittivité relative est définie par rapport à celle du vide :

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \text{ avec } \epsilon = (e \times C) / S \quad \text{(I-1)}$$

Où ϵ est la permittivité absolue ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$), $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ est la permittivité absolue du vide, S est la surface des électrodes, e est l'épaisseur du diélectrique et C est la capacité (F).

I.1.2.b. Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques notées $\tan \delta$, traduisent l'énergie dissipée par le matériau diélectrique soumis à une tension alternative. Cette énergie est de la forme $V \cdot I \cdot \cos(\varphi)$ dans cette expression, φ représente le déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I .

Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité est égal à 90° et l'énergie dissipée est donc nulle. Dans les recherches actuelles, la propriété recherchée est une dissipation minimale d'énergie, ce qui revient à chercher des diélectriques avec le plus petit $\tan \delta$ possible.

I.1.2.c. Le coefficient de température

Le coefficient de température (τ_ϵ) présente la variation de la permittivité en fonction de la température. Ceci est donné par la relation suivante :

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \times \frac{\Delta \epsilon}{\Delta T} \quad (\text{I-2})$$

I.1.2.d. La résistivité ou la résistance d'isolement

La résistivité présente le caractère isolant d'un diélectrique sous champ électrique statique. Pour un isolant parfait (exempt de tout défaut), cette grandeur est infinie (elle rend compte d'imperfection des matériaux diélectriques qui présente une certaine conductivité ionique et électronique). La résistivité dépend de la température (qui contribue à augmenter la mobilité et la concentration des porteurs de charges), de la tension appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension du matériau.

La résistivité électrique (ρ) est déduite directement de la valeur de la résistance R par la relation :

$$R = \rho \times \frac{e}{S} \quad (\text{I-3})$$

Où e représente l'épaisseur du diélectrique et S la surface des électrodes.

I.1.3. Polarisation

La matière est constituée de charges positives (les noyaux) et négatives (les électrons). Dans la grande majorité des cas, la matière est neutre : à l'échelle atomique et moléculaire, les barycentres des charges positives et négatives coïncident et la matière est relativement inerte du point de vue électrique. L'application d'un champ électrique extérieur modifie la distribution des charges électroniques et ioniques, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus et se séparent de quelques dixièmes d'angström: la matière peut alors être décrite comme une assemblée de dipôles électriques.

Le champ électrique a pour effet :

- De séparer les charges positives et les charges négatives, c'est-à-dire de créer des dipôles électriques appelés dipôles induits ;
- D'orienter les dipôles électriques existants dans les matériaux à molécules polaires : c'est l'orientation des dipôles permanents.

Le diélectrique est caractérisé par le vecteur polarisation diélectrique \vec{P} qui est le moment dipolaires par unité de volume.

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dv} \quad (\text{I-4})$$

I.1.4. Mécanismes de polarisation

Les mécanismes de polarisation se différencient essentiellement par leurs inerties. En effet, les électrons de masse très faible devant celle des ions peuvent suivre l'excitation due au champ électrique appliqué jusqu'à des fréquences très élevées telles que celles de la lumière visible. Par contre, pour les ions, l'inertie du processus d'excitation est beaucoup plus forte ; ce processus devient alors inopérant à haute fréquence.

On distingue quatre (4) types de mécanismes de polarisation qui sont représentés sur la **figure I.1**.

I.1.4.a. Polarisation électronique

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

Les électrons ont une faible inertie (masse) et réagissent très bien à des champs oscillants. Le mécanisme de polarisation électronique reste actif jusqu'à de très hautes fréquences, 10^{16} à 10^{17} Hertz.

I.1.4.b. Polarisation ionique

Soit un solide ionique formé des ions A^+ et B^- : les ions A^+ et B^- sont placés sur deux sous réseaux. En l'absence de champ électrique appliqué, les barycentres des charges positives et négatives coïncident dans chaque maille et le moment dipolaire électrique est nul. Si un champ électrique \vec{E} est appliqué, les ions A^+ et B^- se déplacent et un dipôle électrique apparaît dans chaque maille élémentaire.

I.1.4.c. Polarisation d'orientation ou dipolaire

Elle est spécifique aux matériaux diélectriques polaires, les dipôles permanents s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué. En l'absence de champ, les dipôles permanents sont orientés de façon désordonnée et la polarisation globale du matériau est pratiquement nulle.

I.1.4.d. Polarisation d'interface

Elle est due aux différents défauts, où il peut y avoir accumulation de charges électriques (lacunes, centres d'impuretés, dislocations, interface de matériaux hétérogènes). Cette polarisation est caractérisée par un temps d'établissement long : il peut atteindre plusieurs minutes.

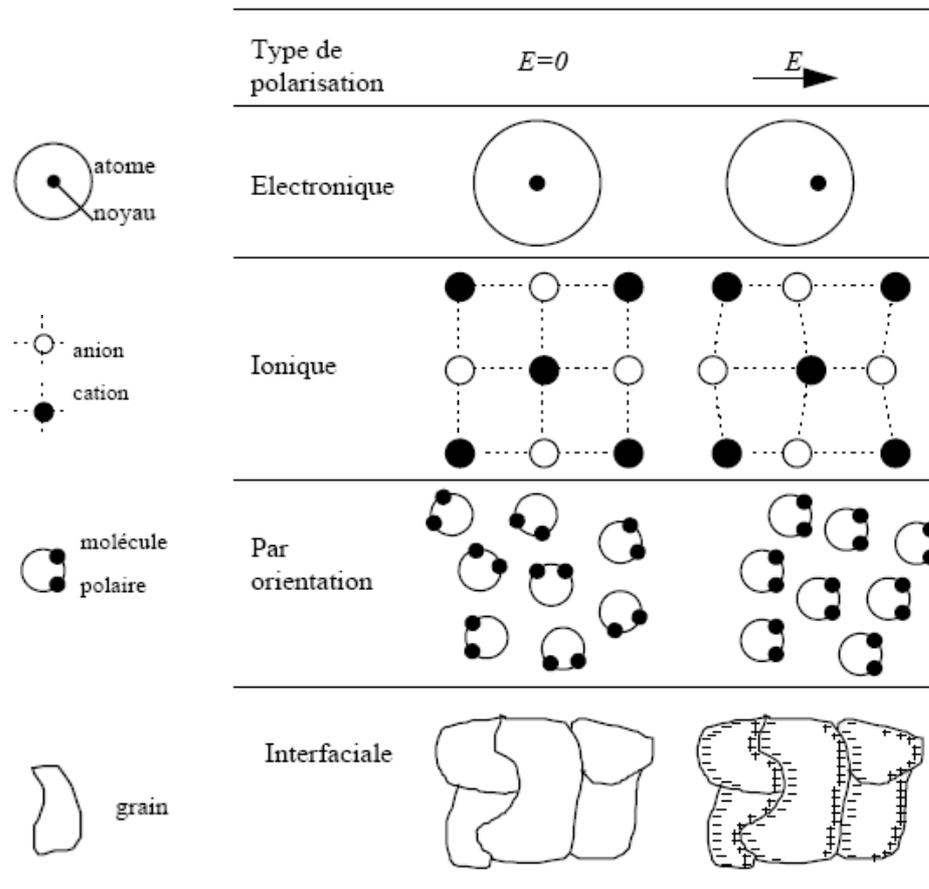


Figure I.1 : Schéma représentatif des différents types de polarisation dans un matériau diélectrique

I.2. Définition de la piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement [1].

Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet appelé «effet piézoélectrique direct », est réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique c'est l'effet piézoélectrique inverse [2].

Ce sont les frères Pierre et Jacques Curie qui ont expliqué l'effet direct en 1880 [3]. L'existence de l'effet inverse a été suggérée par Lippmann l'année suivante et confirmée expérimentalement par les frères Curie.

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants. Ils sont schématisés sur la **figure I.2**.

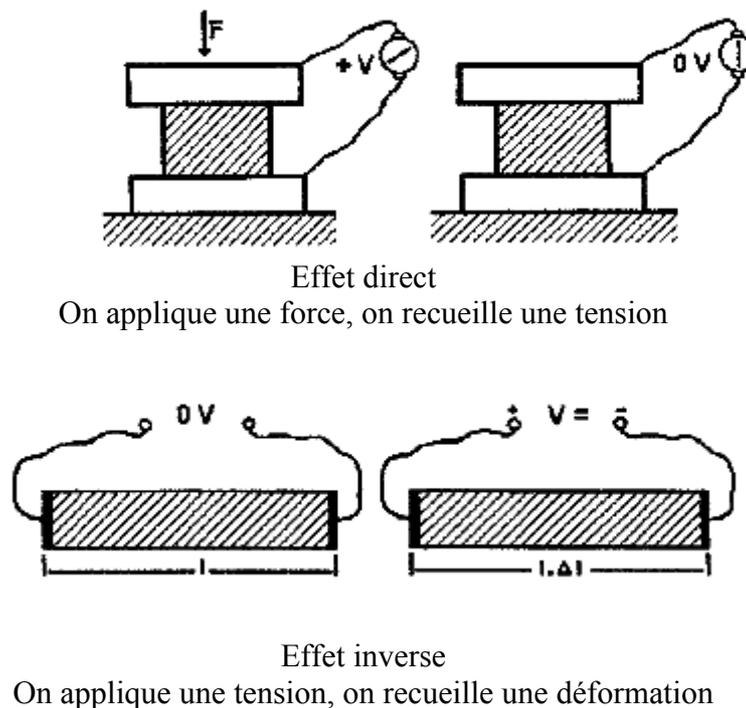


Figure I.2 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité [2].

I.3. Les matériaux piézoélectriques

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille [2]. Pour qu'un matériau soit piézoélectrique, sa structure cristalline doit être nécessairement non centro-symétrique (absence de centre de symétrie).

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du barycentre des charges positives et de celui des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe.

I.4. Les matériaux ferroélectriques

I.4.1. Définition de la ferroélectricité

La ferroélectricité est l'aptitude de certains cristaux polaires à posséder une polarisation spontanée, inversable sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment fort [4].

I.4.2. Symétrie cristalline

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). La **figure I.3** résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des cristaux.

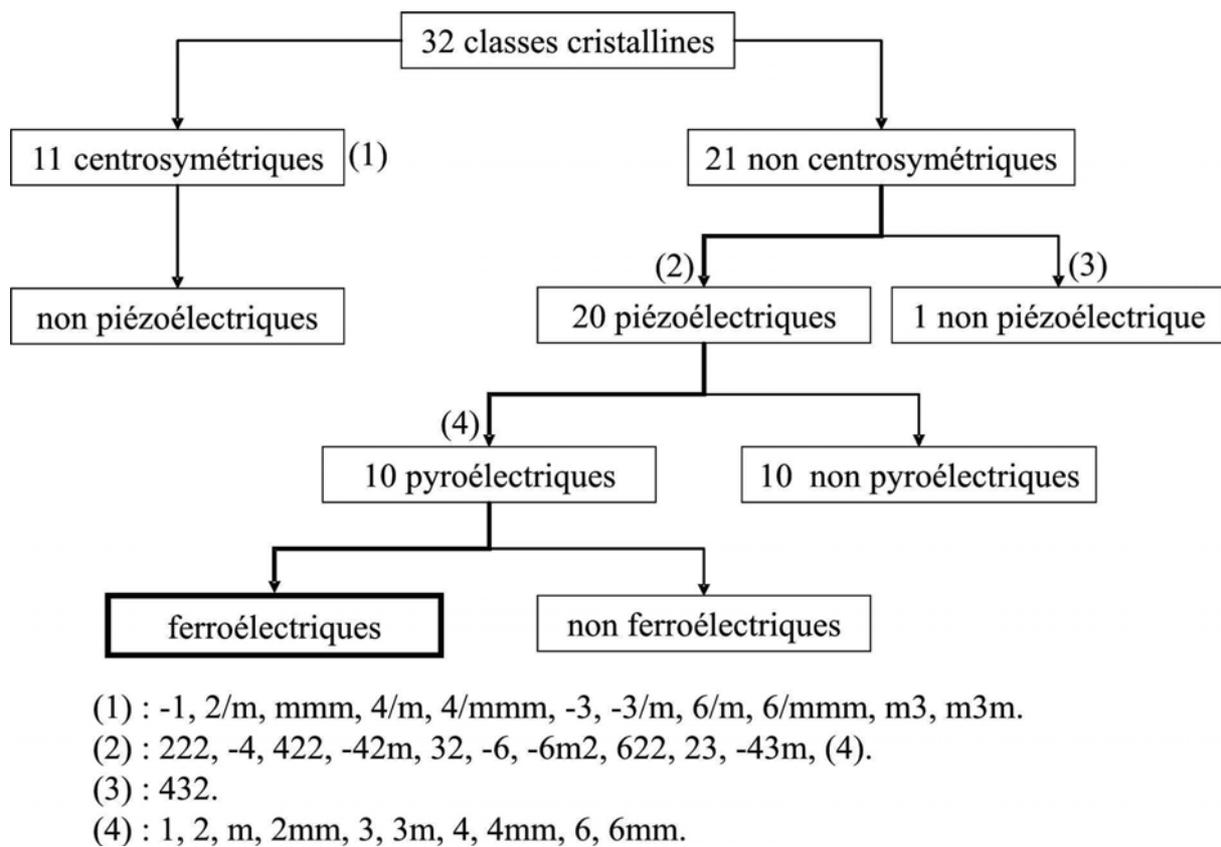


Figure I.3 : Classes cristallines et propriétés électriques [4].

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 sont centro-symétriques c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre de symétrie : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation. Les 21 groupes restants ne possèdent pas de centre de symétrie (non centrosymétrie), tous les cristaux appartenant à ces groupes présentent la caractéristique de la piézoélectricité sauf ceux du groupe 432.

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

Enfin les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, peut changer de direction dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique externe.

I.4.3. Polarisation des matériaux ferroélectriques

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallins. Mais il est possible d'obtenir ces céramiques sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs extrêmement fragiles.

Les céramiques polycristallins ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels 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 domaines ». Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [2, 5].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après 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 de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71° , 90° et 109° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines.

La **figure I.4** représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

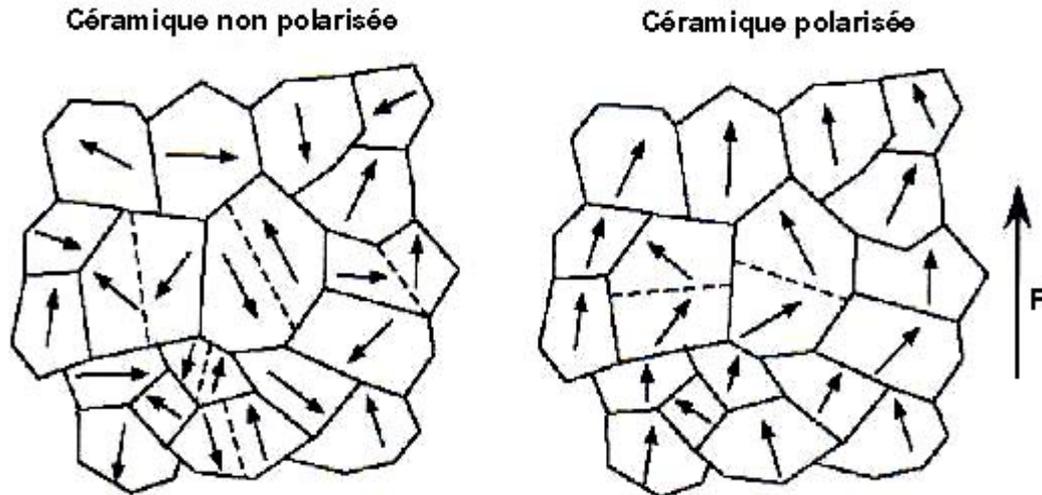


Figure I.4 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique [2].

I.4.4. Cycle d'hystérésis

Le matériau ferroélectrique polarisé sous champ électrique possède un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis, comme la montre la **figure I.5** qui représente la courbe de polarisation en fonction du champ électrique $P = f(E)$.

Le champ coercitif noté E_c est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. La polarisation rémanente P_r correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à $\pm P_s$.

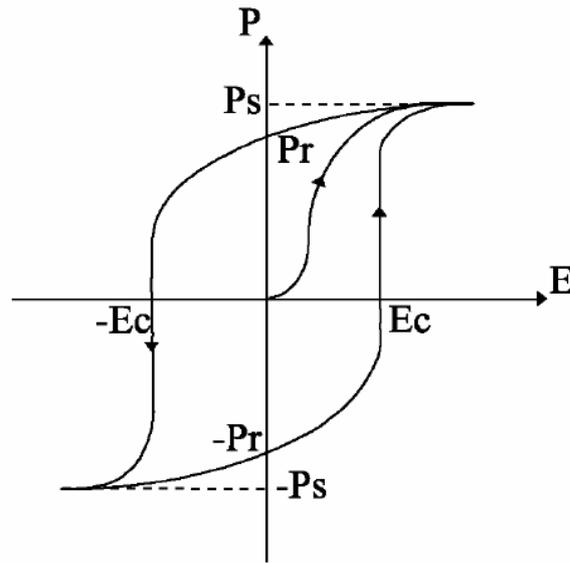


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique.

- Antiferroélectricité

Il existe également des cristaux antiferroélectriques. Ce sont des cristaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont anti-parallèles 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 antiferroélectrique – ferroélectrique qui correspond à une orientation parallèle des dipôles.

Les composés antiferroélectriques ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique qui leur est appliqué. Leur polarisation s'annule après la suppression du champ, contrairement aux ferroélectriques. La **figure I.6** représente la courbe $P = f(E)$. Cette courbe a la forme d'une double boucle, caractéristique des matériaux antiferroélectriques [4].

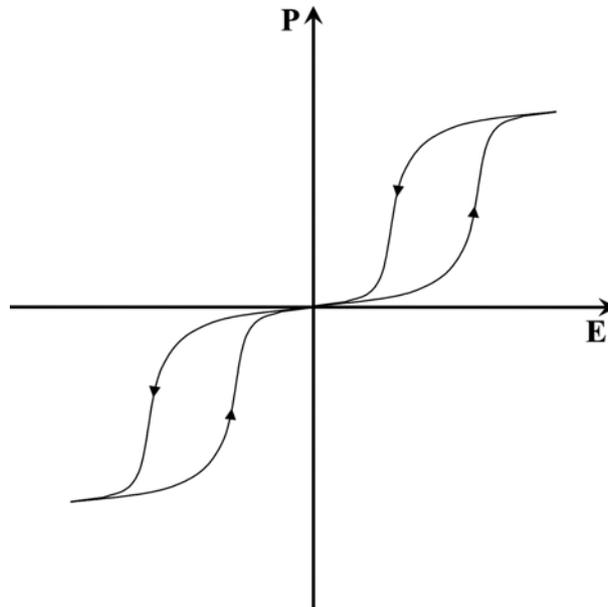


Figure I.6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique.

I.4.5. Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne E_i de direction opposée à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

I.4.6. Transition de phase et température de Curie

I.4.6.a. Transition de phase

Les ferroélectriques possèdent, en général, une haute permittivité diélectrique qui varie beaucoup sous l'influence d'agents extérieurs comme le champ électrique, la température ou les contraintes mécaniques.

Si on chauffe le matériau électrique au-delà d'une certaine température dite température de Curie, la polarisation spontanée disparaît : le matériau non polaire est alors dans l'état paraélectrique. La transition entre les phases ferroélectrique et paraélectrique se manifeste par un pic très accentué de la constante diélectrique et s'accompagne le plus souvent d'une

modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique et d'un changement dans la structure cristalline. La phase paraélectrique a toujours une symétrie cristallographique plus grande que celle de la phase ferroélectrique.

I.4.6.b. Température de Curie

La polarisation rémanente d'une céramique piézoélectrique décroît avec l'augmentation de la température et s'annule au-dessus de la température de Curie T_c .

La température de Curie T_c est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît, c'est-à-dire passage de l'état ferroélectrique (polaire) à l'état paraélectrique (non polaire).

Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de la température, plus on se rapproche de la phase paraélectrique plus la polarisation spontanée est petite [2, 6-8].

La **figure I.7** donne l'évolution de la polarisation en fonction du champ et de la température.

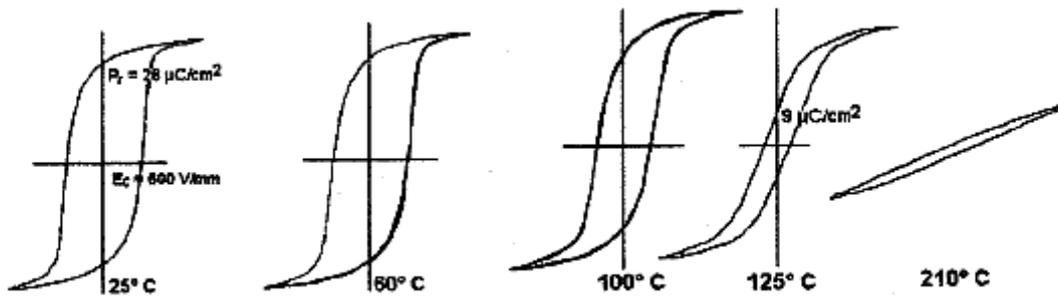


Figure I.7 : Evolution des cycles d'hystérésis $P = (E)$ avec la température [8].

La permittivité diélectrique relative ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) atteint une valeur maximale à la température de Curie. Au-delà de cette température, le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et la permittivité relative suit la loi de Curie-Weiss [7] :

$$\epsilon_r = C/(T-T_0) \quad (I-5)$$

- avec :
- C : Constante de Curie
 - T_0 : Température de Curie Weiss (K)
 - T : Température absolue (K)

I.4.6.c. Type et ordre de la transition ferroélectrique – parraélectrique

La polarisation spontanée apparaît naturellement comme le paramètre d'ordre décrivant la transition de phase. L'apparition de la polarisation 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 une transition displacive, comme pour le titanate de baryum (**figure I.8**). La polarisation peut également être induite par une mise en ordre des dipôles électriques existants : il s'agit alors d'une transition ordre-désordre (**figure I.9**), rencontrée par exemple dans KH_2PO_4 .

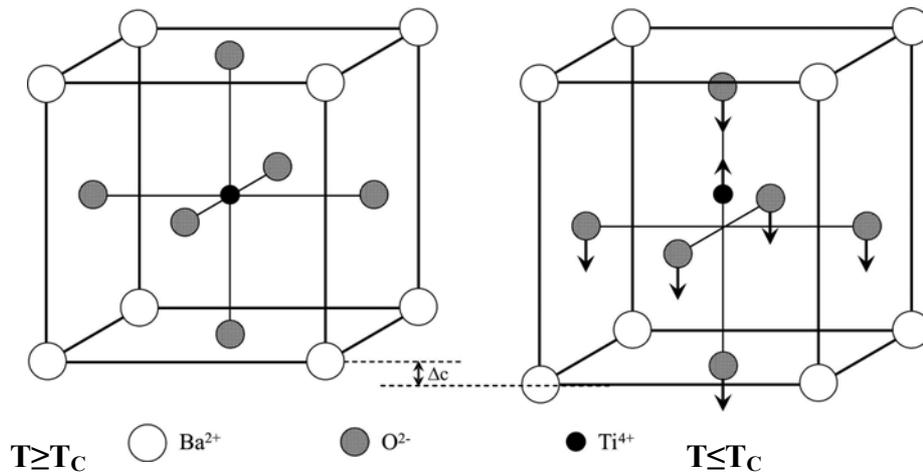


Figure I.8 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite. [4].

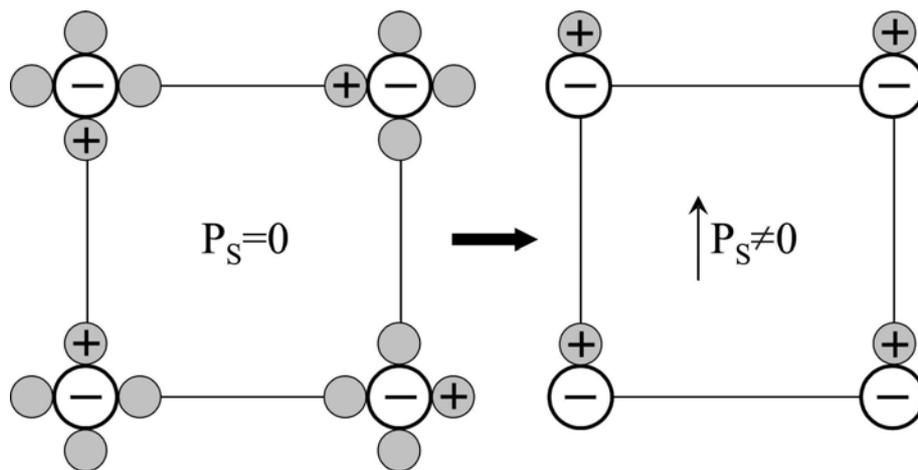


Figure I.9 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A

$T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site [4].

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

- Dans une transition de 1^{er} ordre, les dérivés premières de l'énergie libre de Gibbs G présentent des discontinuités à la température de transition. Des grandeurs telles que la polarisation spontanée P_s , le volume V et l'entropie S varient de façon discontinue lors de la transition.

- Dans une transition de 2^{ème} ordre, ce sont les dérivés secondes de G qui sont discontinues. P_s , V et S varient de façon continue à la transition.

I.4.7. Les ferroélectriques relaxeurs

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la constante diélectrique ϵ_r se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente. Cette température ne correspond plus à la température de curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) devient plus approprié.

Cet effet n'apparaît que dans les pérovskites complexes pour lesquelles les sites A et/ou B sont occupés par au moins deux cations de valence différentes.

I.5. Propriétés piézoélectriques des matériaux ferroélectriques

I.5.1. Equations piézoélectriques

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet thermique 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). Selon le choix de ces variables indépendantes (imposées par les conditions aux limites de la sollicitation extérieure sur l'échantillon étudié), les équations se présentent sous la forme d'un système linéaire de 8 équations tensorielles (**tableau I.1**) [1] :

Tableau I.1 : Les équations piézoélectriques

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

$[\]^t$ est la transposée de la matrice $[\]$.

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

T (N/m ²)	Contrainte mécanique
S (m/m)	Déformation relative
E (V/m)	Champ électrique
D (C/m ²)	Déplacement électrique ou induction
s (m ² /N)	Compliance ou susceptibilité élastique
c (N/m ²)	Raideur ou constante élastique
ε (F/m)	Permittivité électrique
β (m/F)	Constante d'imperméabilité diélectrique
d (C/N ou m/V)	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul.
e (C/m ² ou N/V.m)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul.
g (V.m/N ou m ² /C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nul.
h (V/m ou N/C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante nul.

En raison de la dépendance directionnelle des propriétés du matériau (anisotrope), les paramètres des équations constitutives de la piézoélectricité doivent être représentés par des tenseurs.

I.5.2. Coefficients piézoélectriques

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. A partir des équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques [9].

$$\begin{aligned}
 d_{mi} &= \epsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E \\
 g_{mi} &= \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mj} s_{ji}^D \\
 e_{mi} &= \epsilon_{nm}^S h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E \\
 h_{mi} &= \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D
 \end{aligned}
 \quad \text{avec } m, n = 1 \text{ à } 3 \text{ et } i, j = 1 \text{ à } 6 \quad \text{(I-6)}$$

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

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

Comme l'indique la **figure I.10**, les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux directions normales aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5, 6 aux directions tangentielles à ces mêmes plans.

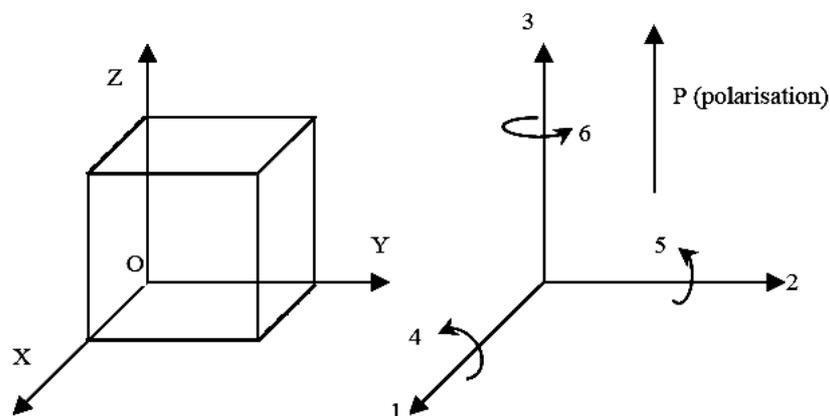


Figure I.10 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique.

I.5.3. Quantification du couplage électromécanique

A 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 \vec{P} . les principaux modes sont illustrés dans la **figure I.11**.

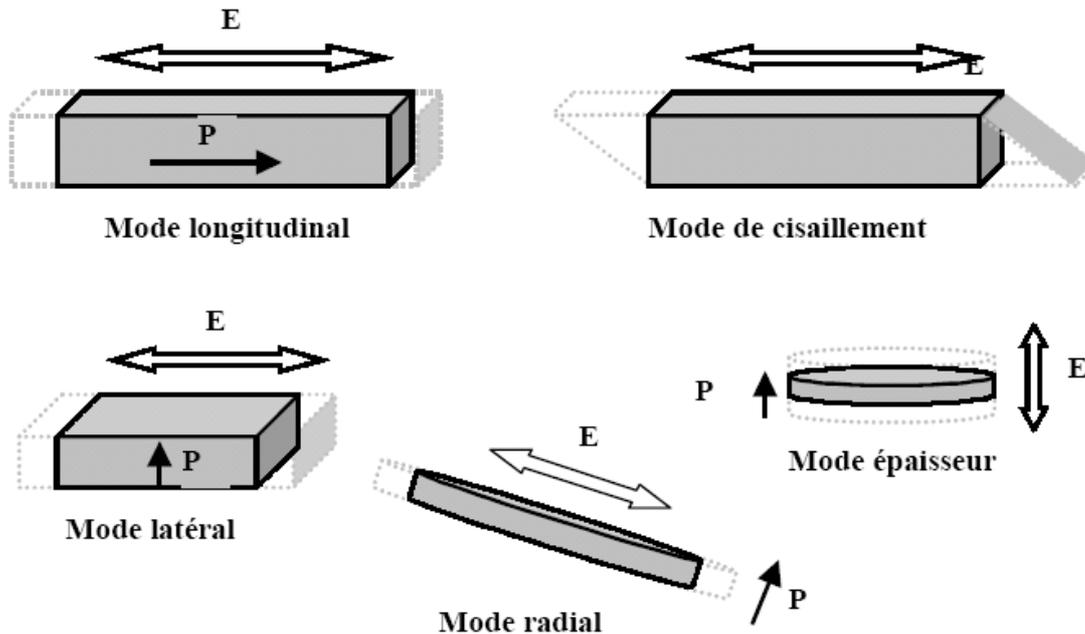


Figure I.11 : Modes de vibrations fondamentaux d'une céramique piézoélectrique

- Coefficient de couplage électromécanique

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique (ou inversement). Il est caractérisé par un coefficient de couplage [10].

La définition du coefficient de couplage en accord avec les normes I.R.E [9, 11, 12] est donnée par :

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

avec : U_E : l'énergie élastique

U_D : énergie diélectrique

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

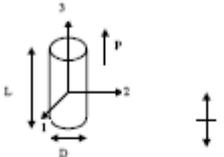
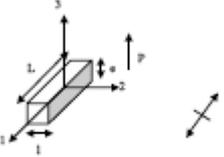
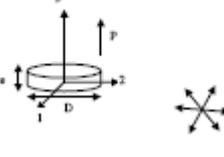
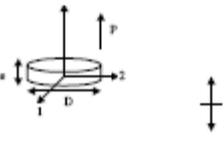
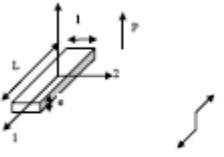
Ce coefficient de couplage est obtenu à partir d'une étude thermique du système, considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques.

Ainsi, on peut quantitativement écrire :

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

L'expression du coefficient de couplage dépend de la forme de la céramique et de son mode de vibration. Le **tableau I.2** regroupe les principaux coefficients de couplage, selon la forme et le mode de vibration.

Tableau I.2 : Forme d'échantillon 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} ϵ_{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} ϵ_{33}^T	σ_p^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}^T ϵ_{11}^T ϵ_{11}^S	C_{55}^D C_{55}^E S_{55}^D S_{55}^E Q_{15}

- Coefficient de surtension mécanique

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

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

I.6. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite

De nombreux matériaux ferroélectriques adoptent la structure pérovskite. Le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu est le titanate de baryum (BaTiO_3). Sa très grande permittivité a été mise en évidence en 1941 par Thurnauer [13] et il a été reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono-titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 [14] constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

I.6.1. Description de la structure pérovskite

La formule générale d'une pérovskite est ABO_3 . Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique est représenté par une maille cubique. Les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille est occupé par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B. La **figure I.12** est une représentation de la maille pérovskite cubique de BaTiO_3 .

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel BO_6 (**figure I.13 [15]**).

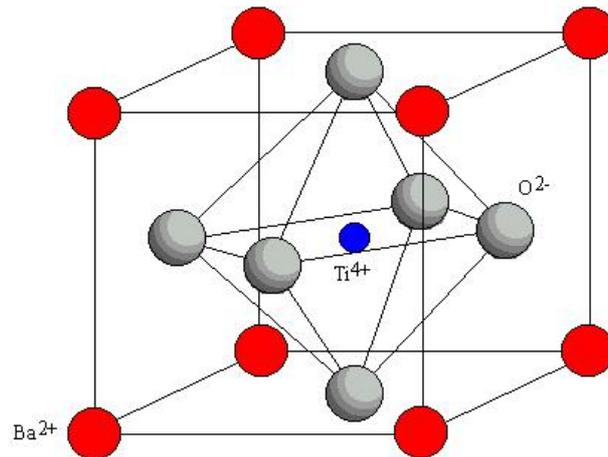


Figure I.12 : Structure pérovskite cubique de BaTiO_3 .

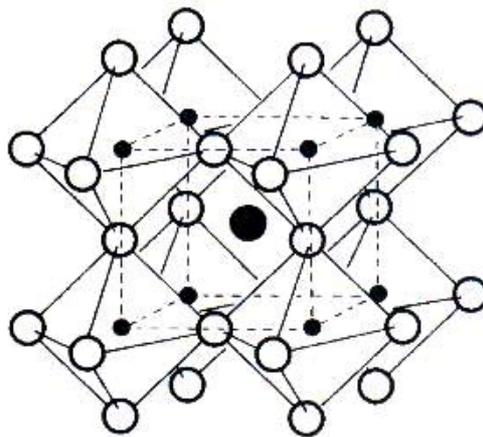


Figure I.13 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

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

Structures pérovskites simples :

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atomes : PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 ,...

Structures pérovskites complexes :

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$...

I.6.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres. Le premier est le facteur de tolérance t défini par Goldschmit [16]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)} \quad (\text{I-10})$$

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O.

Le facteur de tolérance t quantifie globalement la compacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. Les substitutions par des atomes de tailles différentes sur les sites A et B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille. Elles impliquent des modifications profondes des propriétés diélectriques et piézoélectriques [17, 18]. Ces distorsions peuvent être expliquées par le facteur de tolérance t .

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

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

Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

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

Le deuxième critère de stabilité de la pérovskite est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [19] à partir de la différence d'électronégativité :

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

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

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ [20].

I.6.3. Relation entre propriétés physiques et structurales des oxydes de type pérovskite

Les phases de type pérovskite parfaite de symétrie $Pm3m$ sont non polaires. Les phases polaires appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique. Ceci est dû à une très faible variation des paramètres cristallins de la phase cubique. Ces déformations correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygènes avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin (figure I.14), c'est-à-dire suivant :

- les trois (3) axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique,
- les six (6) axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique,
- les quatre (4) axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique.

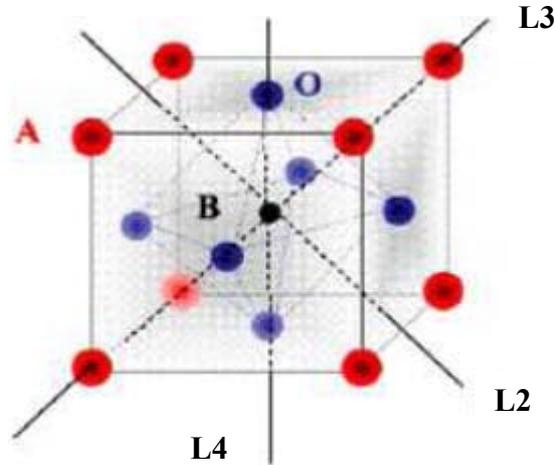


Figure I.14 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomique, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubooctaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A.

De légères modifications structurales d'une pérovskite peuvent donner lieu à divers changements de ses propriétés physiques, par exemple, en fonction de la température ou une substitution des cations du site A ou B, ou encore une contrainte appliquée au cristal. Généralement, les déplacements des cations A et B par rapport à leurs positions initiales sont associés à des transformations de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique. Les modifications structurales de la pérovskite peuvent sensiblement changer ses propriétés.

I.6.3.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 [21] ou en augmentant la température [2].

La déformation de la maille se fait suivant divers axes :

- Pour la phase quadratique, la déformation suivant l'axe C [001] de la maille cubique originale, induit une polarisation spontanée dans la même direction. Comme il existe six axes [001] équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être suivant les six directions, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les six faces.

- Pour la phase rhomboédrique, les distorsions suivant les axes x, y, z de la maille pérovskite originale, induisent une polarisation spontanée suivant les diagonales joignant deux sommets opposés (direction (111)). Il existe huit directions possibles de polarisation spontanée dans cette phase, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les grandes diagonales [17, 18, 21].

Les angles formés entre les domaines ferroélectriques sont de :

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

Les distorsions de la maille et les directions de polarisation sont illustrées par la **figure I.15** [17, 18].

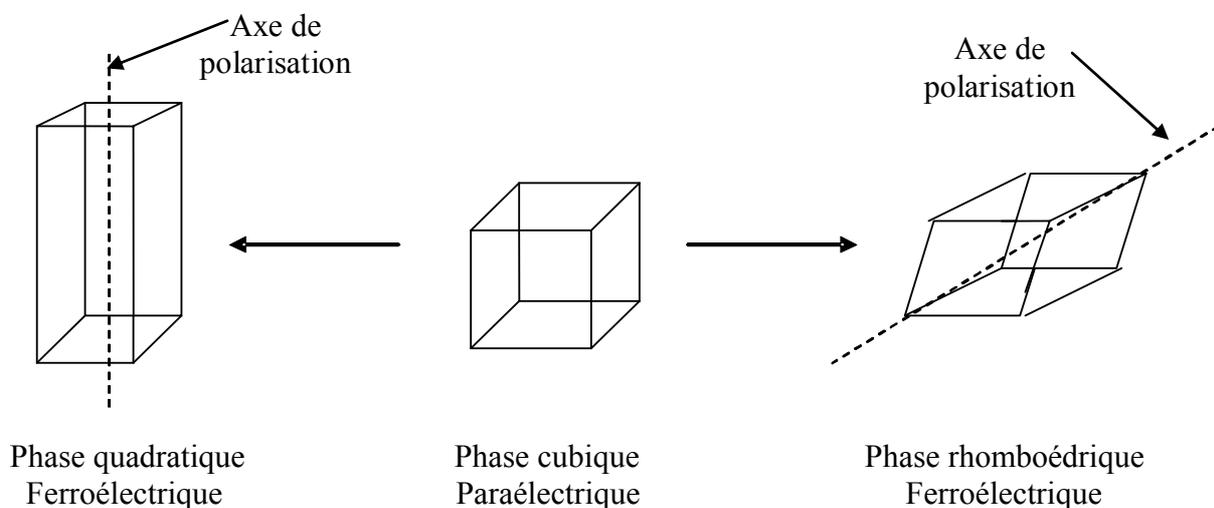


Figure I.15 : Déformations possibles de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques.

La phase quadratique résulte d'un déplacement des atomes de types B selon la direction [001] qui devient l'axe polaire. La phase rhomboédrique est obtenue par un déplacement des différents atomes de type B 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 [21]. Cette phase non centrosymétrique est ferroélectrique, dans une large gamme de température.

I.6.3.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 obtenu pour le rapport $Zr/Ti = 52/48$ [2].

En pratique, on n'utilise jamais PZT pur, il est généralement modifié par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer en site A de la pérovskite ou un couple de cation en site B. Selon la nature de ces cations, ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides obtenues. Ces substituants sont appelés dopants et sont convenablement choisis selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué).

Suivant leur rayon atomique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [1, 22] :

a) Les dopants isovalents

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

b) Les dopants accepteurs

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

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

et une diminution :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,

- de la taille des grains de la céramique.

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

c) Les dopants donneurs

Ce sont les dopants qui ont une valence supérieure à celle de l'ion substitué, comme La^{3+} en site A ou 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 et ils entraînent des effets opposés à ceux induits par les dopants accepteurs.

Enfin, il est aussi possible de doper une céramique avec plusieurs substituants donneurs et/ou accepteurs. L'influence globale du dosage sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration et de la valence de chaque substituant.

I.7. Classification et applications des matériaux piézoélectriques

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

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

Tableau I.3 : Applications des matériaux piézoélectriques [2]

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse	Applications basées sur les deux effets
Microphone	Haut-parleur	Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie)
Hydrophone	Buzzer	
Capteur de choc	Transducteur sonar	Détecteur de proximité ou de présence
Accéléromètres	Nébuliseur	Mesure de distance ou de débits
Bouton poussoir	Nettoyage par ultrasons	
Allumage	Moteurs ultrasonores	Gyroscope
Capteur de pression ou de contraintes	Relais	Filtre fréquentiels (ondes volumiques SAW)
	Micropositionnement	
	Ajustement laser	Lignes à retard
	Imprimante à jet d'encre	Transformateur piézoélectrique
	Dispositifs acousto-optiques	
	Pompe piézoélectrique	
	Bistouri piézoélectrique	

Depuis de nombreuses années, les applications industrielles de la piézoélectricité sont réalisées au travers de matériaux ferroélectriques. La plupart des matériaux ferroélectriques sont élaborés et utilisés industriellement sous la forme de céramiques massives, polymères composites ou encore de couches minces à une échelle moindre. Il est en effet très difficile de synthétiser des monocristaux ferroélectriques contrairement aux céramiques polycristallines qui, de surcroît, offrent une large variété de compositions facilement réalisables et permettent donc d'obtenir une gamme importante de propriétés.

Enfin, les céramiques présentent l'avantage de s'usiner facilement, par conséquent il est possible d'obtenir des formes géométriques particulières destinées à des applications spécifiques.

I.8. Méthodes de synthèse des poudres

L'utilisation des poudres ultrafines dans de nombreux domaines d'application ont poussé les chercheurs à développer de nombreuses méthodes de synthèse que l'on peut classer en trois catégories : synthèse mécanique, synthèse physique et synthèse chimique.

En ce qui concerne la synthèse par voie chimique, il existe différentes techniques de préparation des poudres qui peuvent être séparées en deux catégories selon que la synthèse s'effectue par voie solide ou par voie liquide.

I.8.1. 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 à l'aide d'un broyeur. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé sont [23] :

- La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.
- Les températures de frittage et celle de calcination sont plus élevées que celle de la méthode par voie liquide.

I.8.2. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention des poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite.

Il existe plusieurs procédés de synthèse par voie liquide, nous présentons le procédé sol-gel que nous avons utilisé pour synthétiser les matériaux étudiés dans ce mémoire.

I.8.3. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de la synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène, généralement amorphe [24].

I.8.3.a. L'état « sol »

Le sol est défini comme étant une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide [25]. Afin que les particules solides plus denses restent dispersées dans le liquide, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [26].

Les particules colloïdales sont décrites comme étant des particules solides ayant un diamètre compris entre 10 et 100 Å contenant chacune de 10^3 à 10^9 atomes.

I.8.3.b. L'état « gel »

Le gel est un réseau amorphe, rigide interconnecté contenant des pores submicroniques [25, 27].

Il existe deux types de gel :

- 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 formules générales $M(OR)_n$ où M est l'élément métallique et R est le groupement alkyl. Ce procédé met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques [28, 29].

Suivant leur mode de préparation et séchage, les gels prennent différents noms :

- Xérogel : gel obtenu par évaporation du solvant par un traitement thermique à pression atmosphérique ; il est nommé aussi hydrogel.
- Alcoolgel : lorsque le liquide contenu dans les pores est un alcool.
- Aérogel : gel dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans un autoctave.

Les deux voie, suivies pour arriver aux gels sont données dans la **figure I.16**.

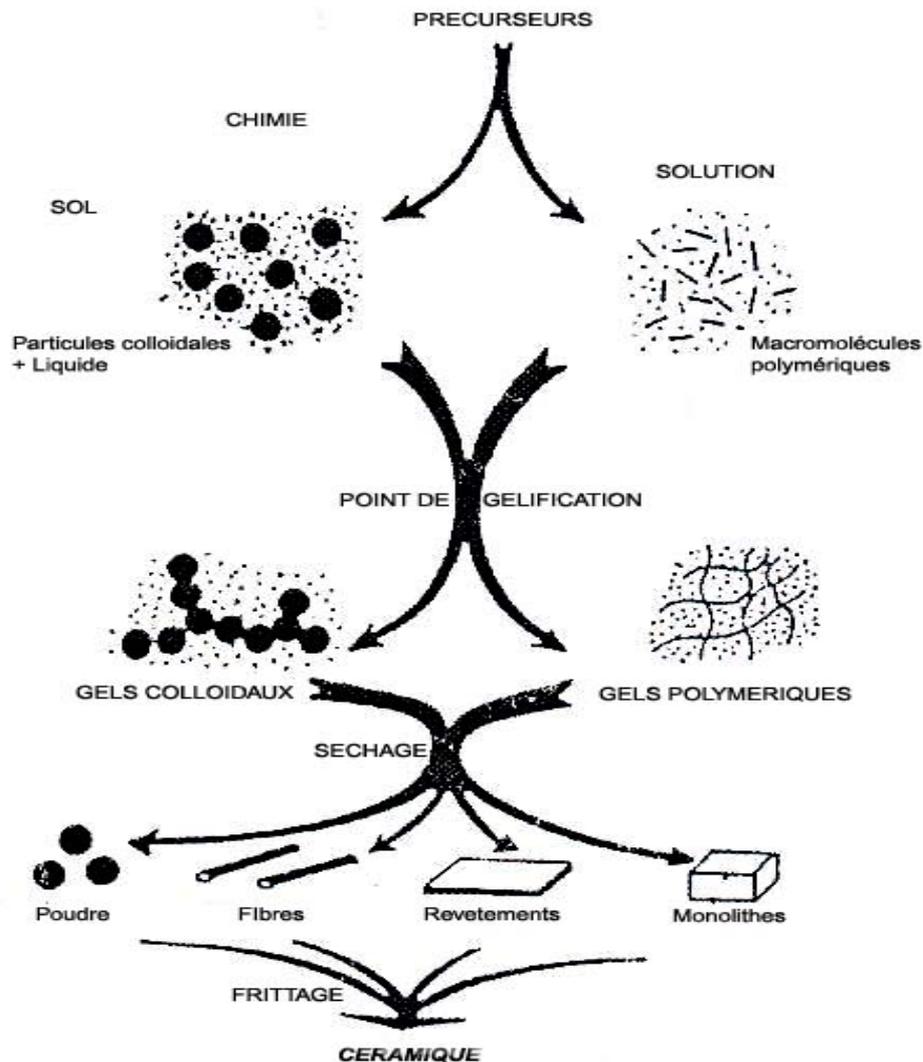


Figure I.16 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel [30].

I.8.3.c. La gélification

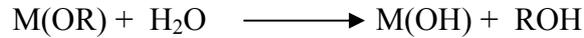
La gélification est la transformation du sol en un gel colloïdal (ou polymérique) en passant par le point de gélification [31]. A ce point, le mouvement des particules est empêché par les interactions du champ électrique et le système se fige [32]. Pratiquement, ce point correspond à une transformation brutale d'un sol visqueux en un solide : le gel.

I.8.3.d. Mécanisme réactionnel

Le procédé sol-gel met en jeu des réactions de polymérisation inorganiques. Un réseau macromoléculaire d'oxyde peut être obtenu via l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires. On prendra comme exemple des alkoxydes qui sont les précurseurs les plus souvent utilisés :

a) L'hydrolyse :

L'hydrolyse de l'alkoxyde est réalisable en présence de l'eau ou un mélange eau/alcool, entraînant ainsi la formation d'un groupement hydroxo M-OH.



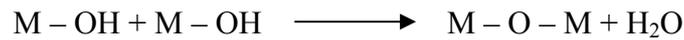
b) Condensation:

Elle donne lieu à trois mécanismes compétitifs :

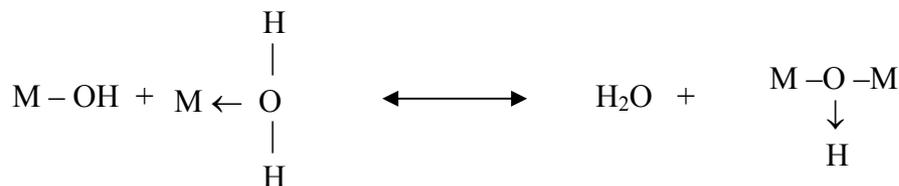
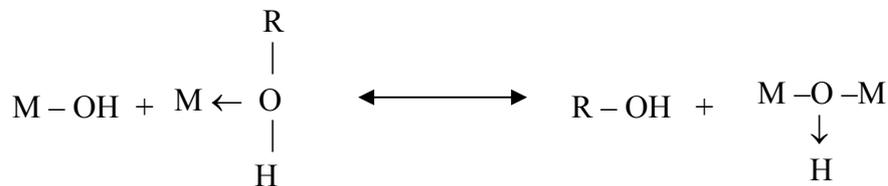
- **Alcoxolation** : formation d'un groupe oxo pontant avec l'élimination d'une molécule d'alcool.



- **Oxolation** : formation de ponts d'oxygène et élimination d'une molécule d'eau (H₂O).



- **Olation** : formation de ponts hydroxo. Elimination soit d'une molécule de solvant (alcool R-OH) ou de l'eau (H₂O).



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de la contribution de chaque réaction. Elles interviennent simultanément et leurs cinétiques sont influencées par de nombreux facteurs, notamment la nature du précurseur, solvant, concentration en alcoolat et quantité d'eau utilisée.

I.8.3.e. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel possède de nombreux avantages [33- 35] :

- 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.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

Malgré ces avantages, le procédé sol-gel a des inconvénients :

- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.
- La durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours.
- Un retrait du gel important lors du séchage.
- Coût des précurseurs très élevé.

I.9. Etude bibliographique du système $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)

I.9.1. Structure de NBT

Le composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenskii [36]. Il est alors décrit comme une structure pérovskite dans la quelle, le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B. la maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique R3m [37], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur monocristal [38] a permis de préciser que le groupe d'espace était R3c. Une étude plus récente réalisée également par diffraction des neutrons confirme ce résultat [39]. Les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante, ont été établis comme suit : $a_H = 5.4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13.5048 \text{ \AA}$.

La **figure I.17** présente cette structure vue selon l'axe $[001]_H$ et selon l'axe perpendiculaire $[210]_H$.

Partant de la structure prototype cubique, le facteur de Goldsmidt 't' de NBT, calculé à partir des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt [40], est légèrement inférieur à 1 (t

= 0.99). En conséquence, une légère distorsion est attendue par rapport à la pérovskite prototype. Deux différences sont en fait observées :

- Les octaèdres d'oxygène présentent des rotations correspondant au système de tilts $a^-a^-a^-$ dans la notation de Glazer [41]. Ces trois rotations autour des trois axes principaux de la pérovskite sont équivalents et correspondent par conséquent à une seule rotation autour de l'axe $[111]_p$ de la structure prototype (grande diagonale du cube) (figure I.17a). Du fait de la rotation, la maille cristalline de NBT est doublée suivant l'axe $[111]_p$ équivalent à l'axe 'c' dans la maille hexagonale (figure. I.17b).

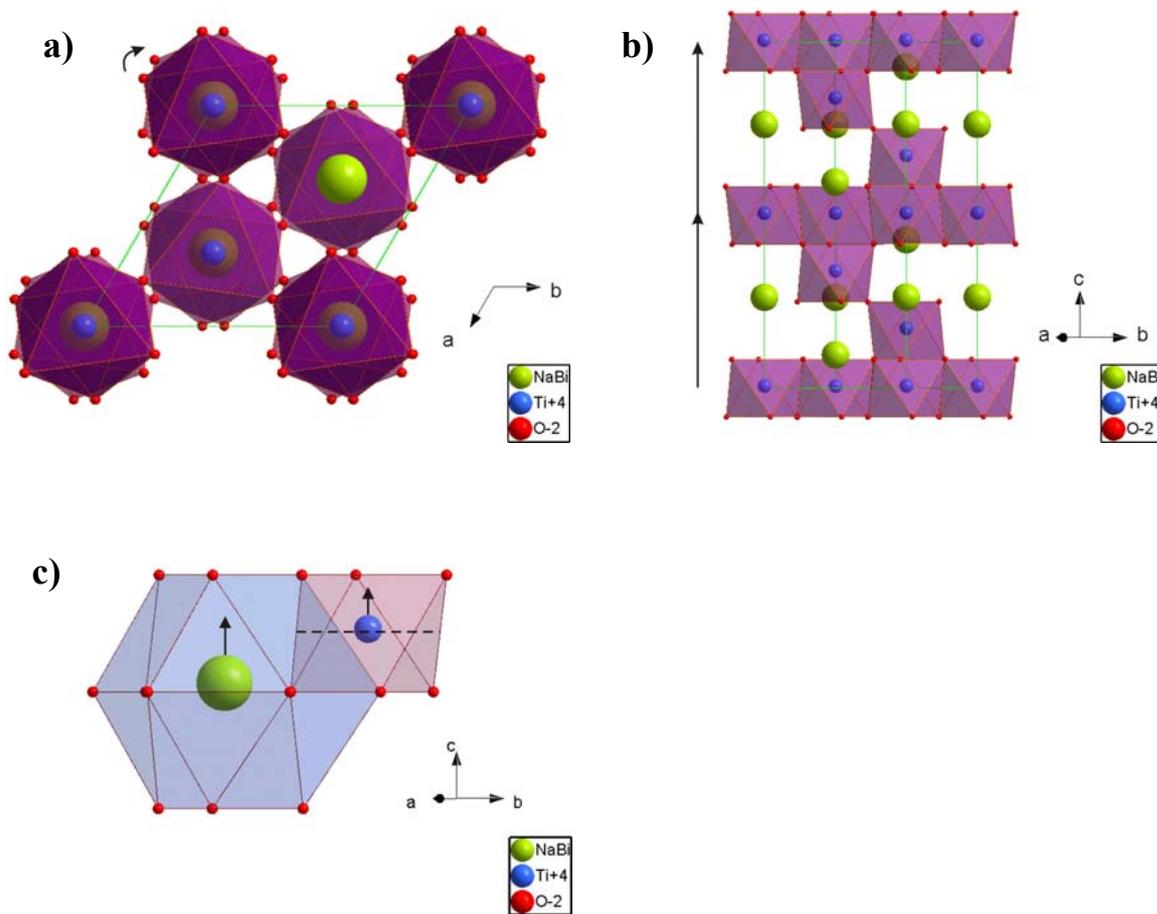


Figure I.17 : Représentation de la structure de NBT [4].

- a) Vue suivant $[001]_H$ (axe d'ordre 3). La rotation des octaèdres est symbolisée par la flèche.
- b) Vue suivant $[210]_H$ (perpendiculairement à l'axe d'ordres 3). Le doublement de la maille suivant l'axe ' c_H ' est visualisé par les flèches.
- c) Représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet). Les cations A et B sont déplacés hors du centre de leur cavité suivant ' c_H '.

- Les cations A (Na^+ , Bi^{3+}), tout comme les cations B (Ti^{4+}), ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont tout deux déplacés selon la direction de l'axe d'ordre 3 ($[111]_p$ dans la maille pseudo-cubique) (**figure I.17c**). Ce déplacement confère à la structure de NBT un caractère polaire et les propriétés qui en découlent.

Cependant, pour des raisons de représentation et pour certaines commodités de calculs, une maille hexagonale multiple est généralement utilisée pour décrire la maille rhomboédrique. Les relations entre la maille hexagonale et la maille pseudo-cubique sont reportées sur la **figure I.18** ($u_H = -a_H - b_H$). Afin de pouvoir appréhender simplement la déformation structurale de NBT par rapport à la maille prototype, il est utile de connaître le paramètre angulaire α_p de la maille pseudo-cubique rhomboédrique ($\alpha_p = 90^\circ$ pour une maille sans distorsion).

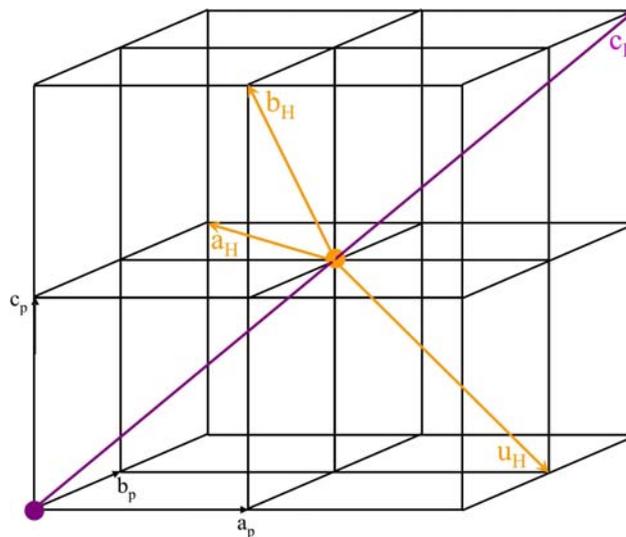


Figure I.18 : Représentation des axes de la maille hexagonale de NBT [4].

I.9.2. Evolution de la symétrie cristalline

Les travaux portant sur l'étude en température de NBT [37-39, 42-46] 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.19**). La transition $C \rightarrow T$ s'étale sur une quarantaine de degrés ; c'est du même ordre de grandeur que pour les transitions de phase rencontrées dans les PZT et s'explique alors, de la même façon, 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 [47]. En revanche, la transition $T \rightarrow R$ est beaucoup plus étalée en température et elle est jusqu'alors encore mal comprise.

La **figure I.19** schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées.

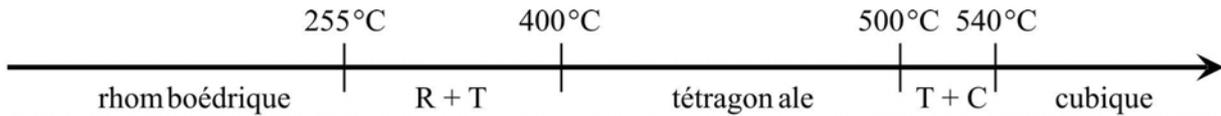


Figure I.19 : Schéma des différentes transitions de phase dans NBT [39].

Les différentes expériences in-situ menées en température par diffraction des rayons X et des neutrons sur des poudres ont montré la présence d'un désordre structural entre les cations Na^+ et Bi^{3+} [39, 43, 45]. En revanche, d'autres travaux menés par spectroscopie Raman et infrarouge [46], ainsi que par diffusion inélastique des neutrons [38] ont montré l'existence d'un ordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} sur une large gamme de température, incluant les trois variétés polymorphiques de NBT. Sur la base des travaux de Jones et al. [39] ; Petzelt et al. [46] ont déterminé d'autres groupes d'espace pour les variétés ordonnées rhomboédrique, tétragonale et cubique : $R3$, $P4_2nm$ et $Fm3m$ respectivement. Dans les mailles correspondantes, les rotations d'octaèdres et les déplacements cationiques sont identiques à ceux observé dans les mailles désordonnées.

La **figure I.20** montre la maille tétragonale ordonnée. Dans ce cas, l'ordre entraîne un doublement supplémentaire de la périodicité de la maille suivant l'axe d'ordre 4 ($c'_T = 2a_p$). Dans la maille rhomboédrique, l'ordre n'entraîne pas de doublement de périodicité de la maille, en revanche, le paramètre est doublé dans la maille cubique.

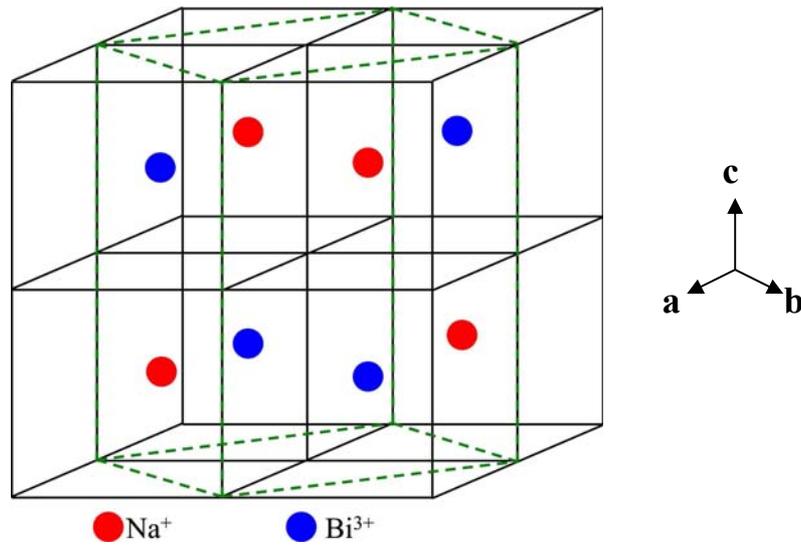


Figure I.20 : Représentation de l'ordre entre Na⁺ et Bi³⁺ dans la maille tétragonale (pointillés verts) définie par Petzelt et al [46].

Enfin, signalons qu'une étude par spectrométrie Raman à très haute pression [48] a montré l'existence d'une autre variété polymorphique de NBT, dont la symétrie est orthorhombique et le groupe d'espace est Pnma. Dans cette variété, les octaèdres sont basculés suivant le système $a^-b^+a^-$, les cations B sont au centre des octaèdres et les cations A sont déplacés suivant $[100]_p$.

I.9.3. 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 $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [49-51]. 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 [50, 51], alors qu'il est plus faible sur monocristal (2.8 kV/mm [49]). En qualité de matériau ferroélectrique, NBT possède également des propriétés piézoélectriques. Ses coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de $d_{33} = 65 \text{ pC/N}$ [50-52], $d_{31} = 15 \text{ pC/N}$ [53].

En fonction de la température, NBT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. Plusieurs auteurs [49, 54] ont montré grâce à des

mesures de courant pyroélectrique, que NBT est ferroélectrique jusqu'à 200-230°C (**figure I.21**). 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 [**55-57**] (équivalent à un double maximum sur le cycle de courant présenté sur la (**figure I.22**). Toutefois, les études par diffraction des rayons X [**43**] et des neutrons [**39**] n'ont jamais mis en évidence un doublement des paramètres de maille, caractéristique des matériaux antiferroélectriques. De surcroît, une activité piézoélectrique a été détectée au-dessus de 230°C [**58**], attestant de la présence d'une phase non centrosymétrique. C'est pourquoi Suchanicz [**55**], a émis l'hypothèse que ce phénomène (double boucle) serait la réponse d'un système où plusieurs phases coexisteraient (rhomboédrique et tétragonale) sous l'action d'un champ électrique fort.

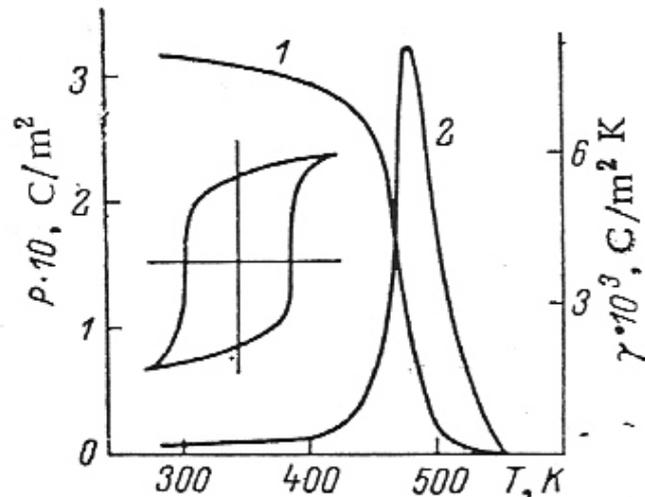


Figure I.21 : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de NBT en fonction de la température [49].

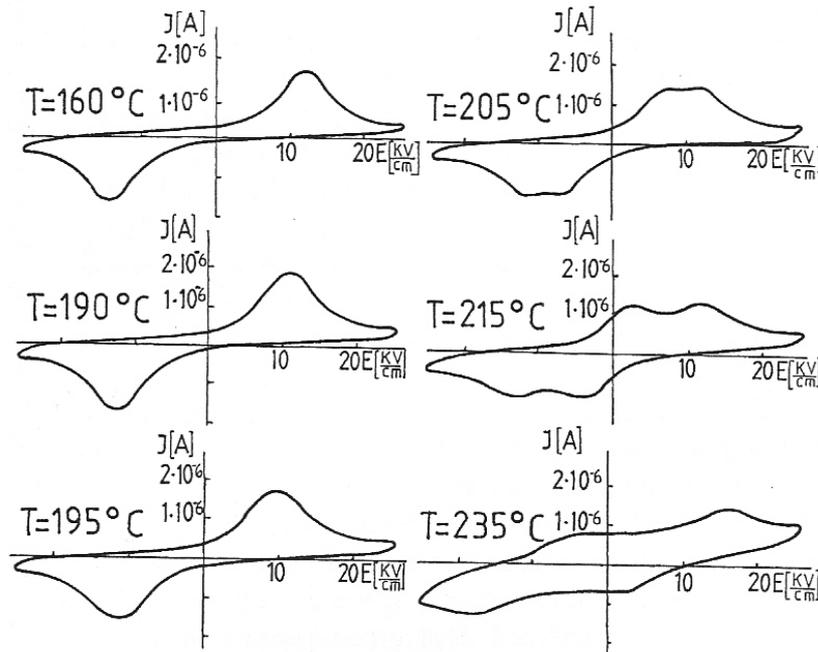


Figure I.22 : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de NBT à différentes températures [55].

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 ferroélectrique.

La **figure I.23** représente l'évolution de la permittivité en fonction de la température pour une céramique de NBT.

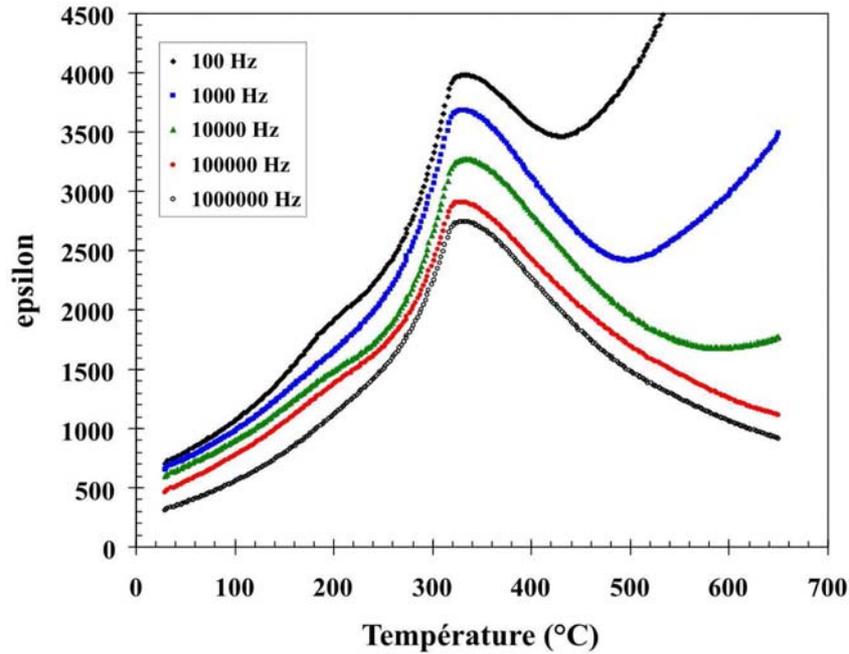


Figure I.23 : Evolution de la permittivité de NBT en fonction de la température à différentes fréquences [59].

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 et à partir de 400°C, la loi de Curie-Weiss est vérifiée et NBT est par conséquent paraélectrique [59]. En principe, le maximum de la permittivité est lié à une transition de phase, mais des auteurs ont suggéré que ce maximum pour NBT serait plutôt attribuable à un ensemble d'interaction entre une matrice non polaire (tétragonale) et des clusters polaires (rhomboédriques) [60, 61].

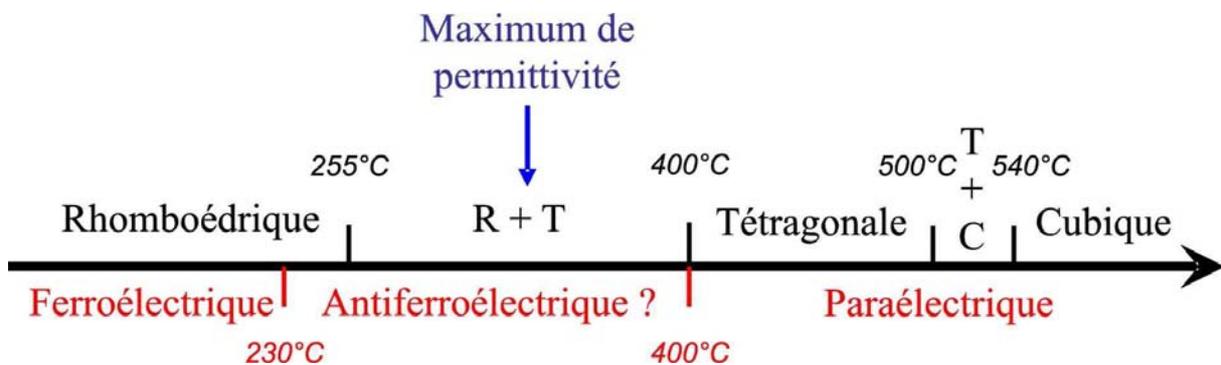


Figure I.24 : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique de NBT [4].

I. 10. L'objectif du travail

Le titanate de sodium $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), est une pérovskite ferroélectrique qui présente des propriétés piézoélectriques intéressantes, il est considéré comme un candidat excellent pour développer d'une nouvelle génération de composition piézoélectrique sans plomb. L'inconvénient que présente ce matériau est la valeur du champ coercitif élevée ($E_c = 73 \text{ kV/cm}$), qui le rend difficile à polariser. Pour remédier à ce problème et améliorer les propriétés piézoélectriques de ce matériau, plusieurs travaux de recherches ont été réalisés. Ces dernières, sont basées sur :

- La substitution des sites A et/ou B par les éléments (Ba, Sr, Ca, Mn, La, Y, Yb, Nb, Li,.....) [62-67] modifiera les caractéristiques intrinsèques du matériau, qui peuvent conduire à des propriétés finales plus performantes.
- La synthèse des matériaux par la chimie douce. Cette voie est en effet très intéressante puisque les poudres obtenues présentent une grande homogénéité, finesse, pureté et une distribution granulométriques très étroite. Les céramiques obtenues par cette technique présentent des densités très élevées et des microstructures très homogènes, conduisant à une amélioration des propriétés piézoélectriques.

L'objet de ce travail est la synthèse par voie sol-gel de compositions diélectriques à base $(1-x)\text{N}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ et caractérisation de ces compositions du point de vue structurale, densification, microstructurale, piézoélectrique et diélectrique.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DE LA POUDRE

II. Synthèse et caractérisation de la poudre

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé par procédé sol-gel les poudres de composition $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$) et nous avons caractérisé ces poudres de point de vue structurale et microstructurale.

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

II.2.1. Choix des précurseurs

Les alkoxydes de titane que nous avons utilisé comme précurseurs dans la synthèse des poudres du système $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) par voie sol-gel sont des espèces très réactives en présence d'eau. La difficulté principale est liée à la formation rapide d'oxyde de titane hydraté par condensation entre les entités Ti-OH. Il sera donc difficile, sans modification préalable de l'alkoxyde de pouvoir élaborer des gels homogènes. Pour cette raison, il est recommandé de les manipuler dans un milieu anhydre, généralement dans un solvant organique.

Notre choix s'est orienté vers l'utilisation des précurseurs suivant :

- Butoxyde de titane
- Acétate de baryum
- Nitrate de sodium
- Nitrate de bismuth
- Solvants : éthanol, acide acétique, l'eau distillée

La quantité d'acide acétique nécessaire pour modifier la sensibilité à l'hydrolyse de butoxyde de titane est donnée par le rapport $[\text{acide acétique}] / [\text{Ti}] = 13$ [68].

La quantité de butoxyde de titane utilisée à chaque préparation est de 3 ml et celle de l'alcool est de 9 ml.

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)	Fabricant	Etat physique
Butoxyde de titane	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	97	340.36	1	Fluka	Liquide
Acétate de baryum	Ba(OOCCH ₃) ₂	98	255.43	/	Fluka	Solide
Nitrate de sodium	Na(NO ₃)	99	84.99	/	Biochem chemopharma	Solide
Nitrate de bismuth	Bi(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	99	485.07	/	Riedel de Haenag	Solide
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	99.8	46.07	0.79	Panreac	Liquide
Acide acétique	CH ₃ COOH	99-100	60.05	1.05	Organics	Liquide

II.2.2. Techniques d'élaboration du gel

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

On prépare deux solutions:

- La solution N°(1) est obtenue par dissolution de nitrate de sodium dans l'eau distillée.
- La solution N°(2) est obtenue par dissolution de nitrate de bismuth et l'acétate de baryum dans de l'acide acétique.

Chacune des solutions précédentes est agitée jusqu'à dissolution total des sels à l'aide d'un agitateur magnétique.

Le butoxyde du titane est dilué dans l'éthanol sous agitation magnétique et on obtient ainsi la solution N°(3).

On mélange les deux solutions précédentes (solution N°(1) et solution N°(2)), puis on ajoute ce mélange à la solution N°(3) goutte à goutte en maintenant toujours l'agitation magnétique. Le mélange obtenu est ensuite agité pendant deux heures. On obtient à la fin une solution visqueuse jaune homogène (gel).

Toute cette expérience s'est déroulée au voisinage de la température ambiante.

La solution obtenue est séchée à 70°C pendant 12 heures ensuite broyée à l'aide d'un mortier en porcelaine pour obtenir la poudre du gel.

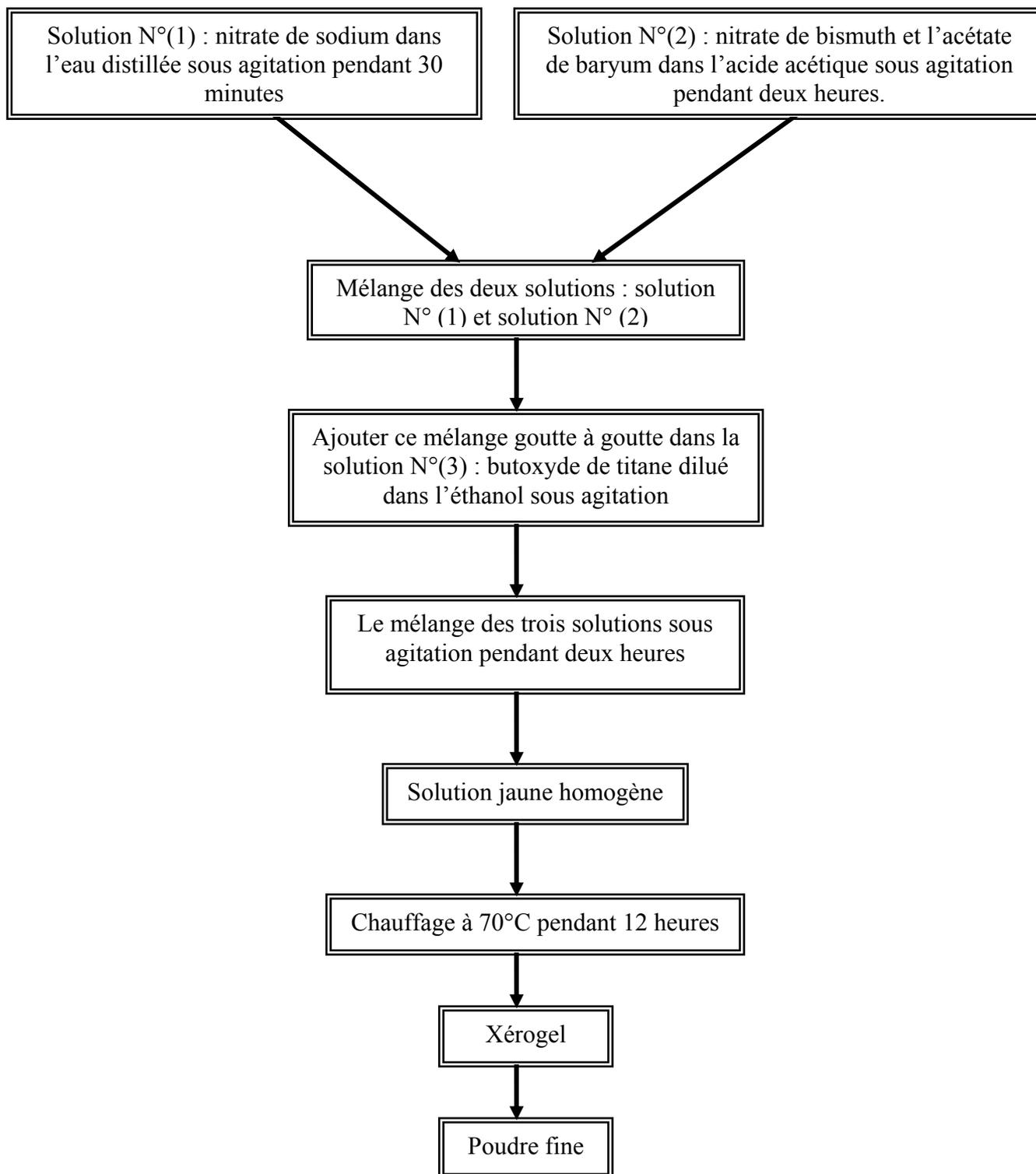


Figure II.1 : Organigramme de préparation de la poudre NBT-BT par voie sol-gel

II.3. Mécanisme réactionnel

II.3.1. Le rôle de l'alcool

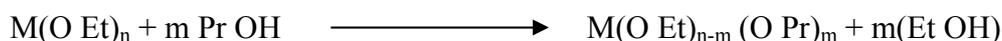
On a dilué le butoxyde de titane $Ti(OC_4H_9)_4$ dans l'éthanol à fin d'éviter tout contact avec des faibles traces d'humidité, qui peuvent provoquer une gélification rapide. Ce qui conduit aussi à une mauvaise homogénéisation de la composition finale.

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



Les échanges sont faciles quand l'encombrement stérique du groupement alcoxy R diminue : $O Me > O Et > O Pr > O But$ [69, 70]. Cet échange dépend également de la nature de l'atome métallique. Plus particulièrement, les alcoxydes des métaux de transition présentent une vitesse d'échange plus rapide que celles des alcoxydes de silicium.

Si l'alcool est différent du ligand de l'alcoxyde, une transestérification peut modifier les vitesses des réactions [71] :

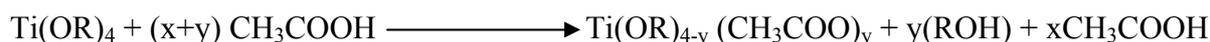


II.3.2. Le rôle de l'acide acétique

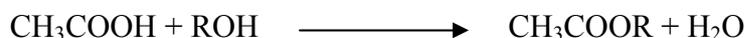
L'acide acétique est utilisé dans le but de stabiliser le précurseur du titane et d'augmenter sa coordinence ce qui favorise la formation des alcoxo-acétates métalliques stables [69]. Donc le précurseur du titane passe d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique par fixation des ions CH_3COO^- sur le titane.

Lors de l'introduction d'acide acétique dans la solution du précurseur de titane, plusieurs phénomènes sont observés [72] :

- Substitution nucléophile partielle des groupements OR

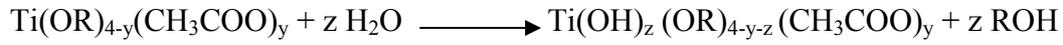


- Formation d'eau et d'ester à partir de l'acide acétique et de l'alcool libéré



Cette transestérification engendre de l'eau in-situ conduisant à une hydrolyse homogène puis à la condensation.

- Hydrolyse des groupements OR



- Condensation



Dans ce dernier mécanisme, il existe plusieurs réactions en compétition qui conduisent à la formation de nouveaux précurseurs moléculaires qui conduisent à la formation du gel.

Un mécanisme réactionnel de formation du gel est proposé en **figure II.2**.

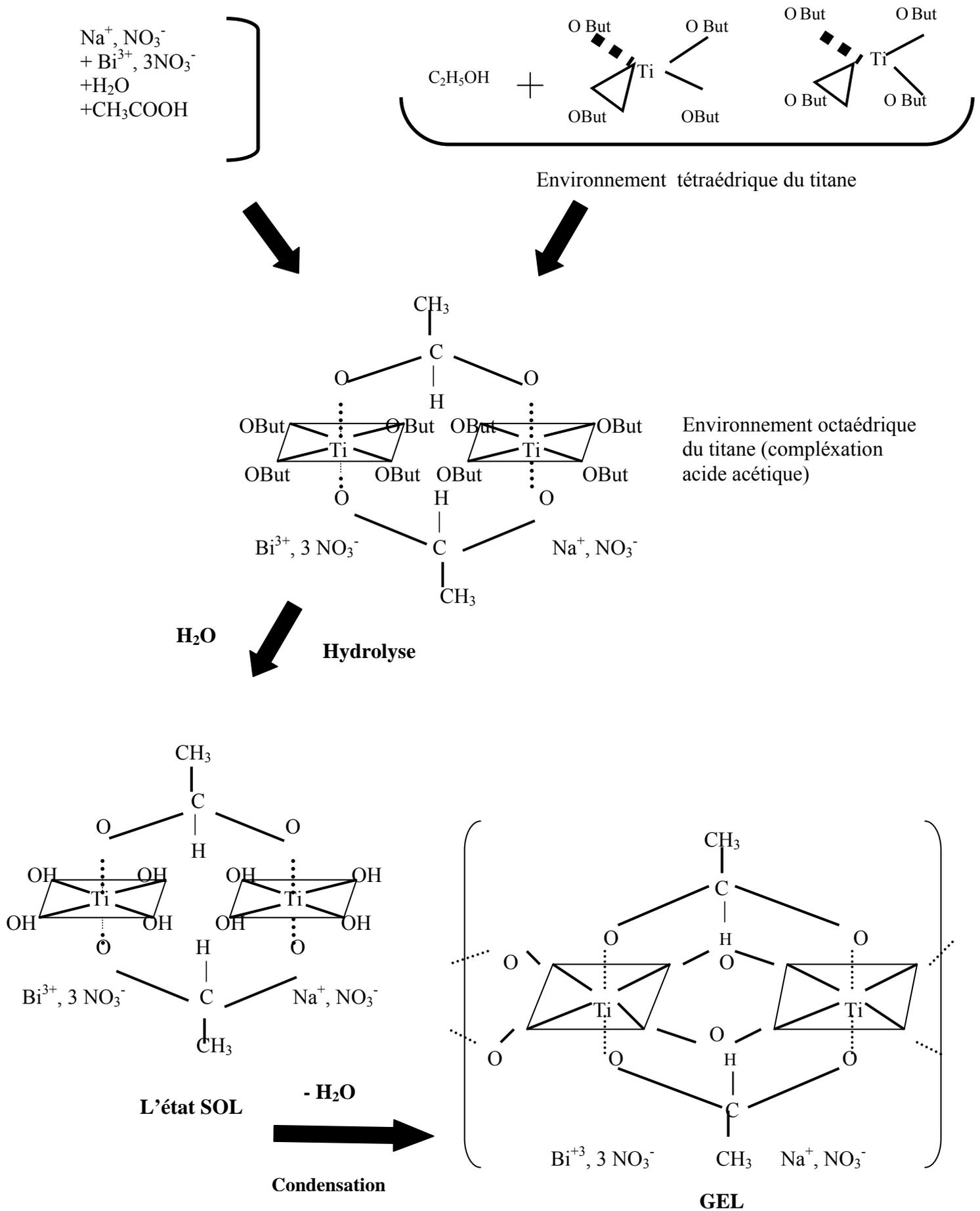


Figure II.2 : Chemin réactionnel proposé de la synthèse du gel NBT

II.4. Caractérisations structurales des poudres du gel

Le xérogel est obtenu après séchage du gel sur une plaque chauffante à 70°C pendant 12 heures. Il se présente sous forme d'agrégats poreux, qui sont ensuite broyés à l'aide d'un mortier en porcelaine avant la calcination.

II.4.1. Caractérisation par spectroscopie IR à transformée de Fourier

L'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée sur des poudres de NBT calcinées à différentes températures (70°C, 200°C, 300°C, 500°C, 600°C, 800°C).

Les échantillons utilisés sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr mélangé avec de faible quantité de poudre de NBT.

Le spectre obtenu sur la poudre NBT séchée à 70°C est présenté sur la **figure II.3**. Ce spectre présente une série de bande d'absorption :

- Les deux bandes situées à 825 cm^{-1} et à 1384 cm^{-1} caractérisent les vibrations des ions NO_3^- [73].
- La bande comprise entre 400 et 800 cm^{-1} et celle comprise entre 1000 et 1200 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation $\nu(\text{CO})\text{Ti}$ des groupements butoxydes directement liées au titane [74-78].
- La bande observée à 1544 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de $[\text{COO}^-]$ [79].
- La bande située à 1629 cm^{-1} peut être attribuée au mode de flexion de H-O-H [79].
- La petite bande à 1762 cm^{-1} caractérise la bande de vibration de la liaison C=O de l'ester [73, 78].
- Les bandes situées à 2871 et 2943 cm^{-1} correspondent aux vibrations CH_3 [80].
- La bande large à 3460 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des groupements O-H [73, 80].

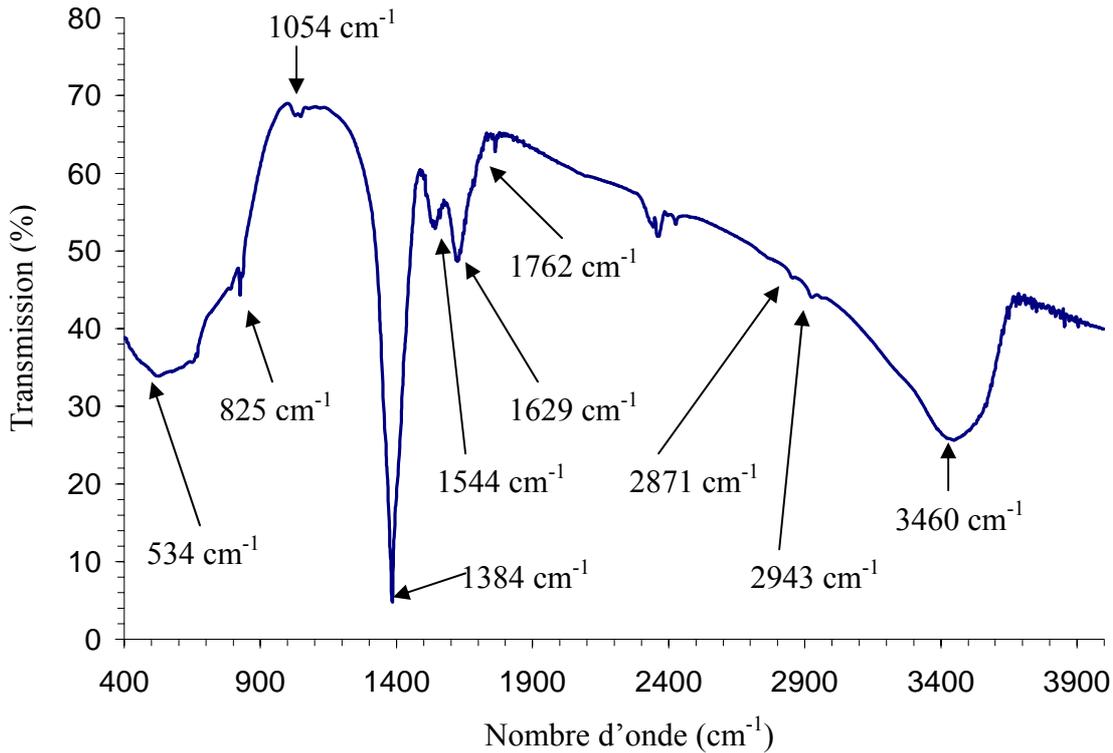


Figure II.3 : Spectre infrarouge de la poudre du gel de NBT séchée à 70°C

L'analyse en infrarouge des xérogels NBT traités à différentes températures pendant une heure est présentée sur la **figure II.4**. Elle 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 1384, 1544, 1629 et 1762 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la température et disparaissent complètement à 800°C.
- Les bandes comprises entre 400 et 1200 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la température et se transforment à 600°C en une seule bande spectrale centrée sur 640 cm^{-1} . Cette bande est attribuée aux liaisons Ti-O, qui correspond au début de la cristallisation de la poudre [73, 81].
- L'intensité de la bande à 3460 cm^{-1} diminue progressivement avec l'augmentation de la température.
- Sur le spectre de la poudre calcinée à 800°C (**figure II.4**), on observe toujours la bande large à 3460 cm^{-1} moins intense, elle correspond aux vibrations de la liaison O-H qui est due aux groupements OH^- adsorbés dans la porosité fermée de la poudre.

- La bande située à 640cm^{-1} devient plus intense à 800°C , elle est attribuée aux bandes de vibrations de la liaison Ti-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite NBT pure. Ceci permet de conclure qu'à 800°C la cristallisation de la poudre NBT est complète.

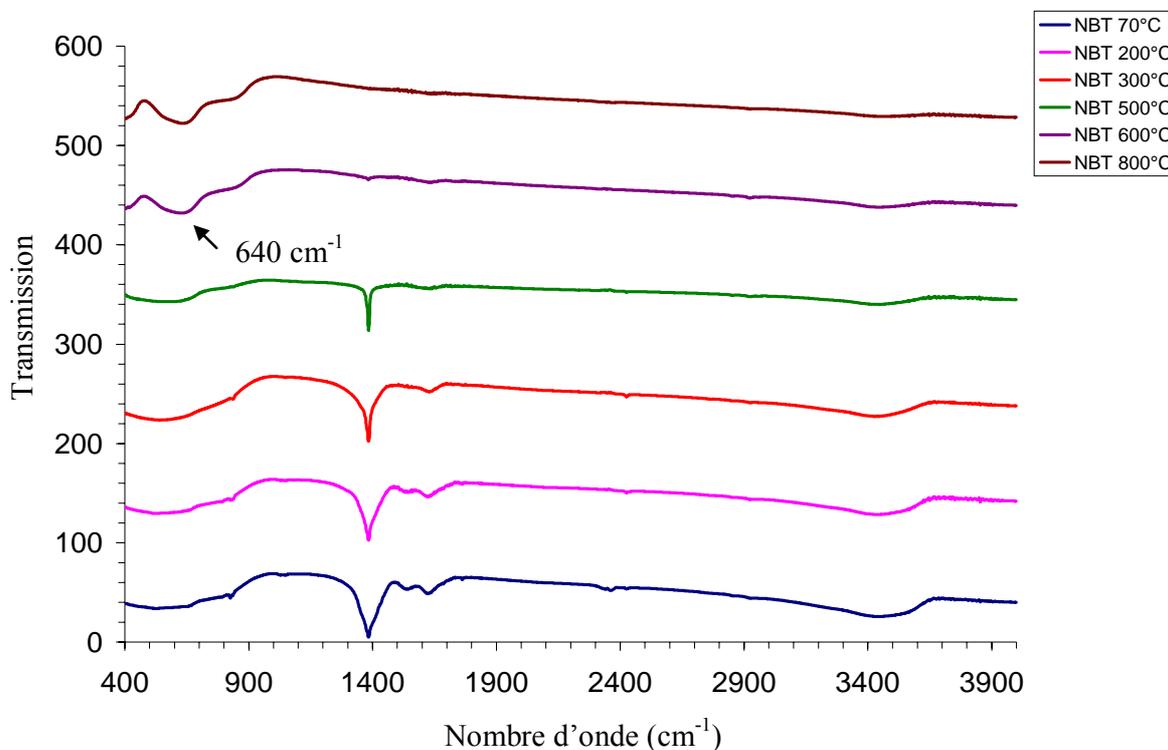


Figure II.4 : Spectre infrarouge de la poudre NBT traitée à différentes température

II.4.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées entre 20°C et 850°C , sous argon. La vitesse de montée et de descente est de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Les résultats des analyses ATG/DSC de la poudre NBT sont présentés dans la **figure II.5**.

La perte de masse totale est de l'ordre de 25% à 650°C de la poudre initiale.

- Un pic endothermique entre 24°C et 220°C est observé sur la courbe DSC, il est accompagné d'une perte de masse de 4%. Cette perte correspond au départ de l'eau (libération de molécules d'eau absorbée en surface) et des solvants organiques en excès.

- Des pics exothermiques entre 220°C et 384°C sont observés sur la courbe DSC, ils sont accompagnés d'une perte de masse de 14% qui correspond au départ des dernières traces de solvants et à la combustion des groupements organiques présents dans le réseau.
- Un pic endothermique entre 619°C et 667°C est observé sur la courbe DSC, il est accompagné d'une perte de masse de 7%. Cette perte peut correspondre à la réaction de transformation de Ti-OH vers TiO₂ [82], ce qui caractérise le début de la cristallisation de la phase pérovskite de NBT. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats d'analyse spectroscopique IR précédents.

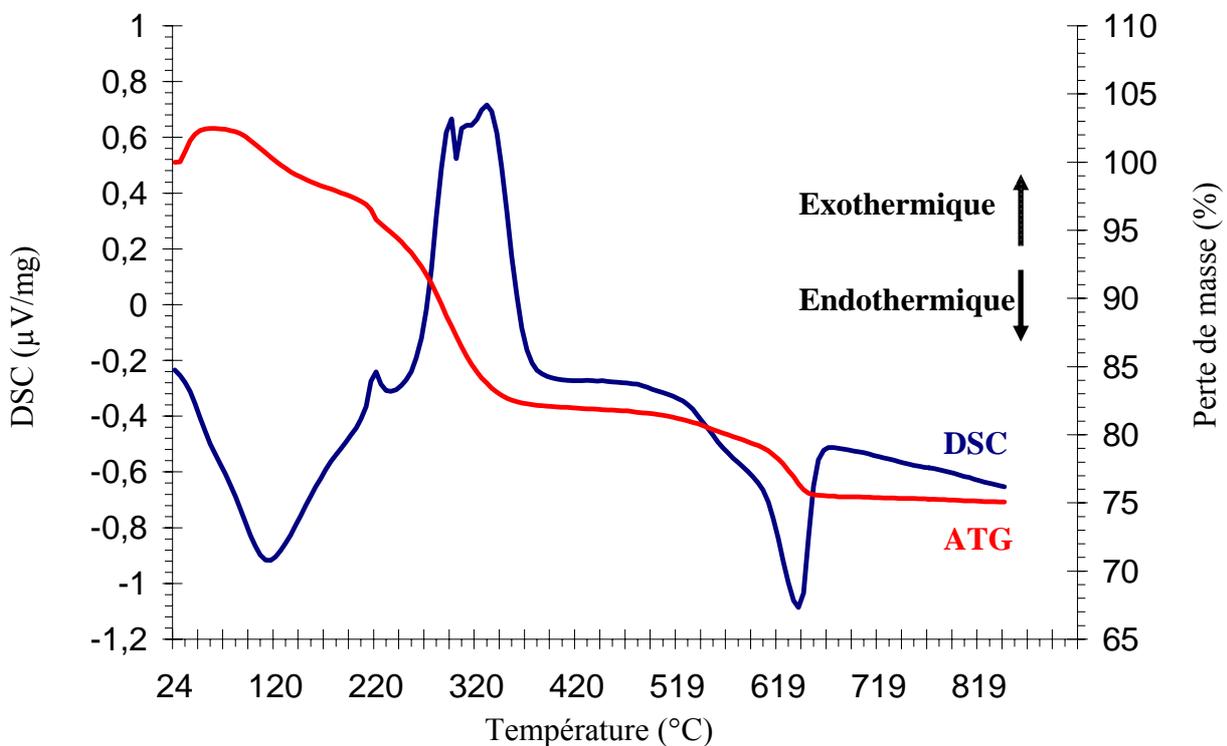


Figure II.5 : Courbes ATG/DSC de la poudre du gel de NBT

II.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

II.4.3.1. Caractérisation par DRX de la poudre NBT

La **figure II.6** présente les diagrammes de diffraction aux rayons X de la poudre NBT traitée à différentes températures pendant deux heures.

- Sur le diagramme de 500°C, on observe seulement les pics correspondant aux phases secondaires.

- Sur le diagramme de 600°C, on observe toujours les pics attribués aux phases secondaires, accompagnant les pics de la phase pérovskite, on a une disparition de la phase secondaire au détriment de la phase pérovskite.

D'après ces résultats, le début de la cristallisation de la poudre survient à 600°C, ce qui est déjà confirmé par l'analyse IR et ATG/DSC.

- D'après le diagramme de la poudre calcinée à 800°C, la cristallisation de la poudre est complète à cette température. Le diffractogramme ne présente que les pics caractéristiques de la phase pérovskite. On note aussi la disparition totale des pics de la phase secondaire.

Finalement, une calcination de la poudre de NBT à 800°C pendant deux heures mène à une solution solide de NBT sans aucune phase secondaire. Ce qui indique que la réaction est complète. La poudre NBT cristallise dans la phase pérovskite de type rhomboédrique [83].

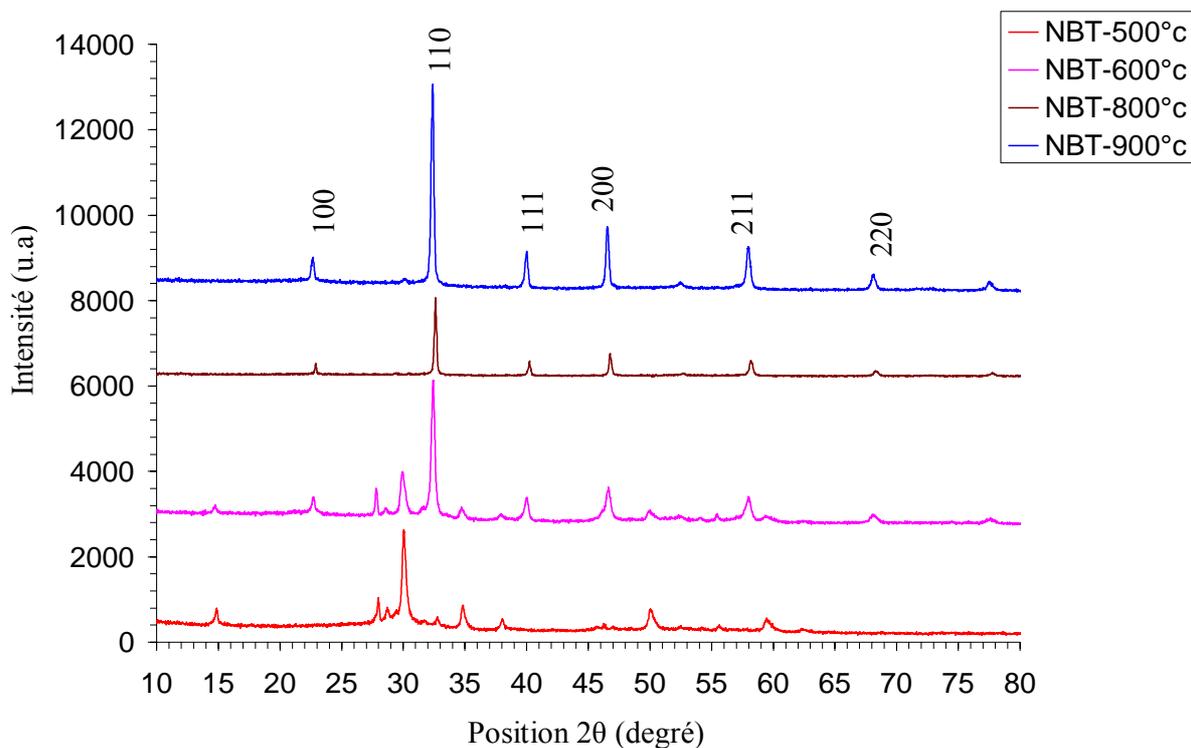


Figure II.6 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre NBT traitée à différentes températures

II.4.3.2. Caractérisation par DRX des poudres du système NBT-BT

La **figure II.7** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres des compositions $x = 0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1 du système NBT-BT traitée à 800°C pendant deux heures.

La phase obtenue est de symétrie rhomboédrique comme celle de NBT avec un déplacement léger des angles de diffraction, ce qui influe directement sur les paramètres cristallins.

La substitution hétérovalente du couple (Na, Bi) par le baryum dans le réseau cristallin a eu lieu pendant la réaction dans le système NBT sans formation d'autres solutions solides. Cette substitution progressive de (Na, Bi) par Ba est due aux valeurs des rayons cationiques qui sont proche.

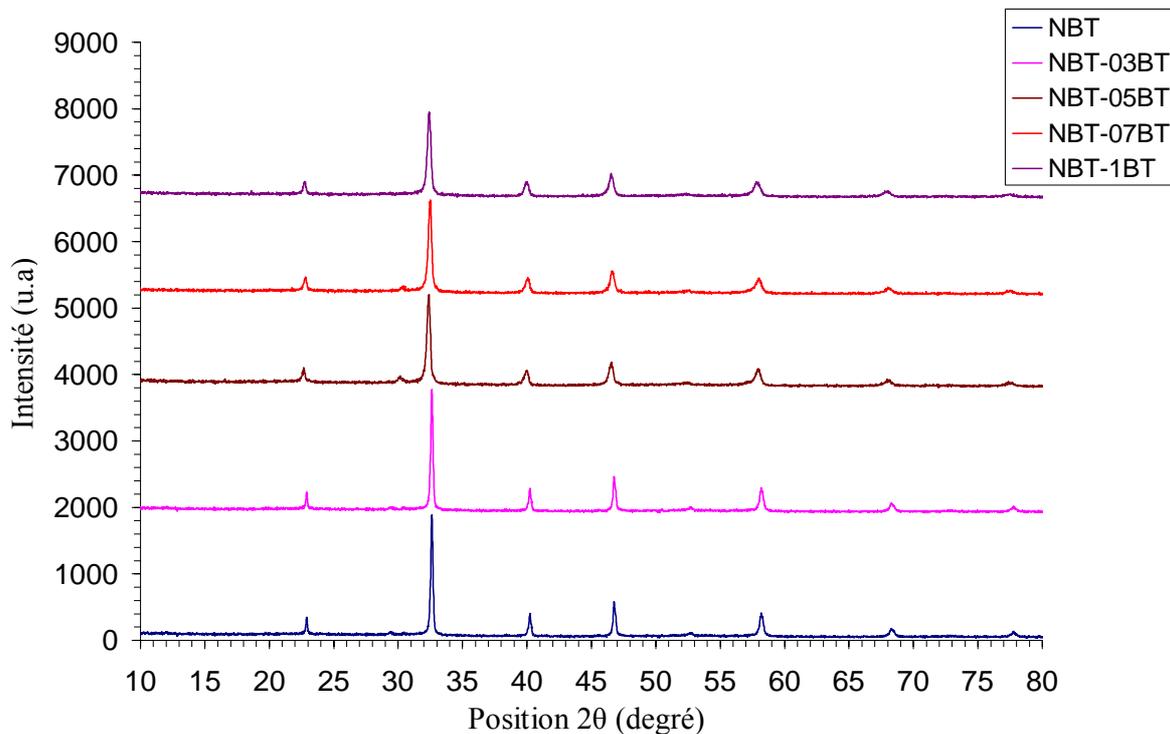


Figure II.7 : Diagramme de diffraction des rayons X des poudres des compositions du système NBT-BT (avec $x = 0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1) traitées à 800°C

II.5. Cycle de calcination de la poudre

Le cycle de calcination présenté par la **figure II.8** est déterminé à partir des analyses effectuées (spectroscopie IRTF, diffraction aux RX, ATG/DSC) sur la poudre NBT.

Une calcination à 800°C pendant deux heures nous permet d'obtenir une poudre sans aucune phase secondaire et on a une cristallisation complète de la poudre.

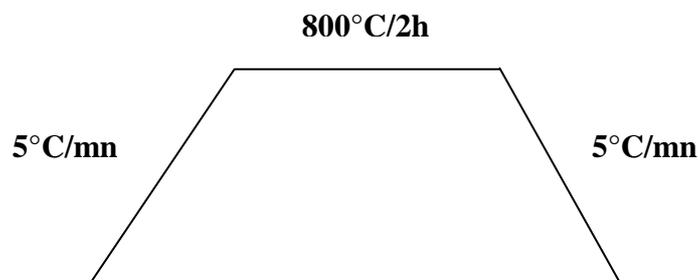


Figure II.8 : Cycle thermique de la calcination de la poudre

II.6. Caractérisation granulométrique des poudres

II.6.1. Caractérisation 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.9** présente les micrographies MEB des poudres des compositions du système NBT-BT (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$) calcinée à 800°C pendant deux heures.

Les observations au MEB des poudres de NBT pur et dopées (système NBT-BT) révèlent que celles-ci sont formées d'agglomérats compacts constitués de grains plus petits de forme sphérique dont la taille est de l'ordre de 100 à 200 nanomètres (**Figure II.9**).

Nous remarquons aussi sur les micrographies, que l'état d'agglomération de la poudre augmente avec l'augmentation de la quantité de baryum.

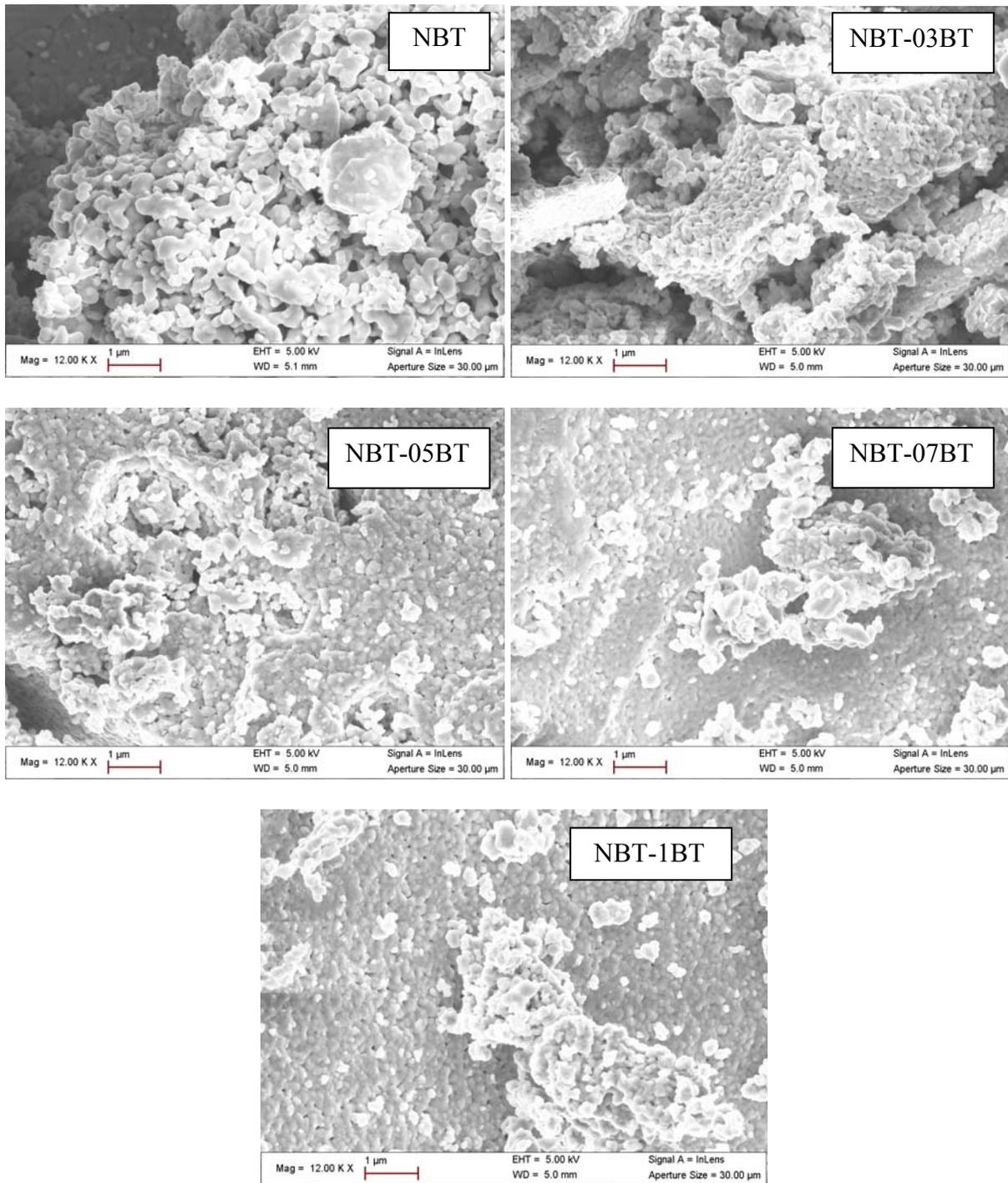


Figure II.9 : Micrographie MEB des poudres des compositions du système NBT-BT (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$)

II.6.2. Détermination de la taille des cristallites par DRX

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies ;
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies ;
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse du profil des raies.

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (**figure II.10**) : l'intensité, la position et le profil de la raie.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

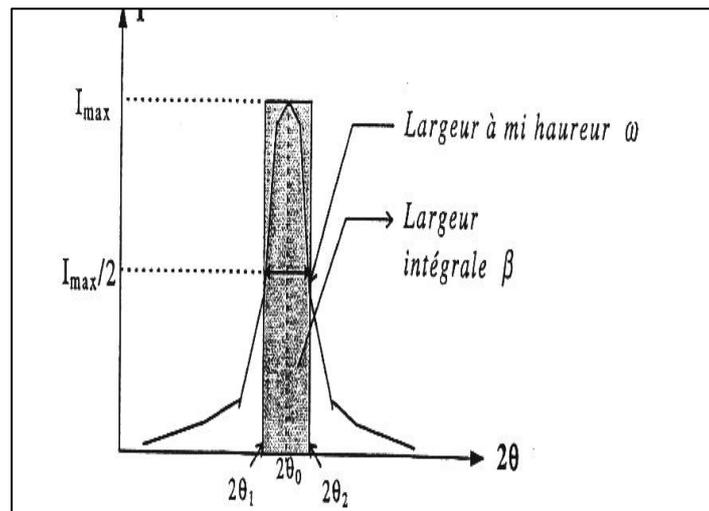


Figure II.10 : Représentation schématique d'une raie de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs :

- La largeur à mi-hauteur : $\omega = \Delta(\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$
- La largeur intégrale : $\beta = \int I(2\theta) d(2\theta) / I_{\max}$
- Le facteur de forme : $\phi = \omega/\beta$

avec :

θ : angle

L'étude des profils d'un ensemble des raies harmoniques permet, par la méthode de Scherrer [84], de déterminer 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 :

$$L_{hkl} = K \lambda / [\beta \cos (2\theta/2)] \quad (\text{II-1})$$

L_{hkl} : la taille moyenne des cristallites ;

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.

Les valeurs des tailles des cristallites sont reportées dans le **tableau II.2**

Tableau II.2 : La taille des cristallites des différentes compositions en fonction du taux de baryum

Phases cristallines	Taille des cristallites (nm)
NBT	33.11
NBT-03BT	17.06
NBT-05BT	16.66
NBT-07BT	15.65
NBT-1BT	9.95

On constate que la taille des cristallites diminue en fonction du taux de baryum, elle passe de 33.11 nm pour NBT à 9.95 nm pour NBT-1BT (**figure II.11**).

La **figure II.11** : présente l'évolution de la taille des cristallites de la poudre en fonction du taux de baryum

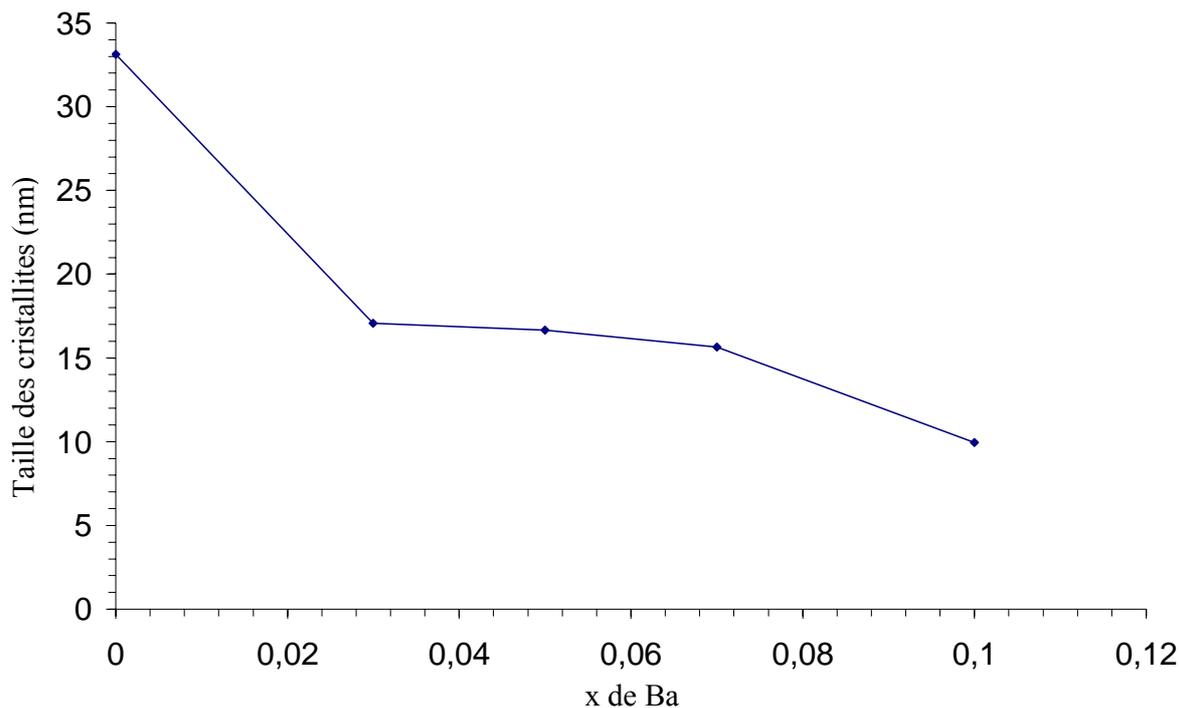


Figure II.11 : Evolution de la taille des cristallites de la poudre en fonction du taux de baryum

II.7. Conclusion

La synthèse par la voie sol-gel des poudres, nous a assuré une grande homogénéité chimique, une grande pureté, une granulométrie très fine et permet d'abaisser sensiblement la température de calcination comparativement à la méthode par voie solide (950°C) [85].

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse ATG-DSC et l'analyse de diffraction aux rayons X (DRX) montrent que la poudre NBT cristallise dans la structure pérovskite de type rhomboédrique à 800°C.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent que la granulométrie des grains des différentes phases est entre 100 à 200 nm.

La méthode d'analyse de profil des raies a montré que la taille moyenne des cristallites est de l'ordre nanométrique.

**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 massives à partir des poudres du système $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) et nous allons également présenter les caractérisations structurales et microstructurales réalisées sur les différents systèmes étudiés.

III.2. Elaboration des céramiques

L'élaboration des céramiques à partir des poudres du système NBT-BT est réalisée en trois étapes : la mise en forme par pressage, le frittage puis la rectification.

La première étape consiste comme son nom l'indique à donner une forme à la céramique. La seconde 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 pour lui donner les dimensions nécessaires pour réaliser les mesures piézoélectriques.

III.2.1. Mise en forme par pressage

Avant la mise en forme par pressage, les poudres du système NBT-BT synthétisées par voie sol-gel sont broyées manuellement à l'aide d'un mortier en porcelaine après calcination de manière à éliminer les gros agglomérats et rendre la poudre plus fine.

La mise en forme par pressage nécessite que la poudre ait une certaine cohésion permettant l'obtention de disques compacts pressés à partir de 0.5 g de poudre. Pour cela, nous avons ajouté à la poudre un liant organique à base d'un mélange d'alcools polyvinyliques (PVA), dilué dans un milieu aqueux à 5% en poids qui favorise la tenue mécanique à cru des échantillons pressés. Le liant enrobe les grains pour former une fine couche plastique qui entraîne la formation d'agglomérats dits 'mous' facilement déformables qui aident l'arrangement des particules lors de pressage.

L'incorporation se fait dans un mortier en porcelaine à raison de trois gouttes pour un lot de 1g de poudre de façon à avoir une pâte. Cette dernière est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures puis récupérée est broyée dans un mortier.

La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindres (de diamètre 13mm et d'épaisseur de 2mm environ) à l'aide d'une presse uniaxiale (**figure III.1**). La pression exercée

correspond à l'application d'une charge de 20 kN. Ce type de mise en forme permet généralement d'atteindre des densités relatives à cru (avant frittage) de l'ordre de 60 à 70% de la densité théorique du matériau.

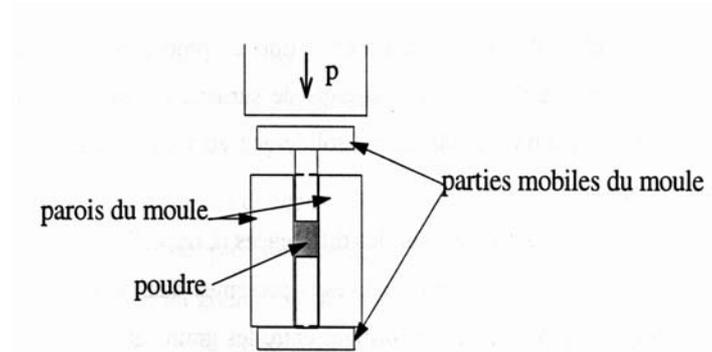


Figure III.1 : Schéma du moule de la presse

III.2.2. Le frittage

Le frittage consiste en la consolidation, par action de la chaleur, d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [86]. Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (**figure III.2**).

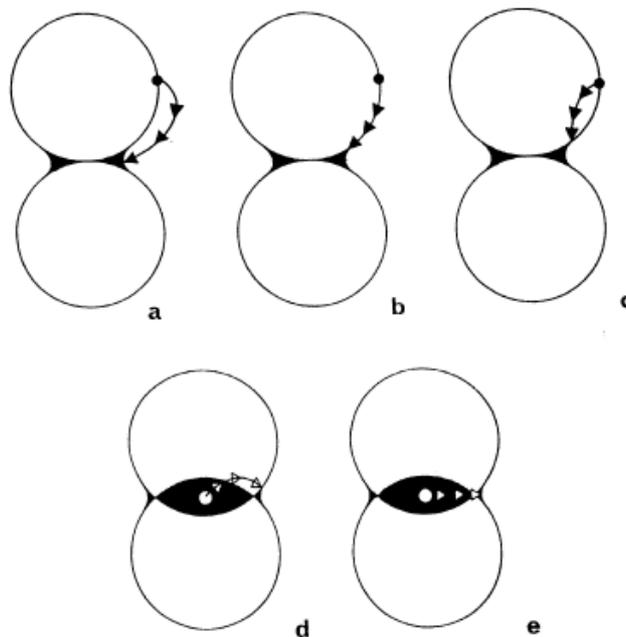


Figure III.2 : Mécanisme de transfert de matière [2].

- 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

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, quelques fois favorisées par la présence d'une phase liquide. Les particules se collent entre elles en développant des zones de raccordement. Ensuite il y a densification et élimination des porosités intergranulaires. Enfin, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, il y a une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain.

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [87].

III.2.3. La rectification

Les pastilles, après frittage, n'ont pas toutes la même épaisseur. Elles présentent, par ailleurs, de légères déformations. Aussi, dans le but d'améliorer le parallélisme entre les faces des pastilles, un amincissement mécanique a été effectué.

Les deux faces de la pastille sont rectifiées. Après l'étape de rectification, les pastilles présentent une épaisseur d'environ 1mm et de 10mm de diamètre.

III.3. Cycle thermique de frittage

Le cycle thermique utilisé présente un palier de deux heures à T_F qui correspond à la température de frittage, avec une vitesse de montée et de descente de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$. Le cycle de frittage est schématisé sur la **figure III.3**.

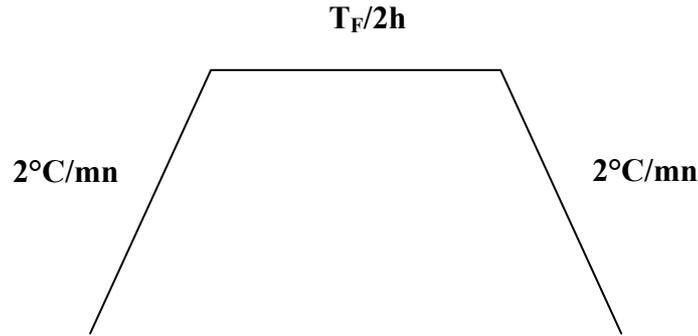


Figure III.3 : Cycle thermique de frittage

III.4. La densité des céramiques

La densité des céramiques du système NBT-BT est mesurée par un pycnomètre à l'hélium.

La densité expérimentale (ρ_{exp}) des pastilles frittées est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{\text{exp}} = m / v_{\text{pyc}} \quad (\text{III-1})$$

avec :

m : la masse de la pastille

v_{pyc} : le volume de la pastille donné par le pycnomètre à l'hélium.

La densité théorique ($\rho_{\text{théo}}$) des céramiques du système NBT-BT est donnée par la relation suivante [88] :

$$\rho_{\text{théo}} = \mathbf{D} = (\mathbf{W}_1 + \mathbf{W}_2) / (\mathbf{W}_1/\mathbf{D}_1 + \mathbf{W}_2/\mathbf{D}_2) \quad (\text{III-2})$$

avec :

W_1 : le pourcentage massique de la composition NBT dans le mélange

W_2 : le pourcentage massique de la composition BaTiO₃ dans le mélange

D_1 : la densité de la composition NBT ($D_1 = 5.987 \text{ g/cm}^3$)

D_2 : la densité de la composition BaTiO₃ ($D_2 = 6.02 \text{ g/cm}^3$)

Le taux de densification appelé aussi la densité relative donne des informations sur l'état de densification du matériau après le frittage, elle est égale au rapport de la densité expérimentale sur la densité théorique :

$$\rho_{rel} = \rho_{exp} / \rho_{théo} \quad (III-3)$$

avec :

ρ_{rel} : densité relative ou taux de densification

III.5. Détermination de la température de frittage

La température optimale de frittage est déterminée par des essais sur les échantillons massifs crus sous forme de disque de la poudre NBT. Ces derniers sont frittés à des températures différentes dans un four sous air. La gamme de température étudiée est comprise entre 1160°C et 1190°C.

L'étude de la densité de ces différents échantillons nous permet de déterminer la température optimale de frittage.

Ces différentes températures, ainsi que la densité théorique, la densité expérimentale et les taux de densification des pastilles de NBT sont reportés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Evolution du taux de densification en fonction de la température de frittage pour les pastilles NBT.

Température de frittage (°C)	Densité expérimentale ρ_{exp} (g/cm ³)	Densité théorique $\rho_{théo}$ (g/cm ³)	Taux de densification ρ_{rel} (%)
1160	5.70	5.987	95.2
1170	5.71	5.987	95.37
1180	5.80	5.987	96.87
1190	5.84	5.987	97.54

De ce tableau, on remarque que le taux de densification le plus élevé obtenu correspond à la température de 1190°C, qui est de 97.54%. La température de frittage T_F choisie est de 1190°C pour les pastilles du système NBT-BT.

Les résultats de la densité théorique, la densité expérimentale et le taux de densification des pastilles du système NBT-BT frittées à 1190°C sont reportés dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Evolution du taux de densification en fonction du taux de baryum dans le système NBT-BT.

Système	Densité expérimentale ρ_{exp} (g/cm ³)	Densité théorique ρ_{exp} (g/cm ³)	Taux de densification ρ_{rel} (%)
NBT	5.84	5.987	97.54
NBT-03BT	5.64	5.988	94.18
NBT-05BT	5.54	5.988	92.51
NBT-07BT	5.779	5.989	96.49
NBT-1BT	5.682	5.990	94.85

A partir de ces résultats, on remarque que le taux de densification varie entre 92 et 97 % pour les cinq compositions étudiées, donc les matériaux obtenus sont denses.

On constate aussi que le taux de densification le plus intéressant parmi les compositions du système NBT-BT est obtenu pour le système NBT-07BT, il est supérieur à 96%.

III.6. Caractérisation physico-chimique des céramiques

III.6.1. Caractérisation des céramiques par diffraction des rayons X

La **figure III.4 (a)** présente les diagrammes de diffractions des rayons X des différentes compositions à base de NBT-BT frittées à 1190°C.

Ces diagrammes présentent seulement des pics de la structure pérovskite sans pics de phase secondaire ce qui justifie une bonne cristallisation des céramiques à haute température.

La **figure III.4 (b)** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes compositions pour 2θ compris entre 42° et 50°.

La symétrie rhomboédrique pour le système NBT-BT pour $x = 0$ jusqu'à $x = 0.03$ est caractérisé par un seul pic (202) entre 45° et 48° à la température ambiante. Pour $x \geq 0.05$, le pic (202) se divise en deux pics (002)/(200) qui correspondent à une symétrie tétragonale.

Par conséquent, on peut déduire que la phase morphotrope (MPB) de la céramique du système NBT-BT réside dans la gamme de composition $0.06 \leq x \leq 0.1$ à la température ambiante, où les phases rhomboédrique et tétragonale coexistent [89].

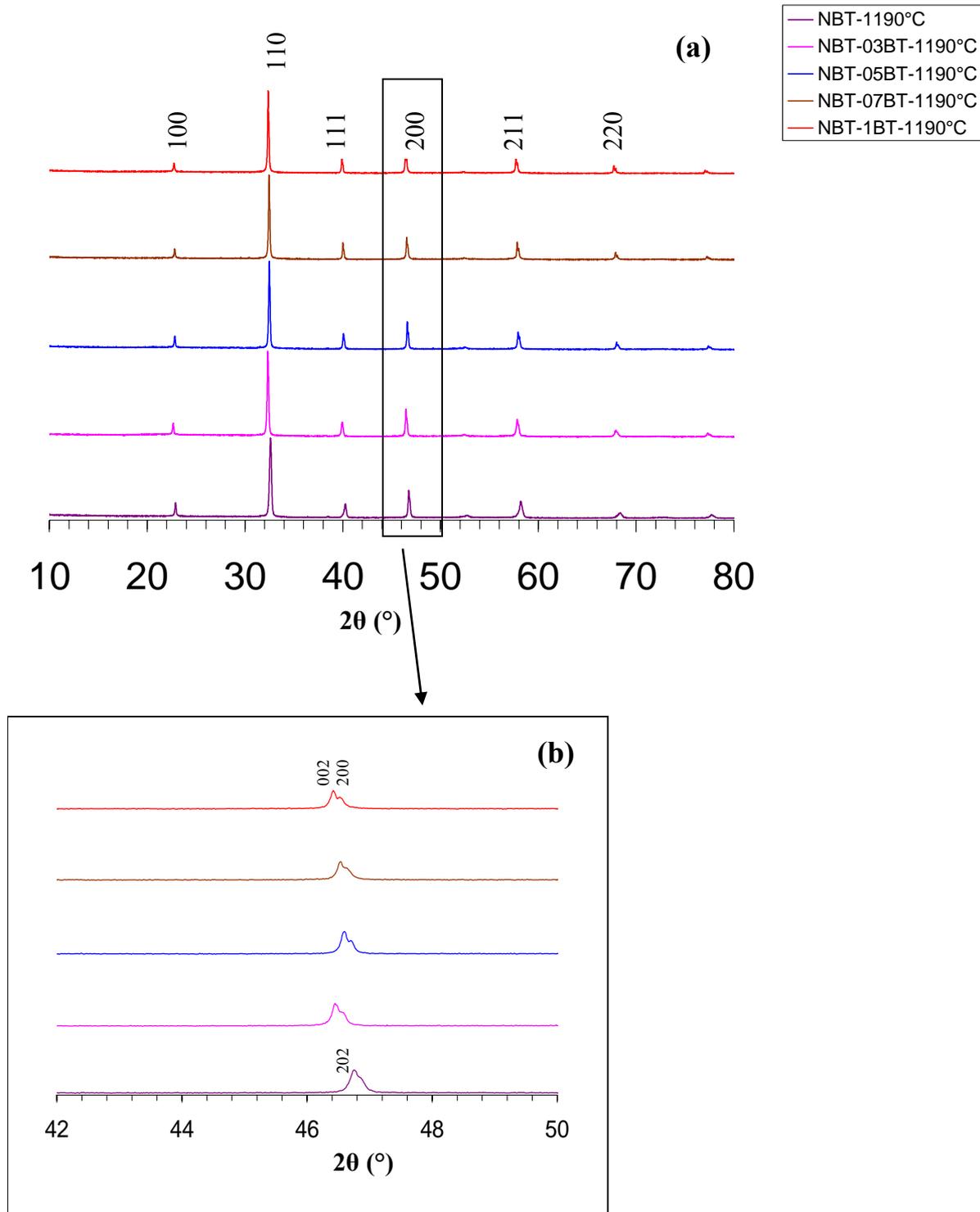


Figure III.4 : Les diagrammes de diffractions des rayons X des céramiques du système NBT-BT pour $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$ frittées à 1190°C pendant deux heures.

III.6.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La microstructure des céramiques du système NBT-BT frittées à 1190°C pendant deux heures a été observée par microscopie électronique à balayage de type Philips X'Pert.

La **figure III.5** présente les micrographies en MEB des céramiques du système NBT-BT frittées à 1190°C pendant deux heures.

Les micrographies des céramiques, montrent que les céramiques sont bien denses, elles justifient les densités élevées obtenues. Elles montrent aussi des joints de grains distincts, une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite et aléatoires des grains dans chaque échantillon.

La taille des grains de la céramique NBT pure varie entre 0.5 à 2 μm donc elle est en moyenne assez grande. On observe que la taille des grains diminue avec l'augmentation du taux de baryum dans la composition et la distribution des grains devient plus homogène (**fig. III.5**) [89]. Plus particulièrement, pour la composition $x = 0.07$ où la taille moyenne des grains est d'environ 1 micron.

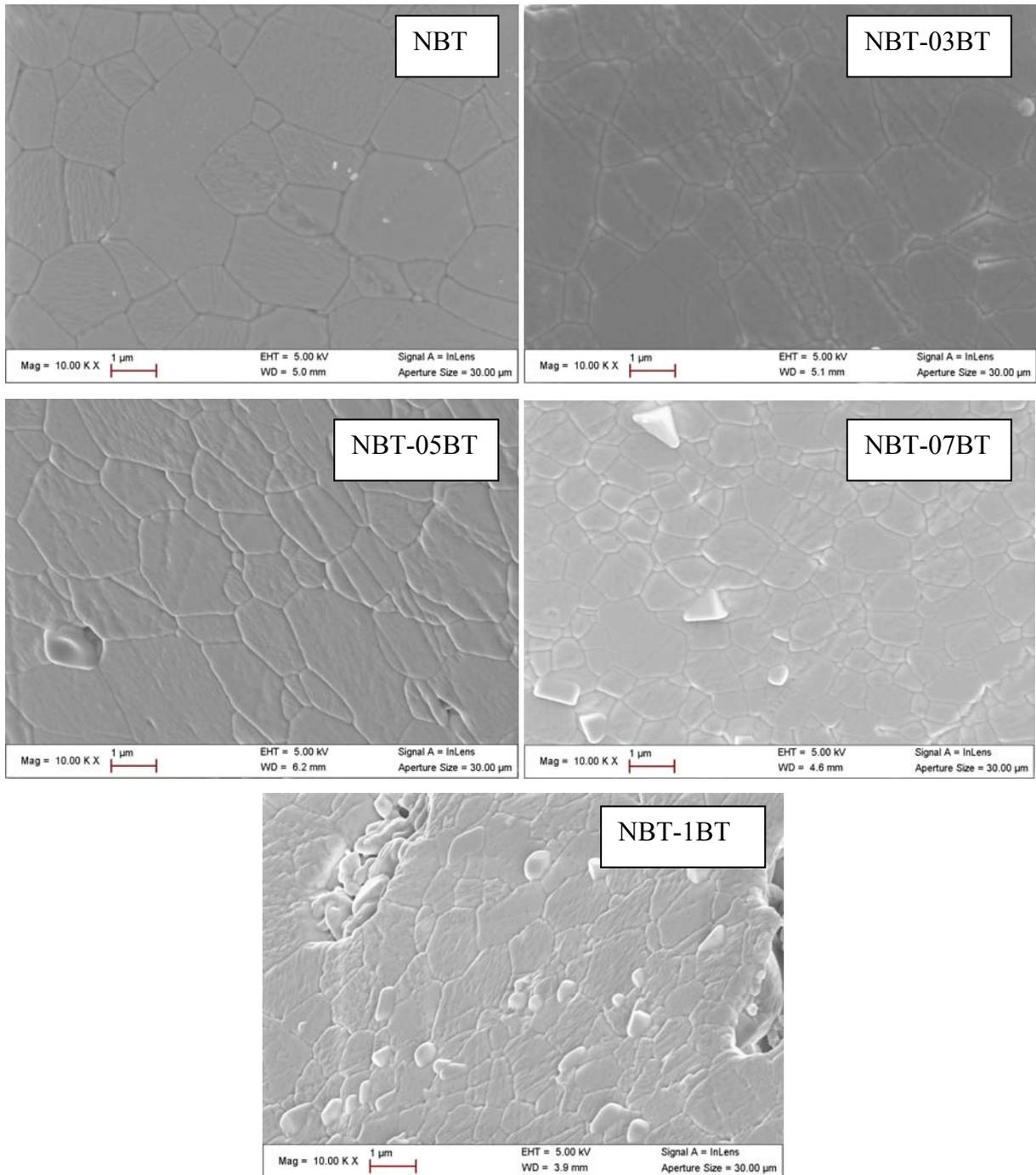


Figure III.5 : Micrographie en MEB des céramiques des systèmes NBT-BT pour $x = 0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1 frittées à 1190°C pendant deux heures.

III.7. Conclusion

Les céramiques élaborées frittées à 1190°C sont denses, elles présentent un taux de densification de l'ordre de 92 à 97 %.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le système NBT-BT est de symétrie rhomboédrique pour $x \leq 0.05$ et une présence de phase morphotrope (MPB) pour $x > 0.05$.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de micron.

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

IV. Caractérisation diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique des céramiques

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus des propriétés diélectriques (la permittivité relative ϵ_r et les pertes diélectriques $\tan \delta$), des propriétés ferroélectriques (le cycle d'hystérésis) et des propriétés piézoélectriques (le coefficient de charge d_{33}) des céramiques du système $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$).

IV.2. Polarisation des céramiques

Avant la polarisation, les céramiques massives obtenues après frittage sont rectifiées pour obtenir des céramiques de mêmes dimensions (épaisseur de 1 mm et diamètre de 10 mm).

On procède ensuite à la métallisation des céramiques (ou électrodage) pour obtenir des condensateurs plans pour réaliser les mesures diélectriques et piézoélectriques. Les faces planes des céramiques sont recouvertes d'une pâte d'argent puis séchées à 60°C pendant 30 minutes, ensuite ces céramiques sont soumises à un traitement thermique à 600°C pendant 15 minutes pour former les électrodes.

IV.2.1. Les méthodes de polarisation

Pour avoir les propriétés ferroélectriques ou piézoélectriques des céramiques obtenues, ces dernières nécessitent initialement une polarisation avec un champ électrique de grande intensité. En général, il y a deux méthodes principales utilisées pour la polarisation de ces matériaux :

IV.2.1.a. Polarisation par champ électrique continu

Cette polarisation s'effectue par deux méthodes :

- 1) Polarisation directe : dans cette méthode la polarisation s'effectue par application d'un champ électrique continu directement sur les deux électrodes du diélectrique.
- 2) Polarisation par l'électrode : cette méthode est basée sur l'application d'un champ électrique continu par une électrode électrique de haut potentiel placé à une distance de quelques centimètres de la surface du diélectrique.

IV.2.1.b. Polarisation par champ électrique alternatif

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

IV.2.2. Méthodes de polarisation utilisées

Pour la polarisation des céramiques, nous avons utilisé ces deux méthodes :

- Polarisation par champ alternatif des céramiques pour obtenir le cycle d'hystérésis.
- Polarisation par champ continue des céramiques pour déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33} .

La polarisation des céramiques s'effectue dans un bain d'huile silicone, le champ électrique externe est de 3kV/mm et il est appliqué pendant 15 minutes. Les conditions de polarisation sont les même pour toutes les compositions étudiées.

IV.3. Mesure des constantes diélectriques

Les céramiques frittées sont assimilées après électrodages à des condensateurs plans. La capacité C et les pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont mesurées à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A lors du refroidissement des échantillons de 600°C à 25°C.

La permittivité relative ϵ_r est déterminée par la relation suivante :

$$\epsilon_r = (e \times C) / (S \times \epsilon_0) \quad (\text{IV-1})$$

Où :

- C : est la capacité mesurée (F)
- e : est la distance entre les deux électrodes (m)
- S : est la surface de l'électrode (m^2)
- ϵ_0 : est la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m.

IV.4. Mesure de la constante piézoélectrique (coefficient de charge d_{33})

Le coefficient de charge d_{33} de mode longitudinal est mesuré pour chaque céramique à l'aide d'un piézoélectrique mètre (Piezotest PM 200) suivant le principe de l'effet direct. Le principe de mesure consiste à appliquer une force F de 1N à une fréquence de 100 Hz sur l'échantillon et à mesurer la variation de charge Q résultante. Le coefficient d_{33} est déterminé par la relation suivante:

$$d_{33} = Q / F \quad (\text{IV-2})$$

avec :

Q : est la charge en pC

F : est la force en N

IV.5. Etude des propriétés diélectriques

La **figure IV.1** présente l'évolution des constantes diélectriques en fonction de la température à la fréquence de 1kHz pour les différentes compositions du système NBT-BT (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$).

Sur les courbes $\epsilon_r = f(T)$, on observe deux anomalies diélectriques pour chaque composition. Ces anomalies sont probablement dues à des transitions de phases.

- La première anomalie est une inflexion (faible bosse) appelée épaulement au voisinage de 100°C. Elle correspond à la transition intermédiaire (ferroélectrique – antiferroélectrique) [90, 91].

La température correspondante à cette transition est appelée la température de dépolarisation (T_d), parce que à cette température l'échantillon est essentiellement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique [92]. Cette température a été considérée comme étant une indication de la stabilité en température des domaines ferroélectriques [93].

- La deuxième anomalie au alentour de 300°C, est un large pic qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique. Cette anomalie correspond à la transition antiferroélectrique – paraélectrique [94-96].

La température qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique est appelée la température maximale (T_m) [97, 93].

On observe une transition de phase diffuse à la température maximale (T_m) en accord avec la nature du système NBT-BT qui est un ferroélectrique relaxeur. La transition de phase diffuse dans les ferroélectriques relaxeurs de type pérovskite complexe a été interprétée par plusieurs auteurs [98, 99]. Dans notre cas, il est considéré que ce comportement devrait être étroitement liée à la coexistence des cations complexes (Na^+ , Bi^{3+} et Ba^{2+}), qui possèdent des rayons semblables mais possèdent aussi des charges et des configurations électroniques différentes dans un site cristallographique équivalent [100-102].

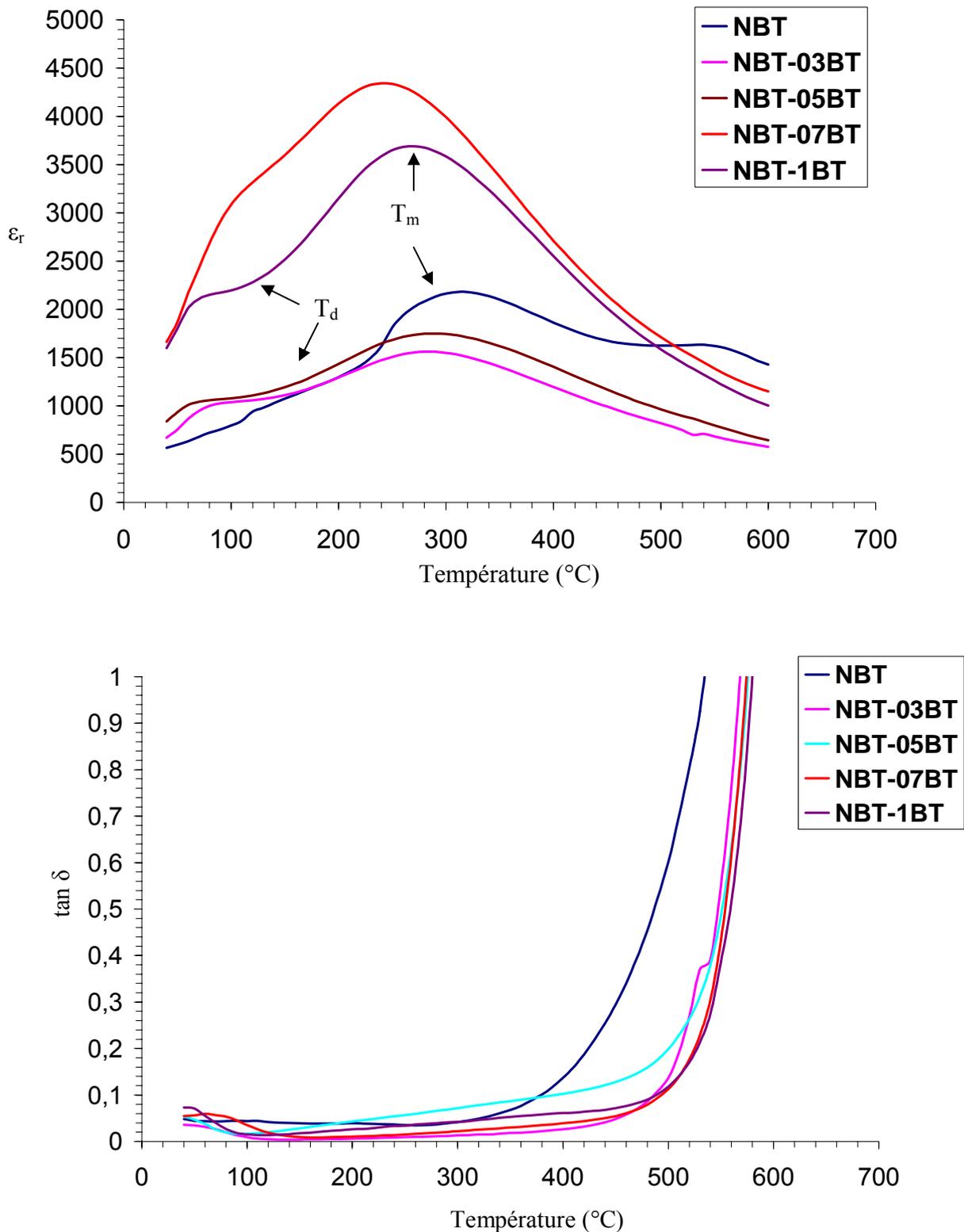


Figure IV.1 : Evolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la température à la fréquence de 1 kHz pour les échantillons du système NBT-BT

Les propriétés diélectriques (ϵ_r , $\tan \delta$), la température maximale T_m et la température de dépolarisation T_d dépendent du taux de baryum dans la composition. On remarque que la permittivité relative diminue pour $x = 0.03$ et $x = 0.05$ par rapport à la composition NBT pure et elle est plus élevée pour $x = 0.07$ et $x = 0.1$ (**figure IV.1**).

La permittivité relative pour la composition $x = 0.07$ est la plus élevée ($\epsilon_r \text{ max} = 4344$) car elle est à la frontière de la phase morphotropique où les deux phases rhomboédrique et tétragonale coexistent [94]. Pour cette composition la polarisation est plus importante [94].

La température maximale T_m diminue avec l'augmentation de la teneur de BaTiO_3 dans le système, elle passe de 320°C pour $x = 0$ à 270°C pour $x = 0.1$.

La température de dépolarisation T_d diminue aussi en fonction du taux de baryum. La diminution de cette température (T_d) induit une diminution de la stabilité des domaines ferroélectriques [93].

On observe que la composition NBT-07BT possède une température de dépolarisation la plus faible ce qui implique une réduction de la stabilité des domaines ferroélectriques. Ce phénomène est dû à la coexistence d'une phase mixte rhomboédrique-tétragonale qui pourrait conduire à plus d'instabilité dans les compositions morphotropique MPB, en raison de l'incompatibilité de leurs réseaux cristallins, entraînant ainsi une diminution de la stabilité des domaines ferroélectriques comparé aux compositions comprenant une seule phase [89, 103, 104].

Pour les courbes $\tan \delta = f(T)$, on observe que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. On constate que les pertes diélectriques augmentent légèrement avec la température jusqu'à T_m et ensuite elles augmentent rapidement à la température $350\text{-}400^\circ\text{C}$.

IV.5.a. Effet de la fréquence sur la permittivité relative pour la composition NBT-07BT

La **figure IV.2** présente l'évolution de la permittivité relative de la composition NBT-07BT en fonction de la température à différentes fréquences.

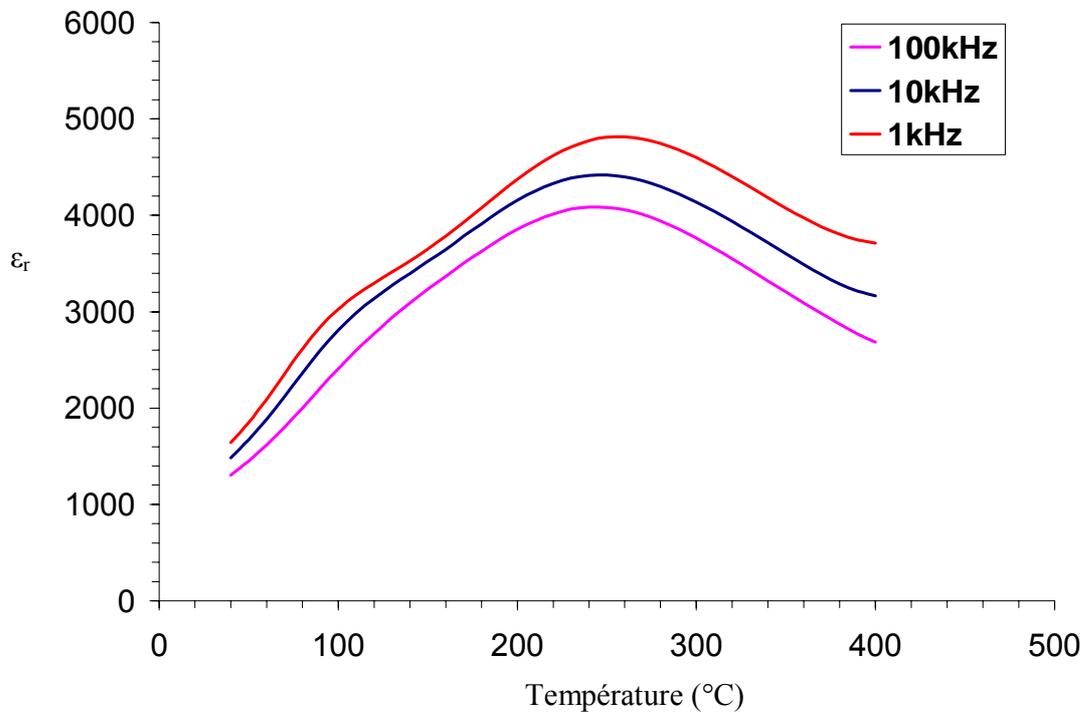


Figure IV.2 : Evolution de la permittivité relative de la composition NBT-07BT en fonction de la température à 1kHz, 10kHz, 100kHz

On constate à partir des courbes $\epsilon_r = f(T)$ (**figure IV.2**) que la composition NBT-07BT est un ferroélectrique relaxeur parce qu'elle possède un comportement typique d'un ferroélectrique relaxeur, qui est caractérisé par une dépendance de la permittivité relative avec la fréquence et par un large pic à la température maximale [89, 97].

A des fréquences élevées, la température de dépolarisation (T_d) évolue progressivement vers des températures élevées et l'épaule devient plus petit quand à la permittivité relative et son maximum diminuent.

IV.6. Etude des propriétés ferroélectriques

La **figure IV.3** présente les cycles d'hystérésis des céramiques du système NBT-BT (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$) à la température ambiante (25°C) et sous 4kV.

On observe des cycles d'hystérésis saturés ce qui confirme la nature ferroélectrique des céramiques.

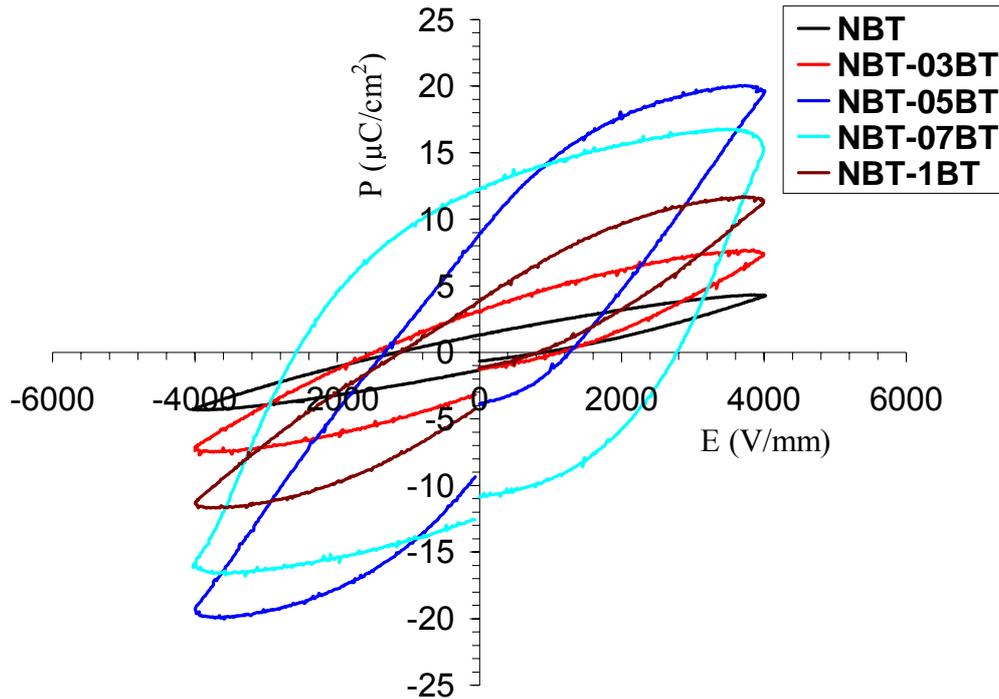


Figure IV.3 : Les cycles d'hystérésis des céramiques du système NBT-BT (avec $x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$) à la température ambiante (25°C) à 4kV.

Sur cette figure, on observe que le cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT est plus large ce qui est dû à une bonne polarisation de cette composition.

Le **tableau IV.1** présente les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) déterminées à partir de la **figure IV.3** en fonction du taux de baryum.

Tableau IV.1 : Les propriétés ferroélectriques des céramiques du système NBT-BT à la température ambiante (25°C)

x (taux de baryum)	E_c (V/mm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
x = 0	739	1.2742
x = 0.03	1132	3.08
x = 0.05	1311	8.8489
x = 0.07	2811	12.18
x = 0.1	714	3.7944

On observe que la polarisation rémanente et le champ coercitif augmentent avec l'augmentation de la concentration de BaTiO₃ dans le système jusqu'à x = 0.07 puis elle diminue pour x = 0.1. La polarisation rémanente élevée est due à une forte ferroélectricité, ce qui améliore les propriétés piézoélectriques [95].

Le cycle d'hystérésis pour x = 0.07 montre un bon comportement de polarisation, avec un champ coercitif (E_c) de 2.8 kV/mm et une polarisation rémanente (P_r) de 12.18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. L'amélioration de ces propriétés pour cette composition est due au fait que la composition NBT-07BT est proche de la phase morphotropique MPB, où les phases tétragonale et rhomboédrique coexistent [105].

La **figure IV.4** présente les cycles d'hystérésis des céramiques du système NBT-BT (avec x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1) à la température de 70°C et sous 4kV.

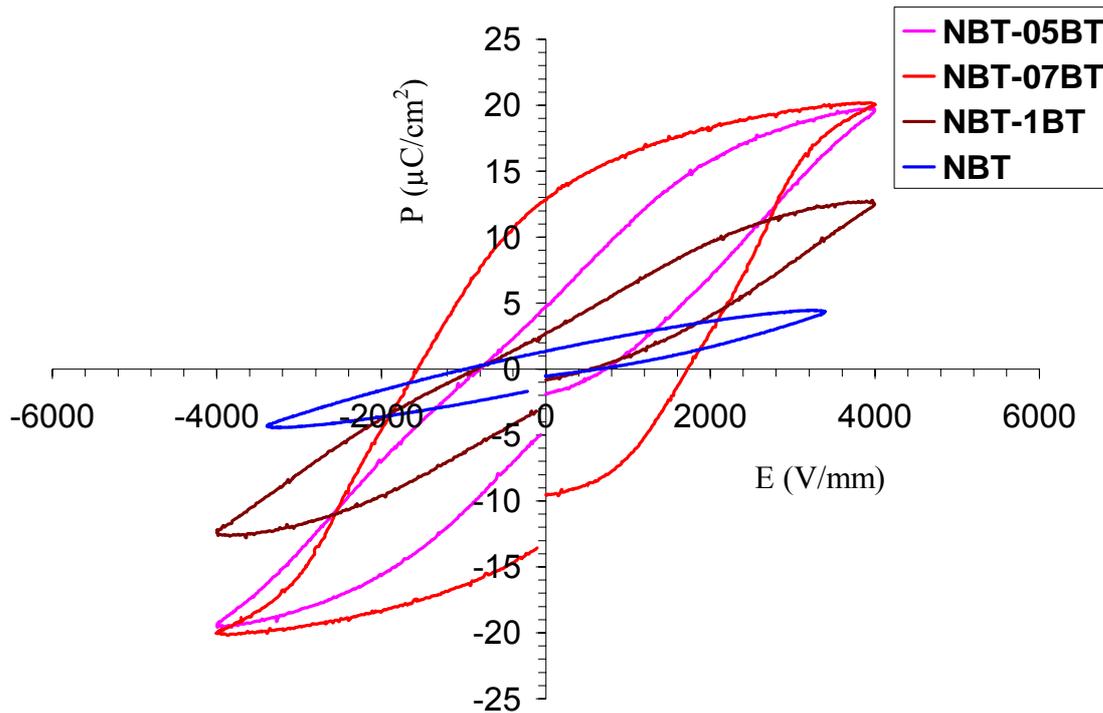


Figure IV.4 : Les cycles d’hystérésis des céramiques du système NBT-BT (avec $x = 0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1) à la température 70°C à 4kV .

Cette courbe présente des cycles d’hystérésis saturés même à 70°C , ce qui confirme que les céramiques de système NBT-BT conservent leur nature ferroélectrique à haute température.

Le **tableau IV.2** rassemble les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) déterminées à partir de la **figure IV.4** en fonction du taux de baryum.

Tableau IV.2 : Les propriétés ferroélectriques des céramiques du système NBT-BT à la température 70°C .

x (taux de baryum)	E_c (V/mm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
$x = 0$	770	1.33
$x = 0.05$	747	4.86
$x = 0.07$	1727	12.77
$x = 0.1$	584	2.56

Le champ coercitif (E_c) augmente légèrement pour $x = 0$ et diminue pour $x = 0.05$ à $x = 0.1$. On observe aussi que la polarisation rémanente (P_r) est constante pour $x = 0$ et $x = 0.07$ mais elle diminue pour $x = 0.05$ et pour $x = 0.1$.

On constate que la composition NBT-07BT possède aussi le champ coercitif (E_c) et la polarisation rémanente (P_r) les plus élevés à 70°C .

IV.6.a. Effet de la température sur le cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT à 4kV

La **figure IV.5** présente les cycles d'hystérésis de la composition NBT-07BT en fonction de la température.

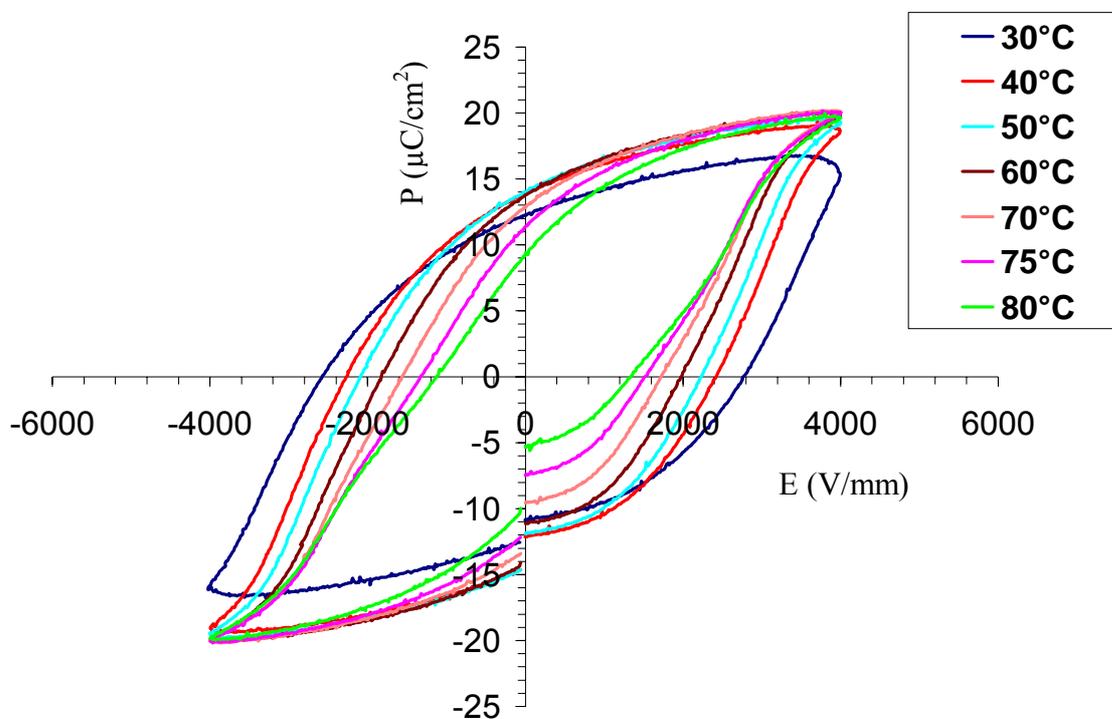


Figure IV.5 : L'évolution du cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT en fonction de la température à 4kV.

Ces cycles d'hystérésis montrent que leurs formes deviennent plus étroites avec l'augmentation de la température, mais ils conservent toujours les caractéristiques ferroélectriques parce qu'on observe des cycles hystérésis sursaturés.

Le **tableau IV.3** présente les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) déterminées à partir de la **figure IV.5** en fonction du taux de baryum.

Tableau IV.3 : Les propriétés ferroélectriques de la céramique de la composition NBT-07BT à différentes températures.

Température (°C)	E_c (V/mm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
30	2791,74	12,26
40	2442,62	13,86
50	2233,88	14,03
60	1990,96	13,76
70	1727,29	12,77
75	1549,07	11,34
80	1358,64	9,42

On observe que le champ coercitif (E_c) diminue avec l'augmentation de la température, tandis que la polarisation rémanente (P_r) augmente pour les températures 30, 40 et 50 °C et elle diminue à partir de la température de 60°C.

IV.6.b. Effet du champ électrique appliqué sur le cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT à la température ambiante (25°C)

La **figure IV.6** présente les cycles d'hystérésis de la composition NBT-07BT en fonction du champ électrique appliqué.

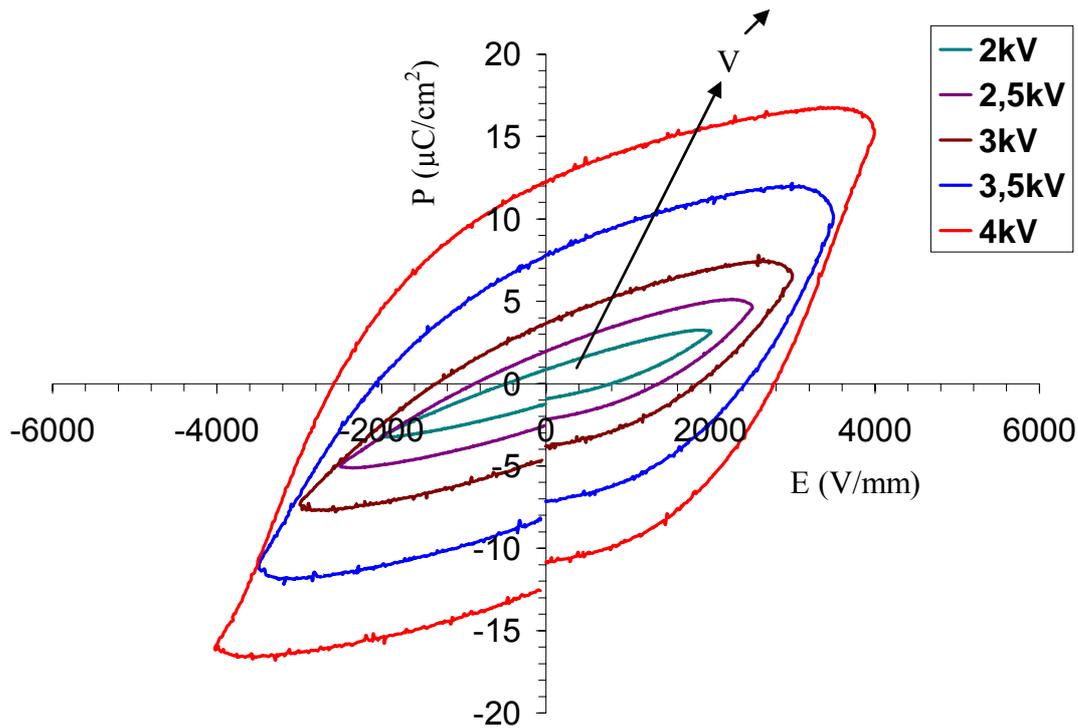


Figure IV.6 : L'évolution du cycle d'hystérésis de la composition NBT-07BT en fonction du champ électrique appliqué à la température ambiante (25°C).

Cette courbe montre des cycles d'hystérésis saturés qui deviennent plus larges avec l'augmentation du champ électrique appliqué, ce qui justifie une bonne polarisation de la composition pour des hautes tensions.

Le **tableau IV.4** présente les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) déterminées à partir de la **figure IV.6** en fonction du taux de baryum.

Tableau IV.4 : Les propriétés ferroélectriques de la céramique de la composition NBT-07BT en fonction du champ appliqué à 25°C.

Champ appliqué (kV)	E_c (V/mm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
2	822	0.78
2.5	1412	1.89
3	1853	3.57
3.5	2457	7.74
4	2811	12.18

Les valeurs du champ coercitif (E_c) et de la polarisation rémanente (P_r) augmentent avec l'augmentation du champ électrique appliqué.

IV.7. Etude des propriétés piézoélectriques

La **figure IV.7** présente la constante piézoélectrique (d_{33}) et la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction du taux de baryum à la température ambiante.

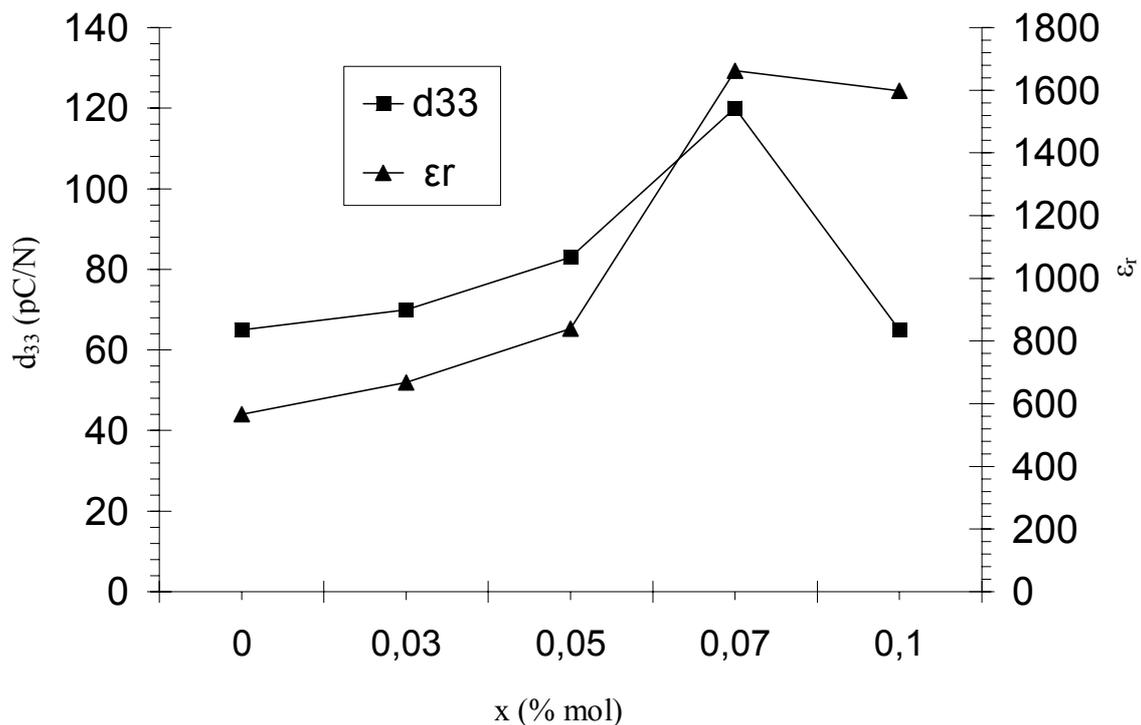


Figure IV.7 : l'évolution de la constante piézoélectrique (d_{33}) et de la constante diélectrique (ϵ_r) en fonction du taux de baryum dans les céramiques du système NBT-BT.

La constante piézoélectrique (d_{33}) et la constante diélectrique (ϵ_r) affichent une variation similaire : les deux paramètres sont améliorés avec l'augmentation de la concentration de BaTiO_3 jusqu'à une valeur maximale à la composition proche de la phase morphotropique MPB ($x = 0.07$) et diminue ensuite pour $x = 0.1$. La constante piézoélectrique (d_{33}) et la permittivité relative (ϵ_r) atteignent des valeurs maximales respectivement 120 pC/N et 1662 pour $x = 0.07$ à la température ambiante.

En règle générale, une polarisation rémanente élevée (P_r) et un champ coercitif (E_c) faible sont responsables des propriétés piézoélectriques élevées. Un champ coercitif faible facilite la réorientation des domaines ferroélectriques au cours de la polarisation électrique et une polarisation rémanente élevée indique une forte ferroélectricité, ce qui améliore les propriétés piézoélectriques [95, 105].

Les résultats montrent que la composition à proximité de la frontière de la phase morphotrope MPB (rhomboédrique-tétraogonale) possède des propriétés piézoélectriques intéressantes. Cette amélioration est attribuée à une augmentation du nombre de direction possible de la polarisation spontanée pour la composition près de la phase morphotrope MPB en raison de la coexistence des phases rhomboédrique et tétraogonale [106]. Huit directions de polarisation le long du plan (111) et six directions de polarisation le long du plan (100) [107].

IV.8. Conclusion

L'étude des propriétés diélectriques, ferroélectrique et piézoélectriques des céramiques du système NBT-BT montre que la céramique de composition NBT-07BT présente une bonne polarisation et d'intéressantes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques à la température ambiante ($\epsilon_r = 1662$, $\tan \delta < 0.05$, $T_m = 240^\circ\text{C}$, $d_{33} = 120\text{pC/N}$). Ces résultats indiquent que cette composition est un matériau prometteur pour les céramiques piézoélectriques sans plomb.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce mémoire, notre travail est consacré à l'élaboration des céramiques NBT-BT par voie sol-gel, à leurs caractérisations de point de vue structurale et microstructurale et à l'étude de leurs propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation des poudres à partir des différents précurseurs de départ, les conditions de traitements thermiques des solutions solides ont été mises au point afin d'obtenir les phases recherchées. Nous les avons caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par l'analyse thermogravimétrique (ATG) calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffractions des rayons X (DRX).

Les analyses IRTF, ATG/DSC et DRX montrent que le début de la cristallisation des poudres NBT pur et substituées dans la structure pérovskite est aux environs de 600°C. La cristallisation complète est obtenue à 800°C.

Les poudres obtenues ont été observées à la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette analyse a montré que les poudres sont formées d'agglomérats compacts constitués de grains plus petits de forme sphérique dont la taille est de l'ordre de 100 à 200 nanomètres. L'état d'agglomération des poudres augmente avec l'augmentation de la quantité de baryum.

La méthode d'analyse de profil des raies a montré que la taille moyenne des cristallites est de l'ordre nanométrique. Cette taille diminue avec l'augmentation du taux de baryum dans la composition.

En conclusion la synthèse par voie liquide sol-gel nous a permis d'obtenir les phases recherchées avec :

- Une grande homogénéité chimique et une grande pureté ;
- Une granulométrie très fine ;
- Et une température de calcination de 800°C inférieure à celle utilisée par voie solide (950°C).

Les céramiques ont été obtenues par frittage à la température de 1190°C pour les cinq compositions ($x = 0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.07 ; 0.1$) du système NBT-BT. Le taux de densification des céramiques est compris entre 92 et 96%.

Les céramiques obtenues ont été analysées par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de micron.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le système NBT-BT est de symétrie rhomboédrique pour $x \leq 0.05$ et une présence de phase morphotrope (MPB) pour $x > 0.05$.

Nous avons étudié les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques NBT-BT obtenues.

La céramique de composition NBT-07BT présente une bonne polarisation et d'intéressantes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques à la température ambiante ($\epsilon_r = 1662$, $\tan \delta < 0.05$, $T_m = 240^\circ\text{C}$, $d_{33} = 120\text{pC/N}$). Ces résultats indiquent que cette composition est un matériau prometteur pour les céramiques piézoélectriques sans plomb.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- [1]: Jaffe, B. Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, p. 317, 1971.
- [2]: E. Boucher. Thèse doctorat, Université de Lyon, n° 02 ISAL 0088, 2002.
- [3]: P. Curie, J. Curie. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, Tome 91, p. 294, 1880.
- [4]: V. Dorcet. Thèse doctorat, Université de Limoges, n°01-2008, 2008.
- [5]: Lambeck, P.V. and Jonker, G.M. Ferroelectric domain stabilization in BaTiO₃ by bulk ordering of defects. Ferroelectrics, vol. 22, p. 729-731, 1978.
- [6]: A. Aydi. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M =Ba,Ca). Thèse doctorat. 2005.
- [7]: B. Guifard. Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doctorat, 1999.
- [8]: G. Sebald. Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation. Thèse doctorat, 2004.
- [9]: IRE Standards on Piezoelectric crystals – Measurements of piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14. S1. Proceeding of IRE, vol. 49, n°7, p. 1161-1169, 1961.
- [10]: Mathias, B. Ferroelectricity. Science. vol. 113, p. 591-596, 1959.
- [11]: IEEE Standard on piezoelectricity, ANSI / IEEE Std, US: IEEE, 176, p. 54, 1987.
- [12]: IRE Standards on Piezoelectric crystals – Determination on the elastic, piezoelectric and dielectric constant: the electromechanical coupling factor. 58 IRE 14. S1. Proceeding of IRE, vol.46, n°4, p. 764-778, 1958.
- [13]: H. Thurnauer, J. Daederick. J.U.S. Patent 2, 429, 588. 1941.
- [14]: B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo. Piezoelectric properties of lead Zirconate – lead titanate solid – solution ceramic ware. J. Appl. Phys., vol. n°25, p. 809, 1954.
- [15]: Y. XU. Ferroelectric Materials and Their applications, North Holland, Elsevier Science, p. 392, 1991.
- [16]: V.M. Goldshmidh, Shrifter Norske Videnskaps – Akad. Oslo1: Matemat. Naturid. Klasse, n°2, 1927.
- [17]: R.C. Pohanka, P.L. Smith. Electronic ceramics Lionel M, LEVINSON, Marcel DEKKER, Recent Advances In Piezoelectric Ceramics, p. 45-145,1988.
- [18]: G.H. Haertling. Ferroelectric Ceramics; History and Technolgg. Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, n°4, p. 797-818, 1999.

- [19]: L. Pauling. The nature of chemical bonds. New-York: Cornell University Press, p. 267, 1967.
- [20]: T.R. Shrout, A. Halliyal. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 66, n°4, p. 704-711, 1987.
- [21]: K. Kakegawa, J. Mohria. Solid State. Communication 24, p. 769-772, 1977.
- [22]: D. Berlincourt. Piezoelectric ceramic compositional development, J. Acoust. Soc. Am., vol. 91, n°5, p. 3034-3040, 1992.
- [23]: S. Rey. Thèse doctorat. Institut National des sciences Appliquées de Lyon, p. 240.1986.
- [24]: P. Colomban, Ceramics Intern, p. 15-23, 1989.
- [25]: P.C. Hiemenz, Principles of colloid and Surface Chemistry Marcel Decker, New-York, 1997.
- [26]: H.B. Weiser, A textbook of colloid Chemistry, Wiley, New York, p. 2-4, 1949.
- [27]: Carl. W. Turner, Ceramic Bulletin, vol. 70, n°9, 1991.
- [28]: J. Livage and M. Henry, C. Sanchez. New J of Chem., vol. 14, p. 513, 1990.
- [29]: C.J. Briker and G. Sherrer. Sol-Gel Science, Physics and Chemistry of sol-gel Processing, Academic Press, Sandiego, 1989.
- [30]: A.C. Pierre, Introduction aux procédés Sol-Gel, p. 8, Editions Septima Paris, 1992.
- [31]: P.J. Flory, Principles of polymer Chemistry, Cornell University Press, THACA, New York, Chapitre IX, 1953.
- [32]: D.P. Partlow, B.E. Yoldas, J. Non Cryst. Solids, vol. 46, p. 153-161, 1981.
- [33]: J.D. Mackenzie. J. Non-Cryst. Solids, vol. 48, p. 1-10, 1982.
- [34]: J.D. Mackenzie. (Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites), edited by L. L. Hench and Ulrich (Wiley, New York, 1984).
- [35]: C.R. Cho, M.S. Jang, S.Y. Jeong, Y.B. Kim. Cryst. Res. Technol. vol.28, n°8, p. 1085-1092, 1993.
- [36]: Smolenskii, G.A., et al., New ferroelectrics of complex composition. Soviet Physics – Solid State, 2(11): p. 2651-2654, 1961.
- [37]: Zvirgzds, J.A., et al., 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.
- [38]: Vakhrushev, S.B., et al., Phase transition in sodium-bismuth titanate. JETP Letters, 35: p. 134, 1982.

- [39]: Jones, G.O. and 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*, B58: p. 168-178, 2002.
- [40]: Tan, X., H. He, and J.-K. Shang, In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics. *Journal of Materials Research*, 20(7): p. 1641-1653, 2005.
- [41]: Glazer, A.M., The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica*, B28: p. 3384-3392, 1972.
- [42]: Vakhrushev, S.B., et al., Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate. *Ferroelectrics*, 63: p. 153-160, 1985.
- [43]: Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 165: p. 249-253, 1995.
- [44]: Suchanicz, J., Investigations of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, 172, p. 455-458, 1995.
- [45]: Kusz, J., et al., High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. *Phase Transitions*, 70, p. 223-229, 1999.
- [46]: Petzelt, J., et al., 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.
- [47]: Geday, M., et al., 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.
- [48]: Kreisel, J., et al., High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. *Physical Review B*, 63, p. 174106, 2001.
- [49]: Emel'yanov, S.M., et al., Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals. *Soviet Physical Solid State*, 26(6), p. 1151-1152, 1984.
- [50]: Li, Y., et al., Piezoelectric 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.
- [51]: Xu, Q., et al., Synthesis and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 90, p. 111-115, 2005.
- [52]: 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.
- [53]: Jaffe, B., W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London and New York: Academic Press, 1971.

- [54]: Suchanicz, J. 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]: Suchanicz, J., Behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics in the A.C. electric field. *Ferroelectrics*, 209, p. 561-568, 1998.
- [56]: Sakata, K. and Y. Masuda, Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics. *Ferroelectrics*, 7, p. 347-349, 1974.
- [57]: Suchanicz, J., et al., Axial pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic. *Physica Status Solidi b*, 225(2), p. 459-466, 2001.
- [58]: Roleder, K., et al., The piezoelectric effect in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, p. 5399-5406, 2002.
- [59]: Gomah-Pettry, J.-R., 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, 2002.
- [60]: Suchanicz, J., 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.
- [61]: Suchanicz, J., et al., 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.
- [62]: Y.Q. Chen, X.J. Zheng, X. Feng, S.H. Dai, D.Z. Zhang, *Materials Research Bulletin*, vol. 45, Issue 6, p. 717-721, June 2010.
- [63]: Y.Q. Chen, X.J. Zheng, W. Li, *Materials Science and Engineering: A*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 May 2010.
- [64]: Shen, Peipei Wang, *Ceramics International*, vol. 34, Issue 6, p. 1561-1563. August 2008.
- [65]: X. P. Jiang, Q. Yang, Z. D. Yu, F. Hu, C. Chen, N. Tu, Y. M. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, Issues 1-2, p. 276-280, 18 March 2010.
- [66]: Y. Wang, G. Xu, X. Ji, Z. Ren, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 475, Issues 1-2, 5, p. L25-L30, May 2009.
- [67]: X. P Jiang, M. Lin, N. Tu, C. Chen, Y. M. Li, *Materials Science and Engineering: B*, In Press, Uncorrected Proof, Available online 22 June.
- [68]: L. Hou, Y.D. Hou, X.M. Song, M.K. Zhu, H. Wang, H. Yan, "Sol-gel-hydrothermal synthesis and sintering of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanowires", *Materials Research Bulletin*, 41, p. 1330-1336, 2006.
- [69]: F. Soares-Carvalho, thèse Doctorat, Université de Limoges. n°23, 1996.
- [70]: I.D. Varma et R.C. Mehrotra, *J. Chem. Soc.*, p.2966, 1960.

- [71]: P. Golomban. *Ceramics Intern*, vol.15, n°23, 1989.
- [72]: F. Chaput and J.P. Boilot, 6 th CIMTEC Congr, on High Techn. Céramics, Milan, June 23-28, 1986. p. 1459-1468 (Edited by P. Vincenzi 1987).
- [73] : E. Mercadelli, A. Sanson, C. Capiani, 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.
- [74]: H. Kriegsmann, K. Licht, *Z. Elek.*, vol.62, p.1163, 1958.
- [75]: K.A. Mauritz, C.K. Jones., *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.40, p.1401, 1990.
- [76] : C.T. Lin, B.W. Scanlan, J.D. Mcneill, J.S.J. Webb Lili, R.A. Lipeles, P.M. Adams, M.S. Leung., *Master.Res.Bull.*, vol.7, n°9, p. 2546-2554, 1992.
- [77]: S. Weilu et al. *RMB*, vol.35, p. 1303-1312, 2000.
- [78] : F. Chaput. Thèse Doctorat, Université de Limoges, n° 34-88, 1988.
- [79]: Y.D. Hou, L. Hou, T.T. Zhang. M.K. Zhu, H. Wang, H. Yan, “(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Nanowires: Low-Temperature Sol-Gel-Hydrothermal Synthesis and Densification” *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [6], p. 1738-1743, 2007.
- [80]: 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.
- [81]: 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.
- [82]: S. F. Bartram, R. A. Slepetyts, *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 493, 1961.
- [83]: O. Elkechai. Thèse Doctorat, Université de Limoges. n°33, 1995.
- [84]: 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.
- [85]: Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Lee, J. Zhou, H. Sun, Y. Li, “Structure, piezoelectric properties and ferroelectric properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃ system”, *Journal of Alloys and Compounds*. 381, p. 221–225, 2004.
- [86]: G. Cizeron, *Le frittage sous son aspect physico-chimique. L’industrie céramique*, vol. 611, n°10, p.713-729, 1968.
- [87]: 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.*
Pittsburgh: Material Research Society, vol.453, p. 461-466, 1997.

- [88]: 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.
- [89]: M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, O. Jeong Nam, “Structure and electrical properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃ piezoelectric ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 28, p. 843–849, 2008.
- [90]: H.D. Li, C.D. Feng, W.L. Yao, “Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃ morphotropic-phase-boundary composition”, *Mater. Lett.* 58, p. 1194–1198, 2004.
- [91]: K. Sakata, T. Takenaka, Y. Naitou, *Ferroelectrics*, 131, p. 219, 1992.
- [92]: S.J. Zhang, T.R. Shrout, H. Nagata, Y. Hiruma, T. Takenaka, *IEEE Trans. Ultrasonic Ferroelectr.* 54, p. 910, 2007.
- [93]: B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, “Electrical properties of (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, p. 2115–2121, 2002.
- [94]: T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, p. 2236, 1991.
- [95]: X.X. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *Solid State Commun.* 125, p. 395, 2003.
- [96]: C.G. Xu, D.M. Lin, K.W. Kwok, “Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics”, *Solid State Sci.* 10 p. 934–940, 2008.
- [97]: P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, J. Hao, “Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Sm₂O₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics” *Materials Chemistry and Physics* 124, p. 1065–1070, 2010.
- [98]: G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 3 (1958) 1380.
- [99]: L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 76 p. 241, 1987.
- [100]: Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, “Effect of bismuth excess on ferroelectric and piezoelectric properties of a (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ composition near the morphotropic phase boundary”, *Journal of Alloys and Compounds*, 471, p. 310–316, 2009.
- [101]: Q. Xu, Y.H. Huang, M. Chen, W. Chen, B.H. Kim, B. K. Ahn, “Effect of bismuth deficiency on structure and electrical properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO₃ ceramics”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, p. 1996–2003, 2008.
- [102]: Q. Xu, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, B. K. Ahn, “Effect of Ln₂O₃ (Ln = La, Pr, Eu, Gd) addition on structure and electrical properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO₃ ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 463, p. 275–281, 2008.

[103]: X. H. Dai, A. Digiovanni, D. Viehland, “Dielectric properties of tetragonal lanthanum modified lead zirconate titanate ceramics”, *J. Appl. Phys.*, 74, p. 3399–3405, 1993.

[104]: M. S. Yoon, H. M. Jang, S. Kim, “Spontaneous micro–macro ferroelectric domain switching in PbZrO_3 -doped $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 system” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 4, p. 1916–1921, 1995.

[105]: Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, “Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system compositions”, *Materials Letters*. 59, p. 2437 – 2441, 2005.

[106]: Y. Hosono, K. Harada, Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, p. 5722, 2001.

[107] : C.A. Randall, N. kim, J.P. Kucera, W. Cao, TR. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, p. 677, 1998.

ANNEXE

Analyse thermogravimétrique et analyse calorimétrie différentielle à balayage ATG-DSC :

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique d'analyse thermique, qui permet de mesurer en fonction du temps ou de la température, l'énergie thermique ou le flux de chaleur nécessaire pour composer la différence de température entre le système étudié et un système de référence (inerte) chauffés ou refroidis.

Les variations de température détectées par DSC signalent des transformations endothermiques comme la déshydratation, la décomposition ou des effets exothermiques qui sont associés aux réactions de réduction ou d'oxydation ou aux transformations structurales c'est-à-dire la cristallisation.

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 *STA 449 F3 Jupiter*, qui permet la mesure des variations de masse et des effets thermiques entre -150°C et 2000°C.

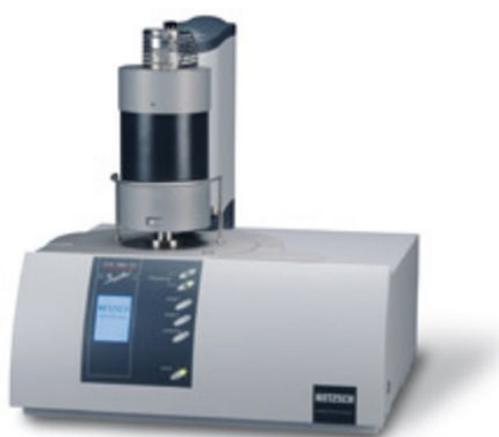


Figure 1 : analyseur thermique simultané NETZSCH STA 449 F3 Jupiter

Mesure de la densité :

La densité des échantillons solides est déterminée par pesée sur une balance de précision et par mesure du volume à l'aide d'un pycnomètre à hélium *AccuPyc 1330* de la marque Micromeritics, voir figure 2. Le volume est déterminé en mesurant la variation de pression d'hélium entre deux chambres calibrées : la chambre échantillon et la chambre d'expansion. En utilisant l'hélium, on atteint par cette mesure la densité squelettique de la céramique quand celle-ci présente de la porosité ouverte. L'appareil peut mesurer un volume V allant jusqu'à 12 cm^3 , avec une précision de $\pm 0.01\%$.



Figure 2: Pycnomètre à hélium Accupyc 1330

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 : $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$.

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un spectre présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du

matériau, et la structure cristalline. Les spectres des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF.

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

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



Figure 3: 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 $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. 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 4. Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou l'analyse chimique.

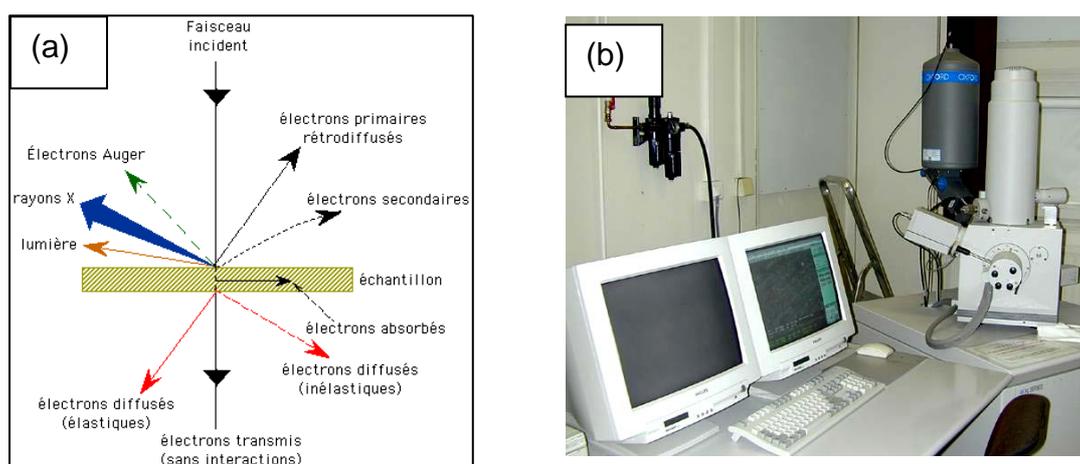


Figure 4: (a) Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et les signaux émis par le matériau, (b) photo MEB

- 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 semi-quantitative d'un échantillon en identifiant, grâce à leurs énergies respectives, les éléments présents dans le matériau.

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

Mesure des propriétés diélectriques :

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



Figure 5 : 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 5 : 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 6 : Piézomètre (Piezotest PM200)

Résumé :

Les matériaux céramiques de composition $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (avec $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) ont été synthétisés par voie sol-gel et ont été étudiés de point de vue : structure cristalline, microstructure, propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

Les résultats ont révélé que la température de cristallisation de la phase pérovskite pure de la poudre préparée par le procédé sol-gel est de l'ordre de 600°C . La phase morphotropique (rhomboédrique-tétraogonale (MPB)) est obtenue pour la composition $0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.07\text{BaTiO}_3$. Cette dernière présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques optimales, elle montre une constante piézoélectrique ($d_{33} = 120 \text{ pC/N}$), le comportement ferroélectrique observé montre une polarisation rémanente ($P_r = 12.18 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) avec un champ coercitif ($E_c = 2.11 \text{ kV/mm}$) et les propriétés diélectriques sont intéressantes ($\epsilon_r > 1500$ et $\text{tg } \delta < 0.1$).

Le matériau céramique piézoélectrique de cette composition ($0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.07\text{BaTiO}_3$) est un bon candidat pour des applications dans des différents dispositifs piézoélectriques sans plomb.

Abstract:

The crystal structure, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ceramics compositions for $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$ and 0.1 were investigated. Structural variation according to the system composition was investigated by X-ray diffraction analyses. The results revealed that the synthesizing temperature for pure perovskite phase powder prepared by the present sol-gel process is much lower (600°C), and a rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary (MPB) is found for $x = 0.07$ composition which shows the highest remanent polarization value and smallest coercive field. The optimum dielectric and piezoelectric properties were found in the $0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.07\text{BaTiO}_3$ compositions, show good performance with good piezoelectric properties (piezoelectric constant d_{33} of 120 pC/N) (figure 1), the good polarization behaviour was observed with remnant polarization ($P_r = 12.18 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$), coercive field ($E_c = 2.11 \text{ kV/mm}$) (figure 2), and enhanced dielectric properties $\epsilon_r > 1500$. The $0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.07\text{BaTiO}_3$ composition ceramics is a promising lead-free piezoelectric candidate for applications in different devices.