

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre *50 /2020*

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr : MESRAR MOHAMMED

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Sujet de la thèse : Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux Matériaux Diélectriques, Piézoélectriques à Base de NBT/KBT

Formation Doctorale : Sciences de l'ingénieur Sciences Physiques, Mathématiques et Informatique

**Thèse présentée et soutenue le 16/10/2020 à 15h au centre de conférences devant le jury
composé de :**

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
FARID ABDI	PES	FST FES	Président
ELMOSTAFA KHECHOUBI	PES	FS MEKNES	Rapporteur
EL MOSTAPHA LOTFI	PES	ENSET RABAT	Rapporteur
ABDELILAH RJEB	PES	FSDM FES	Rapporteur
NOUREDDINE IDRISSE KANDRI	PES	FST FES	Examineur
TAJ-DINE LAMCHARFI NOR-SAID ECHATOU	PES	FST FES	Directeurs de thèse

Laboratoire d'accueil : Signaux, Systèmes et Composants
Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès





Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Dédicaces

Mes dédicaces vont :

À mon père

À ma mère

À ma sœur : Laila

À mes nièces : Hiba, Lina, Zhour

À mon neveu : Adam

À mes frères : Nabil, Aissam, Hamza

À ma fiancée : Amal

Pour m'avoir toujours encouragé et soutenu. Merci pour votre patience, notamment dans la dernière ligne droite, où j'étais particulièrement insupportable.

À la mémoire de mon frère Hicham Qu'Allah t'accorde paix et miséricorde



Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

- Monsieur le Pr Mounir El Achaby, Centre de recherche matériaux & énergie de la Faculté des Sciences Ben M'Sik, pour les caractérisations RAMAN et infra-rouge IR.
- Monsieur le Pr ZAITAN HICHAM, laboratoire génie des procédés et environnement, pour les caractérisations photocatalytique.
- Madame Raja BELAABED, de la Cité de l'Innovation, pour les caractérisations de DRX.
- Monsieur HAMZA EL BRAHMI, de la Cité de l'Innovation, pour les caractérisations de MEB
- Monsieur Redouane OUAFI, de la Cité de l'Innovation, pour les caractérisations de RAMAN.

J'adresse un grand Merci à l'ensemble du corps enseignants du département de Génie électrique et aux chefs de département de Génie électrique et de Sciences et Techniques.

Je tiens à exprimer mes plus profonds et sincères remerciements à Monsieur le Doyen Moustapha IJAALI de la Faculté des Sciences et Technique de Fès ainsi que tous les personnels techniques et administratifs de la Faculté.

Je souhaite remercier mes amis (Nasser, Najwa, Malak, Amine, Lahcen, youness, zarwal, hafess, houcine...), sur qui j'ai toujours pu compter pour passer de bons moments de joie et de fête.

Enfin, j'aurais une pensée toute particulière pour ma petite famille, qui m'a témoigné un soutien indéfectible dans l'accomplissement de ma thèse. Qu'ils en soient ici très chaleureusement remerciés.



Centre d'Etudes Doctorales Sciences et Techniques de l'Ingénieur
Faculté des Sciences et Techniques - Fès ; Route d'Imouzzer, B.P. 2202 Fès-, Maroc –
Tél. : (212) 5 35 60 80 14 ; Tél. : (212) 5 35 60 29 53 ; Fax : (212) 5 35 60 82 14 ; Site web : www.fst-usmba.ac.ma

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse et la caractérisation des matériaux sans plomb dérivant de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par différentes techniques (états solide, sol-gel et hydrothermale), sous formes de poudres massives. Dans un premier temps, les voies de synthèses ont permis l'obtention de la phase pérovskite de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur sans aucune détection de phase secondaire. Pour chaque voie de synthèse, différents paramètres influençant la structure ou la forme des micro-objets ont été étudiés. Par optimisation des paramètres de synthèse, il a été possible de réduire la température de la synthèse des $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à 200°C seulement, au lieu de 1000°C en méthode de l'état solide. Ainsi, la synthèse hydrothermale a permis de réaliser des grains de grande taille et de morphologie hexagonale en utilisant des oxydes et des carbonates comme matières premières à des températures basses de 200°C. Les propriétés diélectriques ont été mesurées en fonction de la température à des fréquences allant de 500Hz à 2MHz pour l'ensemble de nos céramiques mettant en avant le caractère dispersive de ces derniers. Dans un deuxième temps, le mélange de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec le BaTiO_3 et $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ dans des solutions solides binaire et ternaire ont été étudiées par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'impédance. L'étude révèle la complexité mais aussi la richesse des phénomènes physiques dans ces familles de composés : les séquences des transitions de phases, l'influence du dopant (Ba^{2+} et K^+) sur les propriétés physico-chimiques des matériaux, la relation étroite entre propriétés diélectriques et caractéristiques structurales. En effet, les caractéristiques cristallines des solides obtenus permettent clairement de distinguer trois domaines selon les valeurs x (Ba^{2+} et K^+), pour les valeurs croissantes de x ($\leq 0.03\text{BT}$ et $\leq 0.12\text{KBT}$) ainsi, Pour les valeurs les plus élevées de x ($\geq 0.08\text{BT}$ et $\geq 0.20\text{KBT}$), les solides obtenus sont des solutions solides avec une structure cristalline monophasé. Enfin, entre ces deux domaines ($0.05 \leq x\text{BT} \leq 0.07$ et $0.16 \leq x\text{KBT} \leq 0.20$), les solides obtenus sont biphasés de groupe d'espace ($\text{R3c} + \text{P4bm}$) formant ainsi la zone morphotropique MPB. La substitution de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par Ba^{2+} et K^+ améliore les propriétés diélectriques là où la solution solide appartenant à la zone MPB possède les meilleures propriétés diélectriques par rapport aux autres solutions solides. Une transition de phase diffuse au sein de l'ensemble de ces composés est toutefois mise en évidence. Par la suite, nous avons déterminé les coefficients électromécaniques K_p et K_{31} des composés obtenus à partir des fréquences de résonance (f_r) et anti-résonance (f_a) pour chaque température de mesure et en fonction du dopage. D'autre part, les solutions solides ternaire $(1-x-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3 - y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ont été élaborées par deux voies de synthèse : la voie de réaction à l'état solide et le processus hydrothermale. Ainsi, nous avons mis en évidence les avantages de la synthèse hydrothermale vis à vis la cristallinité, la taille, la morphologie des grains et les propriétés diélectriques. Finalement, l'une des originalités de ce travail consiste à améliorer l'activité photocatalytique des $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, à travers des essais paramétriques pour évaluer l'impact de la concentration en masse et du pH du milieu sur la photodégradation du colorant bleu de méthylène (BM).

Mots clefs : Solution solide (1-x)NBT-xBT, (1-y) NBT-yKBT, (1-x-y)NBT-xBT-yKBT, L'état solide, Sol-gel, Hydrothermale, Diélectriques, Fréquences de résonance, Fréquences anti-résonance, Coefficients électromécaniques, Activité photocatalytique.



Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Abstract

This work is based on the synthesis and characterization of lead-free materials derived from $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ by different techniques (solid state, sol-gel and hydrothermal), in the form of solid powders. In a first step, the synthesis methods permitted to obtain the perovskite phase of pure $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ without any secondary phase detection. For every synthesis method, different parameters influencing the structure or shape of the micro-objects were studied. By optimizing the synthesis parameters, it was possible to reduce the temperature of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthesis to only 200°C instead of 1000°C in the solid state method. Therefore, hydrothermal synthesis has made it possible to produce large grain sizes with hexagonal morphology using oxides and carbonates as starting element at low temperatures of 200°C . The dielectric properties were measured as a function of temperature at frequencies ranging from 500Hz to 2MHz for all our ceramics showing their dispersive nature. In a second step, the mixture of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ with BaTiO_3 and $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ in binary and ternary solid solutions was studied by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy. The study reveals the complexity but also the richness of the physical phenomena in these families of compounds: the sequences of phase transitions, the influence of the dopant (Ba^{2+} and K^+) on the physico-chemical properties of the materials and the relation between dielectric properties and crystalline structure. Indeed, the crystalline characteristics of the solids obtained clearly impose to distinguish three domains according to the values of x (Ba^{2+} and K^+), for the increasing values of x ($\leq 0.03\text{BT}$ and $\leq 0.12\text{KBT}$) as well as, for the highest values of x ($\geq 0.08\text{BT}$ and $\geq 0.20\text{KBT}$), the solids obtained are solid solutions with a single-phase crystalline structure. Finally, between these two domains ($0.05 \leq x\text{BT} \leq 0.07$ and $0.16 \leq x\text{KBT} \leq 0.20$), the solids obtained are biphasic of space group ($\text{R}3\text{c} + \text{P}4\text{bm}$) thereby forming the morphotropic zone MPB. Substitution of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ with Ba^{2+} and K^+ improves the dielectric properties where the solid solution belonging to the MPB zone has the highest dielectric properties compared to other solid solutions. However, a diffuse phase transition within all of these compounds appears to be evident. Subsequently, we determined the electromechanical coefficients K_p and K_{31} of the compounds obtained from the resonance (fr) and anti-resonance (fa) frequencies for each measurement temperature and as a function of the doping. On the other hand, the $(1-x-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3 - y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ternary solid solutions were developed by two synthesis routes: the solid state and the hydrothermal process. Thus, we have revealed the advantages of hydrothermal synthesis with respect to cristallinity, size, grain morphology and dielectric properties. Finally, one of the originalities of this work consisted in improving the photocatalytic activity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, through parametric tests to evaluate the impact of the mass concentration and pH of the environment on the photodegradation of the methylene blue (BM) colorant.

.Keywords : Solid solution $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$, $(1-y)\text{NBT}-y\text{KBT}$, $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$, Solid state, Sol-gel, Hydrothermal, Dielectrics, Resonance frequencies, Anti-resonance frequencies, Electromechanical coefficients, Photocatalytic activity.

Table des matières

Table des matières

THESE DE DOCTORAT	1
Présentée par.....	1
Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Etude Bibliographique	5
1. Introduction.....	6
2. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb.....	6
2.1. Historique et contexte générale.....	6
2.2. Titanate de sodium et de bismuth : $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT)	8
2.3. Le titanate de baryum BaTiO_3 (BT)	20
2.4. Titanate de potassium et de bismuth : $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (KBT)	22
3. Conclusion	23
CHAPITRE II : Techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations	25
1. Introduction.....	26
2. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie solide.....	26
2.1. Principe et mécanisme de la réaction à l'état solide	26
2.2. Protocole de préparation de la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	27
2.3. Mesure de la densité relative (d_r)	29
3. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par le procédé sol-gel	29
3.1. Principe et mécanisme de la voie sol-gel	29
3.2. protocole de préparation de la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	31
4. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale	33
4.1. Principe et mécanisme de la voie hydrothermale.....	33
4.2. Contrôle des paramètres de synthèse	34
4.3. Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale	34
4.4. Protocole de préparation de la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	36
5. Caractérisations physico-chimiques des matériaux.....	38
5.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	38
5.2. Affinement structural	40
5.3. Analyse microstructurale	42
5.4. Spectroscopie Raman	43
5.5. Mesures diélectriques	45
6. Conclusion	48
CHAPITRE III : Synthèse des poudres et de céramiques de type $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	49
1. Introduction.....	50

Table des matières

2.	Synthèse de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par voie solide	50
2.1.	Cycle de Calcination.....	50
2.2.	Caractérisation des phases formées par diffraction de rayons X.....	52
3.	Raffinement Rietveld.....	53
4.	Stabilité de la structure $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	54
5.	Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB	56
5.1.	La mise en forme de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	56
5.2.	Le frittage des céramiques de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	57
6.	Étude vibrationnelle	59
6.1.	Analyse des poudres par diffusion Raman	59
7.	Études des propriétés diélectriques.....	61
8.	Synthèse de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par voie sol-gel.....	63
8.1.	Cycle de Calcination.....	63
8.2.	Analyse microstructurale MEB	66
8.3.	Étude vibrationnelle	67
9.	Études des propriétés diélectriques.....	69
10.	Synthèse de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale	70
11.	Effet de la température	70
11.1.	Caractérisation des phases formées par diffraction de rayons X.....	72
12.	Raffinement Rietveld.....	73
13.	Contrôle de la morphologie	74
13.1.	Mise en forme	74
13.2.	Cycle de frittage.....	75
13.3.	Les micrographies MEB	76
14.	Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman	76
15.	Propriétés diélectriques de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	77
15.1.	La permittivité et les pertes diélectriques.....	77
16.	Conclusion	78
CHAPITRE IV : Élaboration et caractérisations des céramiques de type $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par la voie solide 81		
1.	Introduction.....	82
PARTIE A. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$		
1.	Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ par la voie solide.....	82
1.1.	La sélection du dopant Ba^{2+}	82
1.2.	Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$	83

Table des matières

1.3.	Analyses par diffraction des rayons X	85
1.4.	Étude Morphologique	92
1.5.	Analyse des poudres par diffusion Raman	94
1.6.	Etude des propriétés diélectriques des pérovskites complexe $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 98	
PARTIE B. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$		
1.	Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie solide	119
1.1.	La sélection du titanate de bismuth et de potassium	119
1.2.	Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	119
1.3.	Procédure expérimentale.....	120
1.4.	Analyses par diffraction des rayons X	121
1.5.	Analyse des poudres par diffusion Raman	126
1.6.	Contrôle de la morphologie par MEB.....	128
1.7.	Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	131
PARTIE C. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$		
1.	Synthèse de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie solide 139	
1.1.	Le choix du système ternaires	139
1.2.	Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 140	
1.3.	Analyses par diffraction des rayons X	143
1.4.	Analyse des poudres par diffusion Raman	147
1.5.	Contrôle de morphologie par MEB.....	150
1.6.	Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	153
2.	Conclusion	162
CHAPITRE V : Elaboration et caractérisation des céramiques de type $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale 164		
1.	Introduction.....	165
PARTIE A. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$		
1.	Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ par la voie hydrothermale	165
1.1.	Procédé d'élaboration de la solution solide.....	165
1.2.	Caractérisation structurale par diffraction X.....	167
1.3.	Contrôle de morphologie par MEB.....	171
1.4.	Analyse Raman	175

Table des matières

2. Etude des propriétés diélectriques des pérovskites complexe $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	178
2.1. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en fonction de la température	179
2.2. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en fonction de la fréquence.....	187
2.3. Etude de l'impédance	191
2.4. Caractère diffus	193
PARTIE B. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	
1. Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale	195
1.1. Procédé d'élaboration	196
1.2. Traitement thermique.....	197
1.3. Mise en forme	198
2. Caractérisation structurale par diffraction X.....	198
3. Contrôle de la morphologie par MEB.....	203
3.1. Frittage des échantillons	203
3.2. Analyse de la surface par MEB	204
4. Étude vibrationnelle	206
5. Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	208
5.1. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température	208
5.2. Caractère diffus	212
PARTIE C. Elaboration et caractérisation physico-chimique du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	
1. Synthèse de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale.....	216
1.1. Le choix du système ternaire.....	216
1.2. Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	218
2. Caractérisation structurale par diffraction du rayon X	220
3. Contrôle de morphologie par MEB.....	229
3.1. Frittage des échantillons	229
3.2. Analyse de la surface par MEB	230
4. Analyse Raman	232
5. Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	235
5.1. Caractère diffus	238
6. Conclusion	240

Table des matières

CHAPITRE VI : Etude de l'activité photocatalytique de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale.....	242
1. Introduction.....	243
2. Mécanisme de la photocatalyse.....	244
3. Préparation de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie hydrothermale.....	246
4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	247
5. Microscopie électronique à balayage	248
6. Protocole expérimentale.....	248
6.1. Objectif de la manipulation.....	249
6.2. Etude de l'activité photocatalytique	250
6.3. Effet de masse	251
6.4. Effet du pH.....	251
7. Conclusion	252
Conclusion Générale	254
Références	259

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I-1 Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques entre 1950 et Novembre 2008.	7
Figure I-2 Comparaison des propriétés électriques entre le PZT et les piézoélectriques sans Plomb : a) permittivité en fonction de la température de Curie des composés; (b) Coefficient piézoélectrique en fonction de la température de Curie des composés [5].	8
Figure I-3 Représentation de la maille rhomboédrique de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [12]	10
Figure I-4 Diagramme de phase de la solution solide composée du NBT, KBT et BT. [16]	11
Figure I-5 Représentation de la structure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante [17]	13
Figure I-6 Schéma des transitions de phase du NBT [22]	13
Figure I-7 (a) Variation de la polarisation spontanée (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température [17].	15
Figure I-8 Variation de la constante diélectrique d'une céramique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure préparée par la voie solide classique en fonction de la température, à différentes fréquences. [36]	16
Figure I-9 Evolution de l'inverse de la permittivité de NBT en fonction de la température. [39]	17
Figure I-10 Schéma traduisant la relation entre les températures des transitions de phases de NBT obtenues à partir des propriétés structurales et des propriétés diélectriques	17
Figure I-11 Diagramme de phase de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ d'après Takenaka et al [14]	20
Figure I-12 Evolution des propriétés de BaTiO_3 en fonction de la température.	21
Figure I-13 Représentation de la maille quadratique de KBT [53] (la flèche noire montre le déplacement du titane au sein de l'octaèdre TiO_6).	22
Figure II-1 Illustration du mécanisme réactionnel en voie solide lors de la formation d'une phase pérovskite ABO_3 .	26
Figure II-2 Cycle thermique du frittage	29
Figure II-3 Transitions Sol – Gel et différents produits obtenus [57]	30
Figure II-4 Organigramme de préparation de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie sol-gel	33
Figure II-5 Composants de l'autoclave utilisé en synthèse hydrothermale	35
Figure II-6 Le diagramme PVT de Kennedy pour un système SiO_2 - H_2O [69]	35
Figure II-7 Schéma des synthèses par la méthode hydrothermale	38
Figure II-8 Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg [70]	39
Figure II-9 Image de l'appareille de diffraction des rayons X	40
Figure II-10 Détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés [74]	42
Figure II-11 Microscopie électronique à balayage	43
Figure II-12 Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman. Les entiers affectés aux niveaux d'énergie V sont arbitraires.	44
Figure II-13 Spectroscopie Raman	45
Figure II-14 Déphasage entre la tension appliquée par le capacimètre et le courant issu de la capacité.	46
Figure II-15 modèle équivalent du dispositif de mesure en capacité parallèle	47
Figure II-16 Système de mesure de la permittivité diélectrique laboratoire (LSSC)	48
Figure III-1 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la méthode solide classique.	50
Figure III-2 Cycle thermique de la double calcination.	51
Figure III-3 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ calcinée à différentes températures (800, 900 et 1000°C)	52
Figure III-4 Raffinement Rietveld du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calciné à 1000°C	53

Liste des Figures

Figure III-5 Représentation des octaèdres d'oxygènes de la structure $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ sur le plan (ab)	55
Figure III-6 Cartes de densité électronique du $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ sur le plan (ab) où la couleur jaune correspond au maximum de densité	56
Figure III-7 Mise en forme des pastilles de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ pour le frittage classique. Le PVA-3% sert de liant organique	57
Figure III-8 Cycle thermique de frittage	58
Figure III-9 Micrographie MEB du céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ frittée à 1100°C	59
Figure III-10 Spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calciné à 1000°C	60
Figure III-11 Déconvolution du spectre Raman du $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	61
Figure III-12 Evolution de la constante diélectrique et les pertes diélectriques des composés $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ frittés à 1100°C	61
Figure III-13 Modélisation du comportement diffus du composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	63
Figure III-14 Cycle thermique de calcination du $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie sol-gel	64
Figure III-15 Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calciné à différentes températures ($700-800-900^\circ\text{C}$)	64
Figure III-16 Zoom du pic (110) et (111) de l'échantillon $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calciné à différentes températures ($700,800$ et 900°C)	65
Figure III-17 Cycle thermique de frittage	67
Figure III-18 Photographie MEB du composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ fritté à 1100°C	67
Figure III-19 (a) Spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie sol-gel (b) Déconvolution du spectre Raman	68
Figure III-20 Evolution de la permittivité diélectrique de la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ pure en fonction de la température pour différentes fréquences	69
Figure III-21 Evolution de la perte diélectrique de la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ pure en fonction de la température pour différentes fréquences	70
Figure III-22 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale	71
Figure III-23 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ traitée à différentes températures ($140^\circ\text{C}, 160^\circ\text{C}, 180^\circ\text{C}$ et 200°C) pendant 24 heures	72
Figure III-24 Affinement Rietveld de la structure du composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	73
Figure III-25 Cycle thermique de frittage du NBT élaborés par la voie hydrothermale	75
Figure III-26 Cliché de MEB pour le matériau NBT synthétisé par voie hydrothermale à 200°C pendant 24h	76
Figure III-27 Spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ élaboré par voie hydrothermale	77
Figure III-28 Evolution de la constante diélectrique des composés $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie hydrothermale	78
Figure IV-1 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la méthode solide classique	83
Figure IV-2 Broyage des réactifs dans un mortier d'agate	84
Figure IV-3 Cycle thermique de la calcination de la solution solide $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$	85
Figure IV-4 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$	86
Figure IV-5 Zoom de la raie la raie (111) au voisinage de 2θ ($39^\circ-41^\circ$)	87
Figure IV-6 Zoom de la raie la raie (202) au voisinage de 2θ ($46^\circ-47.50^\circ$)	87
Figure IV-7 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthétisé par la voie solide	89
Figure IV-8 Évolution des pourcentages des phases : rhomboédrique (R3c en noir) et tétragonale (P4bm en rouge) en fonction de x ($\%\text{Ba}^{2+}$)	90

Liste des Figures

Figure IV-9 Variation du volume de la maille unitaire rhomboédrique (en noir) et tétragonale (en rouge) en fonction de x (%Ba).	90
Figure IV-10 Domaines d'existence des solutions solides du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ à température ambiante.	91
Figure IV-11 Morphologie et microstructure des céramiques de $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ frittées à 1100°C pendant 4 heures.	93
Figure IV-12 Variation de la taille du grain avec xBT (%)	94
Figure IV-13 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ enregistrés à la température ambiante.	95
Figure IV-14 Déconvolution du spectre Raman du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	97
Figure IV-15 (a) Évolution de la position des pics (b) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des différents modes	98
Figure IV-16 Évolution de la permittivité diélectrique pour des céramiques de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en fonction de x et, cela, en fonction de la température pour différentes fréquences.	100
Figure IV-17 Variation du paramètre de $\Delta\epsilon_r$ en fonction de la température	102
Figure IV-18 Modélisation du comportement diffus des composés $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	104
Figure IV-19 Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence du système $(1-x)\text{NBT-xBT}$ frittées à 1100 °C durant 4hrs.	107
Figure IV-20 Circuit équivalent utilisé lors de la simulation Cole-Cole des céramique de type $(1-x)\text{NBT-xBT}$	108
Figure IV-21 Courbes de la partie réelles Z'^* en fonction de la fréquence système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	110
Figure IV-22 variation de Z'^*_{max} en fonction taux de dopage xBT	111
Figure IV-23 Courbes de la partie imaginaires Z''^* en fonction de la fréquence système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	113
Figure IV-24 Courbes de la partie imaginaire de l'impédance ($\text{Im } Z''^*$) en fonction de la partie réelle (Z'^*) à différentes températures pour $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	115
Figure IV-25 Variation de $-\text{Im}Z$ vs $\text{Re}Z$ en fonction taux de dopage xBT	116
Figure IV-26 Variation de K_p et K_{31} avec la température pour les céramiques de la zone MPB.	118
Figure IV-27 Cycle thermique de la calcination de la solution solide $(1-x)\text{NBT-xKBT}$	121
Figure IV-28 Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres synthétisées par voie solide de : NBT, KBT et Tous les composés des solutions solides $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ calcinés à 1000°C. (b) échelle asymptotique	122
Figure IV-29 Zoom de la raie la raie (110) au voisinage de 2θ ($30^\circ\text{-}35^\circ$)	122
Figure IV-30 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ synthétisé par la voie solide	124
Figure IV-31 Variation du volume de la maille unitaire rhomboédrique et tétragonale en fonction de x (%) à température ambiante.	126
Figure IV-32 Domaines d'existence des solutions solides du système $(1-x)\text{NBT-xKBT}$	126
Figure IV-33 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ enregistrés à la température ambiante.	127
Figure IV-34 Déconvolution du spectre Raman des systèmes NBT et KBT	128
Figure IV-35 Cycle thermique de frittage du système $(1-x)\text{NBT-xKBT}$	129
Figure IV-36 Clichés de MEB pour les céramiques du système $(1-x)\text{NBT-xKBT}$	130
Figure IV-37 Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C (4hrs) de $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	131
Figure IV-38 Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons de $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ à différentes fréquences.	133
Figure IV-39 Variation de $T_m\text{-}T_d$ en fonction du taux de dopage en xKBT	134

Liste des Figures

Figure IV-40 Modélisation du comportement diffus des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	136
Figure IV-41 Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z') du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ en fonction sa partie imaginaire	138
Figure IV-42 Estimation de la zone de transformation morphotrope dans le système ternaire $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3-\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [181]	140
Figure IV-43 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la méthode solide classique.	141
Figure IV-44 Cycle thermique de la calcination de la solution solide $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$	142
Figure IV-45 (a) Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres synthétisées par voie solide de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calcinés à 1000°C (b) Évolution de la position de la raie (110)	143
Figure IV-46 Affinement Rietveld. pour les composés de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie solide	146
Figure IV-47 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ enregistrés à la température ambiante	147
Figure IV-48 Déconvolution du spectre Raman du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	149
Figure IV-49 Cycle thermique de frittage du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	150
Figure IV-50 Photographie de Microscopie électronique des échantillons de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	152
Figure IV-51 Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C (4hrs) de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	153
Figure IV-52 Evolution de la permittivité diélectrique de la composition $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différentes fréquences.	157
Figure IV-53 Evolution de la perte diélectrique de la composition $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différentes fréquences.	159
Figure IV-54 Modélisation du comportement diffus des composés $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	161
Figure V-1 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale	166
Figure V-2 Cycle de traitement thermique du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$	167
Figure V-3 (a) Diagramme de diffraction des rayons X des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{BaTiO}_3)$ synthétisé par la voie hydrothermale avec 2θ ($10^\circ - 80^\circ$) et (b) Zoom de la raie la raie (202) au voisinage de ($46^\circ-47^\circ$)	168
Figure V-4 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale	170
Figure V-5 Domaines d'existence des solutions solides du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ à température ambiante.	171
Figure V-6 Cycle thermique de frittage du $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ élaborés par la voie hydrothermale	172
Figure V-7 Morphologie et microstructure des poudres frittées à 1000°C synthétisé par la voie hydrothermale	174
Figure V-8 Variation de la taille moyenne du grain en fonction du taux de dopage en xBT	174
Figure V-9 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ élaborés par la voie hydrothermale	176
Figure V-10 Déconvolution du spectre Raman du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et BaTiO_3 obtenus par la voie hydrothermale	177

Liste des Figures

Figure V-11 Variations de la position des raies (136, 280 et 530 cm^{-1}) et de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de xBT	178
Figure V-12 Evolution de la permittivité diélectrique relative dans le processus de montée en température des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ frittées à 1000 °C.	181
Figure V-13 Evolution de la permittivité diélectrique relative dans la phase de descente en température des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ frittées à 1000 °C.....	186
Figure V-14 Cycle d'hystérésis de NBT pur à la fréquence 1KHz.....	186
Figure V-15 Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence du système $(1-x)\text{NBT-xBT}$, frittées à 1000 °C durant 4hrs.	189
Figure V-16 Evolution de la température de résonance T(fr) en fonction de la teneur en baryum. ..	190
Figure V-17 Diagramme d'Argand pour les céramiques de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ à différente température	192
Figure V-18 Modélisation du comportement diffuse des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	194
Figure V-19 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale.....	197
Figure V-20 Cycle de traitement thermique du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	198
Figure V-21 (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. (b) Zoom de la raie la raie (200) au voisinage de 2θ (39°-40°). (c)Échelle asymptotique	199
Figure V-22 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ synthétisé par la voie hydrothermale.....	201
Figure V-23 Domaines d'existence des solutions solides du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante.	203
Figure V-24 Cycle thermique de frittage du $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ élaborés par la voie hydrothermale	203
Figure V-25 Morphologie et microstructure des poudres $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ frittées à 1000°C synthétisé par la voie hydrothermale	205
Figure V-26 Variation de la taille moyenne du grain en fonction du taux de dopage en xKBT.....	206
Figure V-27 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ enregistrés à la température ambiante	207
Figure V-28 Déconvolution du spectre Raman du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaborés par la voie hydrothermale	207
Figure V-29 Évolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ frittés à 1000°C/4hrs.	211
Figure V-30 Modélisation du comportement diffuse des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	215
Figure V-31 Diagramme de phase du système ternaire $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en 3DXYZ	216
Figure V-32 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale.....	217
Figure V-33 Cycle de traitement thermique du système $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$	219
Figure V-34 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$ pour l'échantillon de $(x=0.03$ et $y=0.12)$ traitée à 200 °C pendant 24hrs.....	220
Figure V-35 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$ de l'échantillon $(x=0.03$ et $y=0.12)$ traitée à différents températures 200, 300 et 400°C pendant 2hrs.	221
Figure V-36 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$ pour l'échantillon $(x=0.03$ et $y=0.12)$ traitée à 200 °C pendant 36 et 48heurs	223
Figure V-37 Diffractogrammes des pérovskites de type $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	224

Liste des Figures

Figure V-38 DRX de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ après affinement par X'pert High Score Plus.	226
Figure V-39 Les variations de la fraction relative de la phase Rhomboédrique et Tétragonale.....	227
Figure V-40 diagramme de Williamson-Hall du composé $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$	229
Figure V-41 Cycle thermique de frittage du $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ élaborés par la voie hydrothermale	230
Figure V-42 Morphologie des céramiques $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ frittées à 1000°C	231
Figure V-43 Variation de la taille moyenne du grain en fonction du taux de dopage en baryum et de potassium	232
Figure V-44 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ enregistrés	233
Figure V-45 Déconvolution du spectre Raman du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenus par la voie hydrothermale	235
Figure V-46 Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie hydrothermale	238
Figure V-47 Modélisation du comportement diffuse des composés $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	239
Figure VI-1 Schéma de l'activation du photocatalyseur au cours de la photocatalyse. Don et Acc sont des réactifs respectivement donneur et accepteur d'électrons. Don+ et Acc sont les produits issus respectivement de l'oxydation de Don et de la réduction de Acc. Les flèches rouges symbolisent la diffusion des réactifs et des produits en solution.	244
Figure VI-2 Position des couples redox d'une molécule a) par rapport à la bande de valence du photocatalyseur pour l'oxydation et b) par rapport à la bande de conduction du photocatalyseur pour la réduction.	245
Figure VI-3 Affinement Rietveld de la structure du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	246
Figure VI-4 Spectre infrarouge de la poudre NBT traitée à 200°C	247
Figure VI-5 Cliché de MEB pour le matériau NBT synthétisé par vois hydrothermale à 200°C pendant 24heures.....	248
Figure VI-6 Schéma d'un photoréacteur avec des lampes U.V	249
Figure VI-7 Cinétique de la photodégradation bleu de méthylène (BM)	250
Figure VI-8 Spectres UV visible du BM photodégradé sous l'effet de la concentration de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	251
Figure VI-9 Spectres UV visible du BM photodégradé en fonction de pH du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	252

Liste des Tableau

Liste des Tableau

Tableau I-1 Les principaux avantages et inconvénients de chaque famille de matériaux ferroélectriques sans plomb.....	11
Tableau I-2 Paramètres de maille de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante. [18]	12
Tableau I-3 Variation des propriétés physiques du KBT par les différentes méthodes de synthèse....	23
Tableau II-1 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques.....	27
Tableau II-2 Les caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse du sol de NBT.....	31
Tableau II-3 Les paramètres de synthèse	34
Tableau II-4 Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.....	37
Tableau II-5 Principaux caractéristiques du LCR-Meter (Agilent 4284A)	46
Tableau III-1 Paramètres structuraux de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calcinée à 1000°C	53
Tableau III-2 Les paramètres structuraux raffinés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	54
Tableau III-3 les positions atomiques raffinés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	54
Tableau III-4 les paramètres d'agitation thermique anisotrope	55
Tableau III-5 Paramètres cristallins de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	66
Tableau III-6 Les paramètres structuraux raffinés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$	74
Tableau III-7 Les paramètres structuraux raffinés pour les procédés de la voie hydrothermale	74
Tableau III-8 les paramètres d'agitation thermique anisotrope	74
Tableau III-9 Mise en forme des pastilles en fonction de la pression appliqué.	75
Tableau IV-1 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques	84
Tableau IV-2 Paramètres de maille du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld	91
Tableau IV-3 Variation du maximum de la constante diélectrique $\epsilon_{r\text{max}}$ à 1KHz, de la température maximale T_m et des pertes diélectriques $\tan\delta$ en fonction de xBT	101
Tableau IV-4 Les valeurs de γ et δ en fonction de taux de baryum de $(1-x)\text{NBT-xBT}$ à 10KHz	105
Tableau IV-5 Valeurs pour la résistance du grain (R_g), la résistance du joint grain (R_{gb}), la fréquence de relaxation (f_r), la capacité du grain (C_g) et la capacité du joint grain (C_{gb}) du système $(1-x)\text{NBT-xBT}$	116
Tableau IV-6 Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.....	120
Tableau IV-7 Paramètres de maille du système $(1-x)\text{NBT-xKBT}$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld.....	125
Tableau IV-8 Taille moyenne des grains de la solution solide du système $(1-x)\text{NBT-xKBT}$	130
Tableau IV-9 Variation du maximum de la constante diélectrique $\epsilon_{r\text{max}}$, de la température maximale T_m et des pertes diélectriques $\tan\delta$ du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à 5KHz	135
Tableau IV-10 Valeurs pour la résistance du grain (R_g), la résistance du joint grain (R_{gb}), la fréquence de relaxation (f_r), la capacité du grain (C_g) et la capacité.....	139
Tableau IV-11 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques.....	142
Tableau IV-12 Paramètres de maille du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld.....	146
Tableau IV-13 Taille moyenne des grains de la solution solide du système $(1-x)\text{NBT-xBT-yKBT}$	152
Tableau IV-14 Variation du maximum de la constante diélectrique $\epsilon_{r\text{max}}$, de la température maximale T_m et des pertes diélectriques $\tan\delta$ du système $1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-y}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pour une fréquence de 100KHz	158
Tableau IV-15 Les valeurs de γ et δ en fonction du taux de xBT et yKBT à 100KHz	162
Tableau V-1 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques.....	165

Liste des Tableau

Tableau V-2 Paramètres de maille du système (1-x)NBT-xBT obtenus à partir du raffinement de Rietveld.....	171
Tableau V-3 Propriétés diélectriques des céramiques NBT-xBT pour la gamme de fréquences de 500 Hz et 100KHz	182
Tableau V-4 Évolution de la dispersion en fréquence par l'intermédiaire de ΔT en fonction de x, avec x représentant la teneur en Ba^{2+} tel que $0.00 \leq x \leq 0.10$	183
Tableau V-5 Les valeurs de γ et δ en fonction de taux de baryum de (1-x)NBT-xBT à 100KHz	195
Tableau V-6 Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.....	196
Tableau V-7 Paramètres de maille du système (1-x)NBT-xKBT obtenus à partir du raffinement Rietveld	202
Tableau V-8 Propriétés diélectriques des céramiques NBT-xKBT à la fréquence 100KHz	212
Tableau V-9 Variation de la constante γ (caractère diffus) dans le système (1-x)NBT – xKBT à 100 kHz en fonction de x.....	215
Tableau V-10 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques.....	218
Tableau V-11 Variation de la pression de la vapeur d'eau dans un réacteur fermé en fonction de la	219
Tableau V-12 Paramètres de maille du système $(1-x-y)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3-y(Ka_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld	228

Introduction Générale

Depuis plus d'une décennie, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure pérovskite ABO_3 ; ceux-ci présentent des propriétés intéressantes dues à cette structure cristalline : effets piézoélectriques importants (capteurs, actionneurs...), coefficient pyroélectrique élevé (détecteurs infrarouges), propriétés ferroélectriques (mémoires non volatiles), permittivités élevées (condensateurs), la dégradation des colorants, la production de l'hydrogène. Ces matériaux ont la possibilité de contenir des cations différents sur les sites A (par exemple Na^+ , Bi^{3+} , Ba^{2+} , ...) et sur les sites B (par exemple Ti^{4+} ...) ; ainsi, les propriétés des matériaux sont déterminées par la nature et les proportions de ces cations. En effet, ces matériaux sont capables de répondre à plusieurs fonctions, parfois simultanément ; on parle alors de matériaux multifonctionnels. Aujourd'hui, nous cherchons à intégrer ces matériaux multifonctionnels dans différents domaines : microélectronique, médical, environnemental, militaire (sonar), nanotechnologie, etc.

Les premières recherches et applications utilisant les propriétés piézoélectriques ont été réalisées avec des matériaux à base de plomb, dont le plus connu est le PZT ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$). Il est amplement exploité en raison de ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dues à la présence dans la structure cristalline de l'ion Pb^{2+} qui porte un doublet d'électrons non lié et hautement polarisable. En outre, la découverte des relaxeurs, notamment les PMN, fait que l'on pourrait désormais cibler davantage d'applications électroniques à fréquence réglable. Toutefois, en raison de considérations environnementales, notamment pour réduire la pollution provenant des industries essentiellement microélectroniques, l'utilisation du plomb a été limitée jusqu'à son interdiction complète. Cela a mené à la recherche de matériaux multifonctionnels, alternatifs, sans plomb, qui auraient les mêmes propriétés que le PZT afin de se conformer aux récentes directives européennes (directives RoHS : Restriction of Hazardous Substance). Les matériaux sans plomb peuvent être regroupés en deux catégories en fonction de leur structure cristalline. La première de ces deux catégories se cristallise dans une structure en feuille, par exemple : $CaBi_4Ti_4O_{15}$ et $Bi_4Ti_3O_{12}$. En effet, ce type de matériaux est peu étudié et leurs propriétés diélectriques sont relativement peu élevées. La seconde catégorie cristallise dans une structure pérovskite ABO_3 . On distingue notamment les titanates de bismuth et d'alcalin $(Na/K)_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ et les niobates d'alcalins $(Li/Na/K)NbO_3$

Dans ce contexte, nous avons situé notre travail. En regard de toutes les familles de pérovskites complexes sans plomb, nous nous sommes intéressés au titanate de sodium et de bismuth $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ (noté NBT). Ce matériau pourrait être un bon candidat dans le but de remplacer les matériaux à base de plomb. En effet, grâce à ses propriétés diélectriques et ferroélectriques ainsi qu'à la succession des transitions de phase qu'il présente, ce matériau a attiré

notre attention. Ainsi, ces dernières années, la plupart des publications ont montré que les propriétés piézoélectriques du $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ sont proches de celles du PZT. A ce jour, et en raison de certains points de faiblesse (champ coercitif élevé, haute conductivité, ...), les $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ sont dopés par divers éléments sur le site A et/ou B. Ces solutions ont été prises en considération afin d'obtenir de meilleures performances, tels que dans le cas du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ où l'insertion de l'élément Ba^{2+} en sites A permet de former une solution solide homogène. Il est ainsi désormais possible d'améliorer les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, en particulier à proximité de la zone de transformation morphotropique (MPB) ; dans cette région, le matériau présente simultanément deux phases cristallines qui sont complètement intercalées. Ce qui explique l'intérêt de cette zone (MPB). Dans ce but, nos travaux ont porté sur l'étude de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ dopés sur le site A par des ion univalent et/ou bivalent, l'ion K^+ et Ba^{2+} .

Les principaux objectifs de notre travail ont été, en premier lieu, l'élaboration, par différentes voie (états solide, sol-gel et hydrothermale) de solutions homogènes et continues de types, $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Par la suite, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation physico-chimique de ces céramiques ferroélectriques de structure pérovskite ABO_3 . Ainsi, nous avons cherché à détecter, par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage MEB, la région MPB ; ensuite nous avons étudié les caractéristiques diélectriques de ces matériaux dans cette zone MPB, pour voir si cela confirme l'intérêt attendu. En outre, nous avons vérifié la capacité que ses oxydes possèdent une activité photocatalytique.

Le manuscrit, outre la présente introduction et une conclusion générale, est divisé en six chapitres :

- **Le premier chapitre** présente un état de l'art sur la structure de la pérovskite ABO_3 , les matériaux piézoélectriques, ferroélectriques, relaxeurs et leurs propriétés. Il est suivi d'une synthèse de la littérature sur les composés $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 et $(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$.
- **Le deuxième chapitre** concerne en premier lieu de décrire l'ensemble des protocoles expérimentales d'élaboration (voie solide, sol-gel et hydrothermale). De plus, une description des moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour synthétiser et caractériser (physiquement, micro-structuralement et électriquement) ces matériaux.
- **Le troisième chapitre** est consacré à l'optimisation des paramètres (temps, températures et concentration du milieu réactionnel) de synthèse de la céramique

($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) par différentes voies basées sur les protocoles décrits dans le chapitre II. Ainsi, la formation des phases recherchées (absence d'impuretés et de phases secondaires) est vérifiée par diffraction des rayons X. Elle comprend une étude de l'influence de la méthode de synthèse considérée sur les caractéristiques cristallographiques. De plus, ces travaux ont été complétés par une étude des propriétés diélectriques en fonction de la température.

- **Le quatrième chapitre** est ainsi dédié à l'étude de l'évolution des propriétés structurales et diélectriques des céramiques $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ élaborés par la méthode classique de l'état solide. Il a pour objectif d'identifier l'influence du dopant (Ba^{2+} et K^+) sur la modification du comportement diélectrique et sur les évolutions de transition de phase ainsi de bien déterminer les plages de la zone MPB en utilisant la méthode Rietveld. De ces résultats, une relation entre les propriétés structurales et diélectriques a pu être établie.
- **Le cinquième chapitre** se développe suivant deux axes : le premier est basé sur la synthèse hydrothermale du système binaire $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et ternaire $(1-x-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Cette approche présente un ensemble de qualités spécifiques (basse température ce qui limite le délicat problème de volatilisation de certaines espèces) conduisant à l'obtention de céramiques piézoélectriques denses et homogènes.
Le second vise à mieux définir la zone de transformation morphotropique MPB pour l'ensemble de ces céramiques ainsi il présente une étude de l'influence de la méthode de synthèse employée (hydrothermale vs état solide) sur les propriétés structurales et diélectriques à l'aide de nombreuses techniques de caractérisation telles que la Diffraction des rayons X (DRX), les spectroscopies Raman et la Microscopie Electronique à balayage (MEB).
- **Le sixième et dernier chapitre** de ce travail expose les investigations menées sur la capacité et l'efficacité photocatalytique du matériau $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ dans la purification de l'eau par la décomposition des polluants organiques (BM).

Pour terminer, une conclusion résume les caractéristiques essentielles de notre travail et propose des perspectives pour de possibles développements de ce système.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre présente les concepts fondamentaux relatives aux propriétés structurales et physiques des matériaux sans plomb de type : le titanate de sodium et de bismuth ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$), le titanate de potassium et de bismuth ($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) et le titanate de baryum BaTiO_3 , qu'on les retrouve parmi les composés émergents, susceptibles de remplacer les matériaux à base de plomb. De plus, les travaux de Dorcet et al [1] ont démontré que ces matériaux sans plomb sont très prometteurs en raison de ses hautes performances piézoélectriques et diélectriques comparables à celles des PZT. Pour ses multiples raisons, de nouvelles solutions solides à base de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont également développées avec des propriétés améliorées près de la zone de transformation morphotrope (MPB).

Dans ce contexte général, les systèmes de types $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$, $(1-y)\text{NBT}-y\text{KBT}$ et $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ seront discutés pour mieux situer notre travail. Malgré l'abondance de la littérature à ce sujet, la zone de transformation morphotrope (MPB), les transitions de phase et l'origine de son comportement relaxeur reste encore incompris.

Cette étude bibliographique nous a permis de définir les objectifs et la méthodologie de ce travail de thèse.

2. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb

2.1. Historique et contexte générale

Au début des années 2000, le parlement européen s'est orienté sur les problèmes causés sur l'environnement par le Plomb, le Chrome hexavalent, le Cadmium et le Mercure, ainsi que d'autres éléments nocifs pour la santé. En dépit de diverses réformes faites au niveau du traitement, du recyclage et de l'élimination des déchets d'équipements électroniques et électriques (DEEE), le processus de recyclage actuel ne permet pas d'éliminer ces éléments et ils sont encore rejetés en trop grande quantité dans l'environnement. Pour limiter ces pollutions, la directive RoHS ("Restriction of the use of certain Hazardous Substances") est entrée en vigueur le 1^{er} Juillet 2006 [2]. Pour les raisons évoquées, la recherche s'est dirigée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb dans le but de trouver un composé ferroélectrique capable de remplacer le PZT et ses dérivés. Dès lors, le nombre de publication traitants les matériaux sans Plomb a vu son nombre augmenter de façon exponentielle au cours des dernières années.

On peut classer les matériaux sans Plomb dans deux catégories en fonction de leur structure. Les matériaux qui cristallisent dans une structure pérovskite en feuillet. Ainsi, on peut notamment citer le $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [3] ou le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. [4] Ces matériaux sont peu étudiés et leurs

propriétés électriques restent pour l'instant peu élevées. La deuxième catégorie est formée des matériaux ferroélectriques cristallisant dans une structure pérovskite simple. Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) et le $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ (KNN) sont les deux grands représentants de cette famille. A eux seul, il représente plus de 80% des publications de la dernière décennie sur les ferroélectriques sans plomb (Figure I.1).

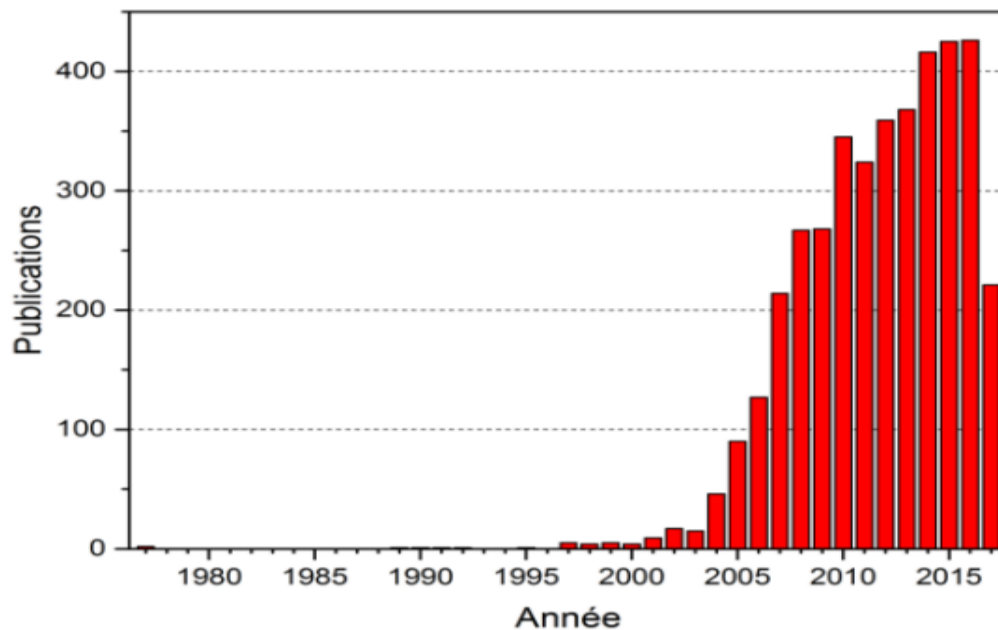


Figure I-1 Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques entre 1950 et Novembre 2008.

Les ferroélectriques à structure pérovskite constituent de manière générale les candidats les plus prometteurs en raison de la meilleure anisotropie de leurs propriétés. Par ailleurs, pour satisfaire à l'intégration dans différents dispositifs, les matériaux piézoélectriques sans plomb doivent répondre aux critères suivants :

- De forts coefficients de couplage électromécanique, qui reflètent les taux de conversion entre l'énergie mécanique et l'énergie électrique, Il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$K_{ij}^2 = \frac{\text{énergie transformée dans la direction } i}{\text{énergie fournie dans la direction } j} \quad \text{Équation I-1}$$

K_{ij} varie suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration provoqué.

- De fortes constantes diélectriques et de faibles pertes associées.
- Mais également, une température de Curie (et/ou de dépolarisation) moins élevée augmente la plage de leur application.

La figure I.2 montre que le NBT, BT, KNN et leurs dérivés sont, pour l'instant, les matériaux sans Plomb dont les propriétés électriques (diélectrique et piézoélectrique) se rapprochent le plus de celles du PZT.

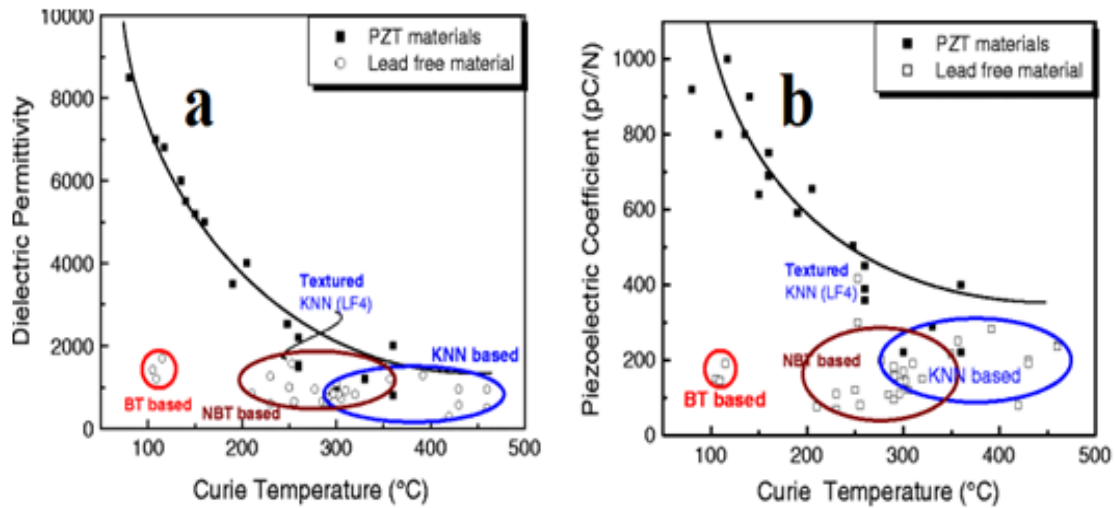


Figure I-2 Comparaison des propriétés électriques entre le PZT et les piézoélectriques sans Plomb : a) permittivité en fonction de la température de Curie des composés; (b) Coefficient piézoélectrique en fonction de la température de Curie des composés [5].

Après avoir fait l'inventaire des propriétés électriques de ces matériaux sans Plomb présentant un intérêt, deux matériaux ont dans un premier temps été sélectionnés dans ce projet : $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et le BaTiO_3 . Le NBT est le matériau le plus étudié aujourd'hui pour remplacer le PZT. Pour l'application envisagée il nous est donc apparu intéressant de focaliser ce travail sur $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ et leurs dérivés, afin d'améliorer ses propriétés diélectriques et de proposer une alternative intéressante au PZT.

2.2. Titanate de sodium et de bismuth : $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT)

Le titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), comme plusieurs autres matériaux sans plomb, a été découvert, dans les années 1961, par Smolenskii et al.[6]; toutefois, il n'a pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à la récente flambée du développement des matériaux céramiques sans plomb dans les deux dernières décennies. Il appartient à la famille des pérovskites dans lesquelles les sites A sont doublement occupés par deux cations de valences différentes Na^+ et Bi^{3+} ; alors que les anions oxygène forment des octaèdres dont le centre est occupé par les cations Ti^{4+} (sites B).

Les études structurales sur ce matériau n'ont pas permis à une détermination définitive de la structure cristalline. Dans les années quatre-vingts, une étude menée par diffraction des neutrons sur un monocristal de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a révélé que le groupe d'espace serait $R3c$. [7] [8] Un schéma de la structure $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est présenté dans la figure I.3.

Le comportement de ce matériau est apparu complexe, avec une succession de transitions de phases lorsque la température augmente.

Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ qui possède de nombreuses propriétés intéressantes est considéré comme l'un des matériaux ferroélectriques majeurs :

- Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ peut former des solutions solides avec d'autres pérovskites. La modification de la composition chimique de ces solutions solides permet de jouer sur les propriétés physiques (diminuer la conductivité, réduire le champ coercitif, augmenter la constante piézoélectrique); c'est par exemple le cas du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$, où la présence d'une zone appelée MPB (zone de transformation morphotrope).[9]
- Récemment, des chercheurs ont confirmé l'existence des phases ferroélectriques, antiferroélectriques et paraélectriques à différentes plages de températures.[10]
- Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est ferroélectrique à température ambiante, avec un champ coercitif élevé de l'ordre 7,3 kv/mm, une polarisation rémanente élevée ($P_r \sim 38 \mu\text{C.cm}^{-2}$) [11] et une haute température de Curie de l'ordre de 320°C. [9]
- Dans les systèmes ferroélectriques à base du plomb, l'ion Pb^{2+} est responsable de la forte polarisation en raison des paires d'électrons libres de la couche de valence 6s. Il est à noter que Bi^{3+} a une configuration électronique similaire à celle de Pb^{2+} (isoélectronique) dans $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Ceci a encouragé les chercheurs à étudier et à tenter d'exploiter ce système comme un remplaçant potentiel des matériaux à base du Plomb.

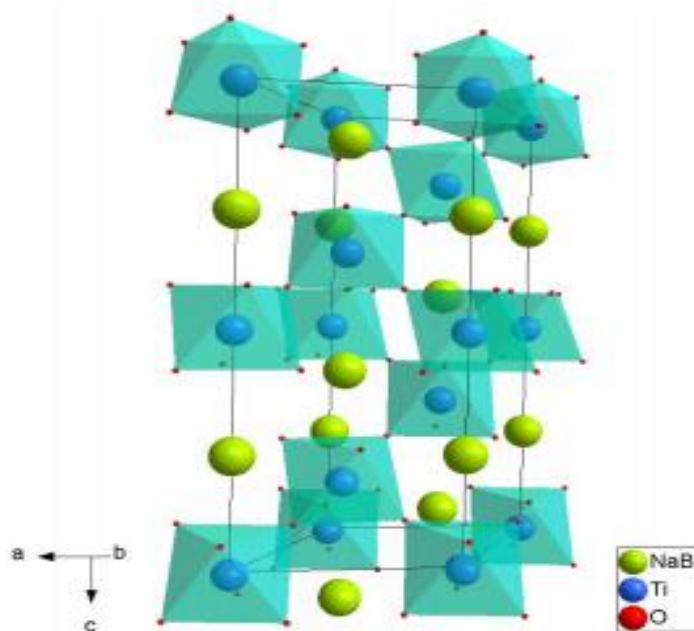


Figure I-3 Représentation de la maille rhomboédrique de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [12]

Tandis que, il présente quelques inconvénients : un champ coercitif élevé (7 kV/mm) ; une conductivité élevée qui a été attribuée récemment à la forte volatilisation du bismuth lors du frittage donc à la présence de ses lacunes ; ceci conduit à une augmentation des pertes diélectriques. De plus, le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ possède également une température de dépolarisation élevée (de 130°C à 185°C), ce qui restreint encore son utilisation. [13]

Très récemment, l'étude des solutions solides formées à partir du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ont connu un fort engouement. En effet, le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ connaît une augmentation de ses performances quand il est mélangé avec un autre composé et plus particulièrement autour de la zone de transformation morphotropique (MPB) de la solution solide ainsi formée. On peut notamment citer la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$. [14]. La zone de transformation morphotropique de cette solution solide se situe dans le diagramme de phase à $x=0,07$ et différentes études ont montré que les propriétés électriques sont améliorées pour cette composition. Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ peut également être associé au $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (KBT) [15] et certains chercheurs sont allés plus loin en étudiant la solution solide composée par le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et le BaTiO_3 [16]. Ils ont également montré la présence d'une zone morphotropique MPB et une exaltation des propriétés dans cette zone (figure I.4). [16]

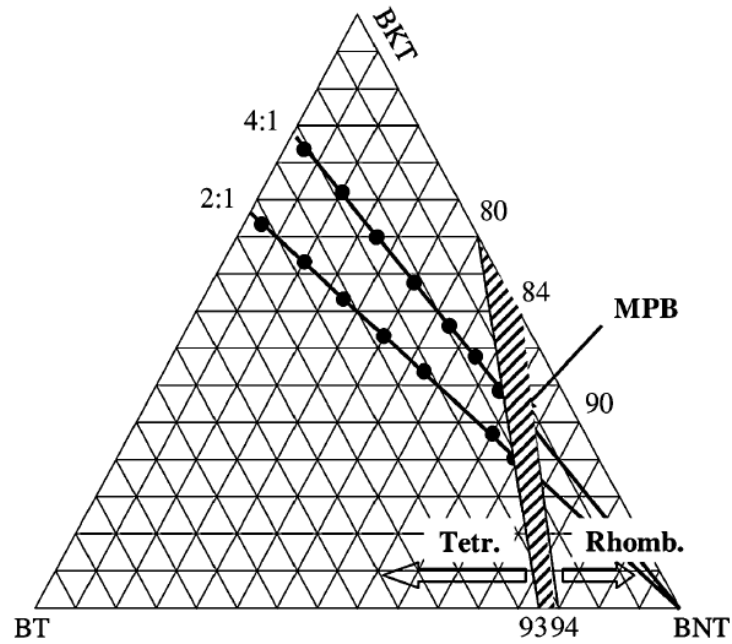


Figure I-4 Diagramme de phase de la solution solide composée du NBT, KBT et BT. [16]

Le Tableau I.1 présente un récapitulatif des constantes piézoélectriques maximales obtenues pour chacun des systèmes précédemment énoncés.

Tableau I-1 Les principaux avantages et inconvénients de chaque famille de matériaux ferroélectriques sans plomb.

Candidat sans plomb	Avantages	Inconvénients
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	$d_{33} = 80 \text{ pC/N}$ Ferroélectrique jusqu'à 230°C	Fuites électriques importantes
$\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	$d_{33} = 180 \text{ pC/N}$ $T_c = 300^\circ\text{C}$	Fuites électriques importantes
BaTiO_3	$d_{33} = 190 \text{ pC/N}$ $k_{33} = 0,5$	4 variétés polymorphiques $T_c = 120^\circ\text{C}$

Compte tenu de ses caractéristiques, notre choix s'est porté sur le titanate de sodium et de bismuth et de ses dérivées à l'état massif, particulièrement sous la forme de la solution solide : $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT-xBT), $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT-xKBT) et $(1-x-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT-xBT-yKBT).

2.2.1. Structure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante

La maille a d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique R3m. [17] Les études récentes menées par diffraction des neutrons sur monocristal ont permis de préciser que le groupe d'espace était R3c et les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés comme étant : $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$. Le titanate de bismuth et de sodium est de symétrie rhomboédrique à la température ambiante. [18]

D'après les valeurs des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt, le facteur de Goldschmidt vaut $t = 0,99$. Étant donné que $t < 1$, une légère distortion est attendue par rapport à la maille pérovskite prototype. En fait, deux distortions sont observées expérimentalement :

- Les octaèdres d'oxygène présentent des rotations correspondant au système de tilts $\bar{a} \bar{a} \bar{a}$ (Notation de Glazer) [19]. Les trois rotations autour des trois axes principaux de la pérovskite sont équivalentes et elles correspondent par conséquent à une seule rotation autour de l'axe $[111]_P$ de la structure prototype (Figure I.5(a)). Du fait de cette rotation, la maille de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est doublée suivant l'axe $[111]_P$, équivalent à l'axe c de la maille hexagonale (Figure I.5(b)).
- Les cations A, tout comme les cations B, ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont déplacés selon la direction de l'axe d'ordre 3 (dans la maille pseudo-cubique, le long de $[111]_P$) (Figure I.6(c)). C'est ce déplacement qui confère à $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ son caractère polaire et les propriétés qui en découlent.

Cette maille rhomboédrique R3c est donc une super-maille d'un sous-réseau pérovskite. Les paramètres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, selon le système cristallin considéré, sont décrits dans le Tableau I.2.

Tableau I-2 Paramètres de maille de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante. [18]

Système cristallin considéré	Paramètres de maille
Hexagonal	$a_H = 5,4887 \text{ \AA}$; $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$
Pseudo-cubique	$a_P = 3,887 \text{ \AA}$; $\alpha_P = 89,829^\circ$

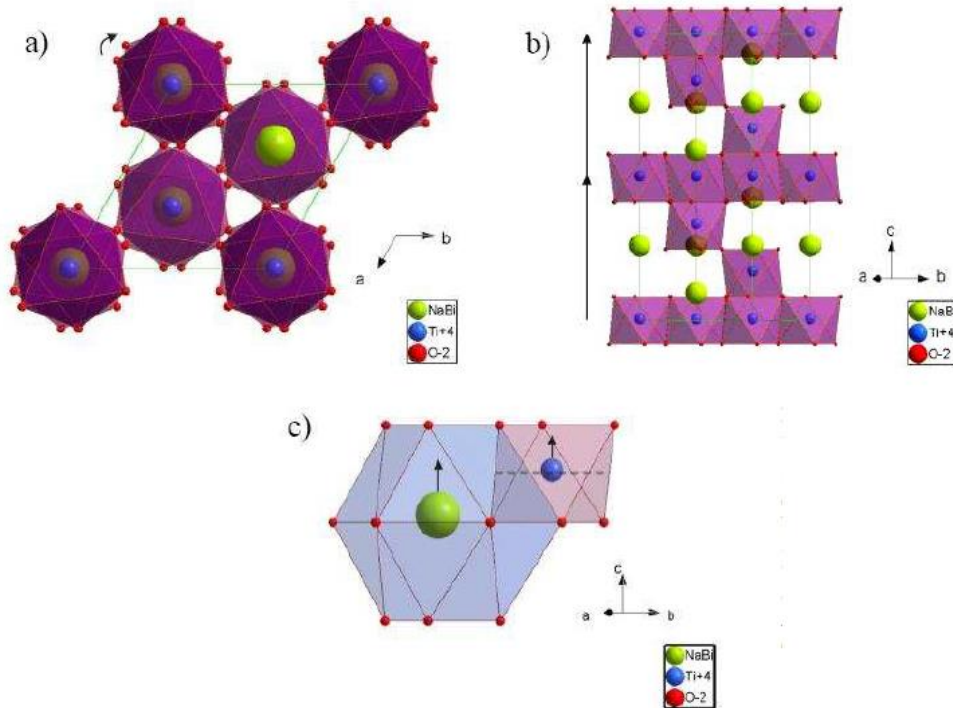


Figure I-5 Représentation de la structure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante [17]

2.2.2. Evolution de la structure du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température

Plusieurs études ont été réalisées sur l'évolution de la structure du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température. Ces études ont montré qu'il y a au moins deux transitions de phase qui se produisent au sein de ce matériau. [20][21] Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ existe donc sous trois variétés polymorphiques : une rhomboédrique ($R3c$), une tétragonale ($P4bm$) et une cubique ($Pm\bar{3}m$). La Figure I.6 schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont observées.

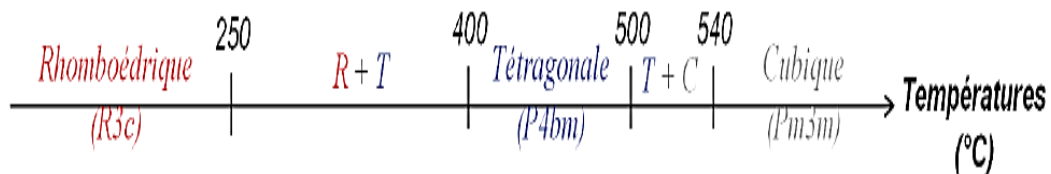


Figure I-6 Schéma des transitions de phase du NBT [22]

La détermination des températures de transition entre chaque phase varie d'une étude à une autre ; par exemple, la transition rhomboédrique vers tétragonale qui peut s'étaler sur

plusieurs dizaines de degrés fait toujours débat [23]. En chauffant à une température supérieure à 250°C, la structure rhomboédrique se transforme en une phase intermédiaire tétragonale. [22] Ces deux phases coexistent simultanément sur une large plage de température située entre 250°C et 400°C. Cependant, des études antérieures ont mis en évidence que la transition $R \rightarrow T$ se produit aux alentours de 320°C.[24] D'autre part, la transition de la phase tétragonale à la phase cubique se fait à une température assez élevée sur une plage de 40°C (entre 500°C et 540°C). En revanche, une étude par spectroscopie Raman montre la coexistence de deux phases tétragonale ($P4bm$) et cubique ($Pm\bar{3}m$) vers 500°C juste avant la transition complète vers la phase centro-symétrique. [25]

Cette transition ($T \rightarrow C$) est du même ordre de grandeur que celle observée sur le PZT, ceci s'explique par une distribution des énergies de liaison liée au désordre cationique présent dans ces composés. Cette transition est marquée par l'apparition de domaines ferroélastiques. [26] [27]

Les différentes expériences in-situ menées en température par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres ont montrées la présence d'un désordre structural entre les cations Na^+ et Bi^{3+} . [18][23] En revanche, d'autres travaux menés par spectroscopie Raman et infrarouge[28], ainsi que par diffusion inélastique des neutrons [21] 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 $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$. Ce résultat a permis à Petzelt et al. [28] de déterminer de nouveaux groupes d'espaces pour les trois variétés polymorphiques du $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$:



La diversité des interprétations des études structurales déjà effectuées sur $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ montre clairement la complexité de ce matériau. Cette complexité est due au nombre de symétries qui peuvent exister à l'ambiante, à la présence ou non d'un ordre local, d'une part, et, d'autre part, à la grande variété de transition de phases générées en fonction de la température.

2.2.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques de $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$

Toutes ces complexités structurales ont bien évidemment une influence sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques de $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$. À température ambiante, le $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, de groupe d'espace R3c, présente pour groupe ponctuel de symétrie

d'orientation 3m. Toutefois, il est un des composés pyroélectriques (polaires). En outre, la direction de sa polarisation peut être inversée sous l'action d'un champ électrique.

($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) est donc un matériau ferroélectrique dont les caractéristiques sont indiquées dans le paragraphe 2.2. Il possède également des propriétés piézoélectriques intéressantes ; son coefficient de couplage électromécanique d_{33} varie entre 55 et 65 pC/N [29]. Comme cela a été déjà écrit, le ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) présente des transitions de phases diverses en fonction de la température ; elles sont nécessairement accompagnées par des changements au niveau des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Les évolutions de la polarisation et du coefficient pyroélectrique en température prouvent que ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) est ferroélectrique jusqu'à 220-230°C (figure I.7(a)).[30] Au-delà, ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) possède un comportement antiferroélectrique où une double boucle a été obtenue sur le cycle d'hystérésis J-E donc P-E (figure I.7(b)). [31] [32][33]

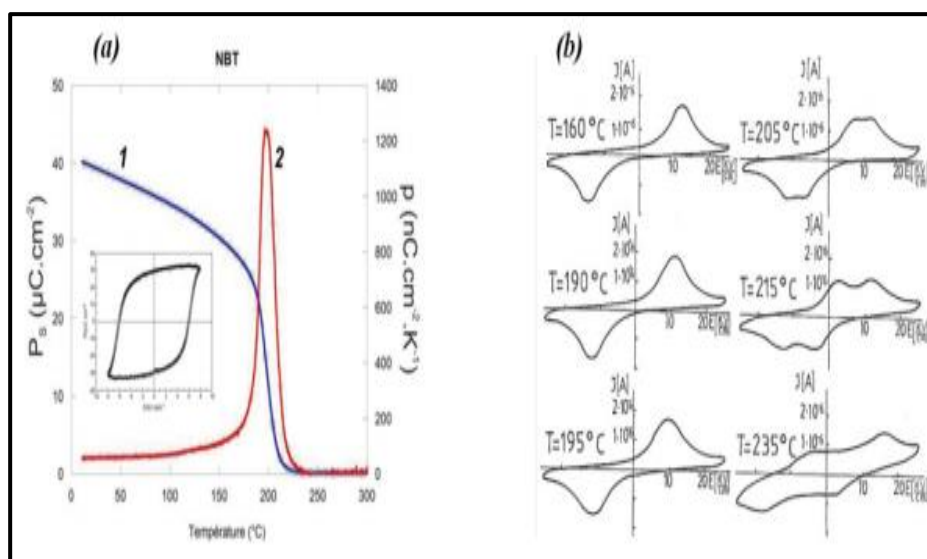


Figure I-7 (a) Variation de la polarisation spontanée (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) en fonction de la température [17].

(b) Les changements rencontrés dans les cycles d'hystérésis courant/champ de ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) aux différentes températures[34].

Toutefois, des études menées par diffraction des neutrons[18] n'ont jamais permis d'obtenir un dédoublement des paramètres de maille caractérisant un matériau antiferroélectrique. D'ailleurs, une réponse piézoélectrique a été révélée à une température supérieure à 230°C [35]; cela prouve la présence d'une phase non-centrosymétrique. C'est pourquoi Suchanicz [34] a émis l'hypothèse que la présence d'une double boucle d'hystérésis est probablement liée à l'existence d'un système où plusieurs phases coexistent (rhomboédrique

et tétragonale) comme le confirment les travaux de Jones et al par diffraction des neutrons. [18]

La figure I.8 représente la variation de la constante diélectrique en fonction de la température, à différentes fréquences, pour une céramique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure préparée par la voie solide classique.

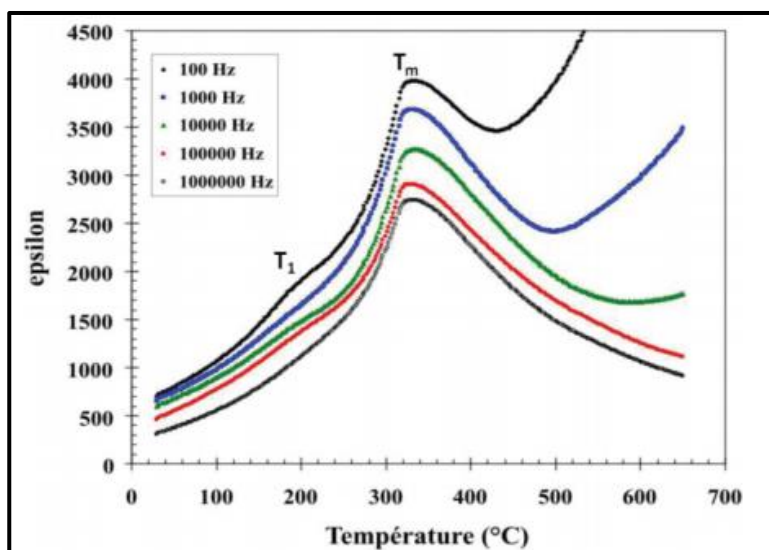


Figure I-8 Variation de la constante diélectrique d'une céramique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure préparée par la voie solide classique en fonction de la température, à différentes fréquences. [36]

Deux anomalies sont observées : la première (T_d) se présente sous forme d'un épaulement fortement dépendant de la fréquence et situé entre 230°C et 260°C ; elle est attribuée à un comportement « relaxeur » cet épaulement marque la fin de l'état ferroélectrique dans ce matériau.[37] Cette anomalie est suivie d'une seconde anomalie vers $T_m \sim 320^\circ\text{C}$ qui apparaît sous forme d'un large maximum indépendant de la fréquence, elle correspond à une transformation antiferroélectrique vers paraélectrique. [25][31]

Au-delà de la deuxième anomalie à partir de 400°C, la loi de Curie-Weiss est vérifiée (Figure I.9) et le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est donc paraélectrique. En principe, le maximum de la permittivité est lié à une transition de phase, mais certains auteurs ont suggéré que ce maximum pour $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ serait plutôt attribué à un ensemble d'interaction entre une matrice non-polaire (tétragonale) et des clusters polaires (rhomboédriques). [38]

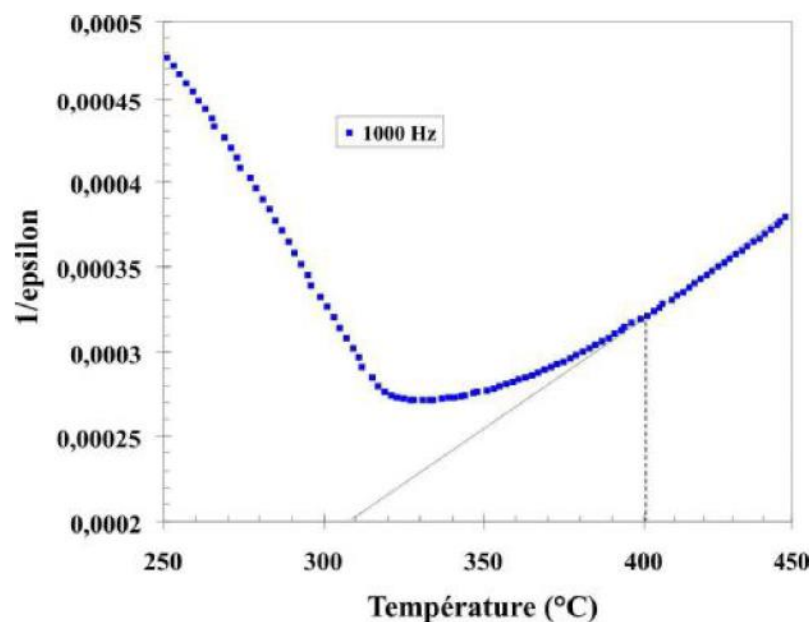


Figure I-9 Evolution de l'inverse de la permittivité de NBT en fonction de la température.
[39]

La figure I.10 résume les différentes transitions de phase et transitions d'états électriques du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. La transition entre l'état ferroélectrique et l'état anti-ferroélectrique (230°C) ne coïncide pas exactement avec le début de la transition de la phase tétragonale (250°C) ; mais ce début de transition $R \rightarrow T$ semble marquer la fin du comportement ferroélectrique du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. On peut cependant dire que la nature du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ entre 230°C et 400°C n'est pas totalement comprise. En effet, dans cette gamme de température, les phases rhomboédriques (ferroélectriques) et tétraogonales (paraélectriques) cohabitent. Le mélange de ces deux phases devrait donner une réponse ferroélectrique et non anti-ferroélectrique.

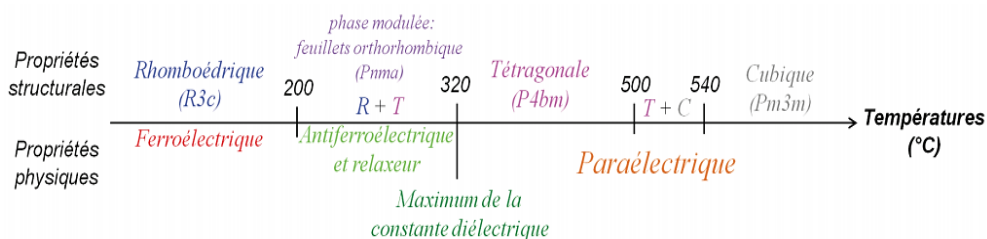


Figure I-10 Schéma traduisant la relation entre les températures des transitions de phases de NBT obtenues à partir des propriétés structurales et des propriétés diélectriques

En outre, les travaux récents de Dorcet et al [17][40] sont parvenus à mettre en évidence la simultanéité de ces deux transformations. Ils ont ainsi corrélé le comportement antiferroélectrique qui apparaît vers 200°C, à la présence de feuillets (phase modulée) de structure orthorhombique (Pnma : $\overline{a}b^+\overline{a}$) qui sont introduites au sein de la matrice rhomboédrique; ils disparaissent vers 320°C et, à partir de cette température, la phase tétragonale apparaît brutalement. La présence de ces feuillets est également responsable du comportement relaxeur constaté dans cette gamme de température qui parfois commence dès 150°C.

Nous constatons à travers toutes ces études que la structure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à l'échelle locale n'est pas encore totalement comprise. L'une des particularités de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est de cristalliser à température ambiante dans une structure non-cubique (rhomboèdre déformé), ce qui le distingue d'un grand nombre de relaxeurs. La présence simultanée de tilts d'octaèdres et de déplacements des cations est à l'origine d'une succession complexe de transitions de phases structurales et diélectriques en fonction de la température, qui sont dévoilées en détail dans la thèse de V. Dorcet. [17] Par ailleurs, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ présente à la fois un ordre ferroélectrique à longue distance et un comportement relaxeur, ce qui le distingue des ferroélectriques "classiques" comme BaTiO_3 et des relaxeurs comme PZT.

2.2.4. Influence de la stœchiométrie

Parmi les problèmes intrinsèque à ce matériau, il y a le contrôle rigoureux de sa stœchiométrie, étant donné la forte volatilité de certains éléments présents (Bi et Na). L'une des solutions suggérées consiste, lors de sa synthèse à l'état solide, à réduire la teneur en titane d'environ 1% pour compenser les pertes dues à la synthèse. [17] Quelques études ont notamment été entreprises concernant les problèmes de non-stœchiométrie de ce composé :

- Effet du Na : Spreitzer et al[41] ont montré que la structure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pouvait supporter jusqu'à 6% de lacunes de sodium en site A. La présence de ces lacunes diminue la distorsion de la maille. La déficience en Sodium induit une diminution de la polarisation rémanente et une augmentation des constantes piézoélectriques (d_{33} et k_p), tandis que le champ coercitif reste constant. Ces résultats sont en accord avec ceux de Sung et al.[42] qui montrent en plus que la déficience en Sodium conduit à une diminution de la température de dépolarisation T_d . Ces résultats sont en accord à ceux de Takenaka qui a constaté que les constantes piézoélectriques (d_{33} et k_p) augmentaient avec la teneur en Bismuth et diminuaient avec celle en Sodium.[43] La température de dépolarisation T_d est en effet dépendante de la distorsion et de la tétragonalité définie

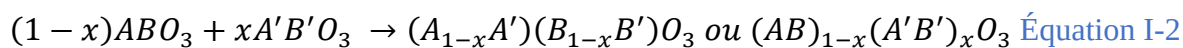
par le rapport c/a .

- Effet du Bi : Wang et al. [44] ont constaté que le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ restait monophasé jusqu'à 6 mol% d'excès en Bismuth. L'augmentation en Bismuth entraîne une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques. Ainsi, les constantes piézoélectriques (d_{33} et k_p) sont maximales pour un excès de 1 mol% en Bismuth.[45]
- Effet du site A (Na+Bi) : Zuo et al [46] révèle qu'avec un excès de 1 mol% de (Na et Bi), la permittivité et les pertes diélectriques diminuent tandis que les constantes piézoélectriques (d_{33} et k_p) augmentent.

2.2.5. $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sous forme de solutions solides

Dans le but de pallier les problèmes de courants de fuites et de stœchiométrie, mais également d'améliorer les propriétés piézoélectriques, le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été modifié par formation de solutions solides.[47] En effet, la présence d'une symétrie rhomboédrique en dessous de la température de Curie suggère la possibilité d'obtenir une zone de transformation morphotropique (MPB) par formation de solution solide avec un autre matériau ferroélectrique de symétrie tétragonale (en analogie avec le système PZT).

L'équation permettant d'obtenir une solution solide à partir deux oxydes ABO_3 et A'B'O_3 peut être écrite comme suit :



D'un point de vue pratique, les différentes compositions de la solution solide peuvent être synthétisées en faisant réagir directement les composés parents (ABO_3 et A'B'O_3) entre eux ou en faisant réagir les réactifs précurseurs en quantités appropriées pour obtenir la composition finale désirée.

La figure I.11 présente le diagramme de phase de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ proposé par Takenaka et al. [14][48]. La zone de transformation morphotropique (MPB) séparant les phases ferroélectriques de structure rhomboédrique et quadratique est localisée à environ $x=0.06$ - 0.07 et présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques excellentes. Le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} , le coefficient de couplage k_{33} , la permittivité et les pertes diélectriques atteignent respectivement des valeurs de l'ordre 125 pC/N, 0.55, 580 et 1,3% à température ambiante.

Le système ternaire $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ - $y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été largement étudié en raison de ses propriétés piézoélectriques intéressantes combinées avec des

températures de Curie relativement élevées pour les compositions situées au voisinage d'une région morphotropique séparant deux phases de symétrie quadratique et rhomboédrique (figure.I.11). A titre d'exemple, des coefficients K_p et d_{33} de l'ordre de 0.36 et 170 pC/N et ont été rapportés à température ambiante pour la composition 88NBT-4BT-8KBT dont la température de Curie est égale à 260°C. Les propriétés de $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ sont assez bonnes pour remplacer PZT dans certaines applications à savoir les transducteurs ultrasonores et les accéléromètres. [43][49]

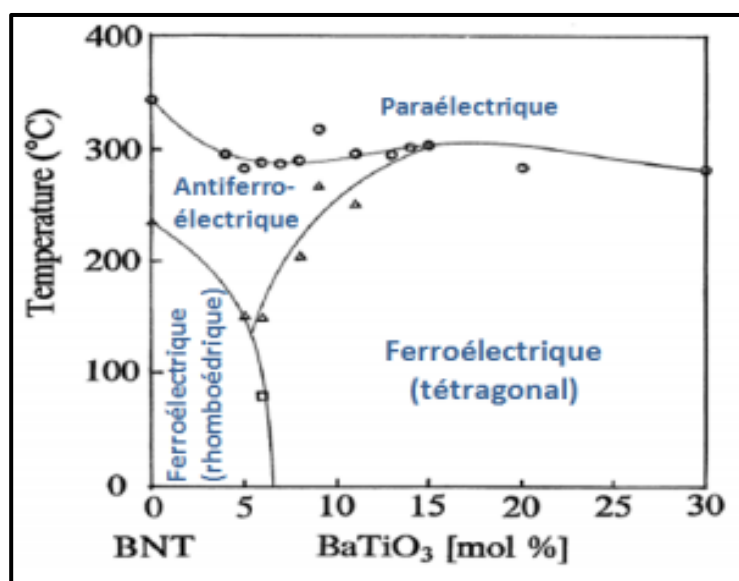


Figure I-11 Diagramme de phase de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ d'après Takenaka et al [14]

2.3. Le titanate de baryum BaTiO_3 (BT)

Le titanate de baryum, BaTiO_3 , est certainement le matériau le plus étudié et aussi le matériau le plus utilisé dans la majorité des applications utilisant les propriétés ferroélectriques. BaTiO_3 dans son état massif possède la particularité de subir trois transitions de phases ferroélectriques successives. A haute température, un monocristal de BaTiO_3 possède une structure cubique non polaire de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Lorsqu'il est refroidi au-dessous d'une température critique $T_C = 120^\circ\text{C}$, il subit une transition de phase vers la phase ferroélectrique quadratique de symétrie $\text{P}4\text{mm}$. Lorsqu'on diminue encore la température, deux autres phases ferroélectriques apparaissent et le BaTiO_3 transite vers une phase orthorhombique de symétrie $\text{Amm}2$ à 5°C qui laisse la place à une phase rhomboédrique de symétrie $\text{R}3\text{m}$ à -90°C (Figure I. 12).

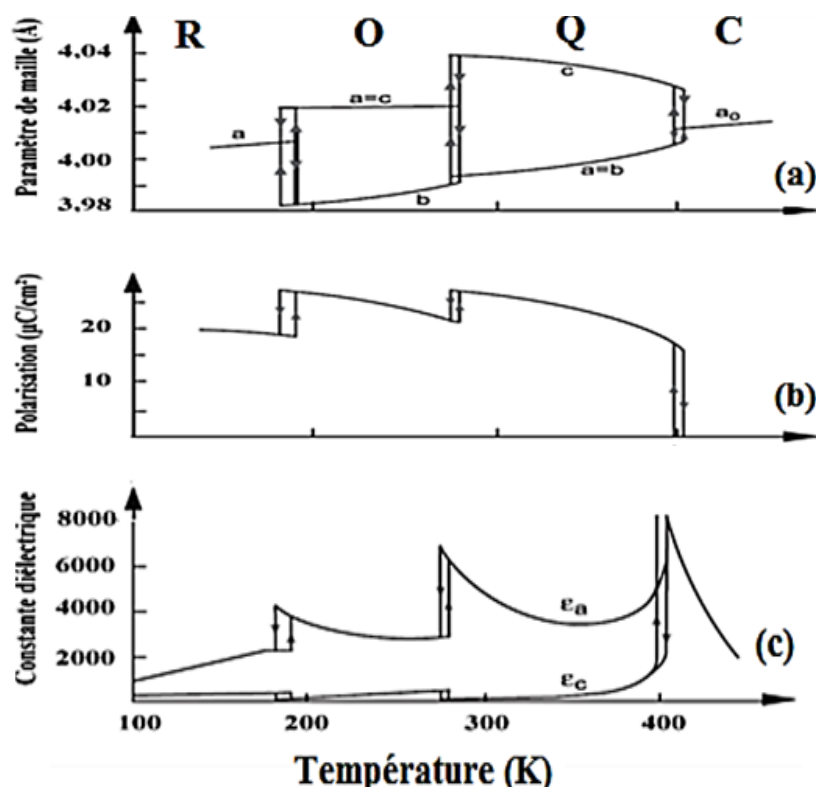


Figure I-12 Evolution des propriétés de BaTiO₃ en fonction de la température

La figure I.12(a) montre l'évolution des paramètres de maille de BaTiO₃ en fonction de la température. Dans la phase quadratique, la maille présente une faible distorsion quadratique avec les paramètres de la maille : $a = b = 3,993 \text{ \AA}$ et $c = 4,036 \text{ \AA}$. La phase quadratique de BaTiO₃ possède une polarisation spontanée (P_s) en l'absence de champ électrique appliqué et qui joue un rôle particulier en tant que paramètre d'ordre principal des transitions de phases. Lors de la transition de phase quadratique vers cubique, la polarisation spontanée (P_s) s'annule brusquement à la température de Curie $T_C = 120^\circ\text{C}$ (Figure I. 12(b)). La figure I. 12(c)) montre qu'à la température T_C , ϵ_r présente un pic étroit dont l'intensité dépend fortement de la direction cristallographique selon laquelle on la mesure. Les travaux antérieurs ont montré que les propriétés du titanate de baryum sont fortement dépendantes de paramètres tels que : la taille des grains, la densité, les impuretés et les défauts structuraux.[50] La solution solide formée par $(\text{Na}_{0,5}, \text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ avec BaTiO₃ (NBT-xBT) montre un comportement ferroélectrique relaxeur avec des performances améliorées : très forte permittivité diélectriques, constante piézoélectrique élevée et des coefficients pyroélectriques intéressants, etc... En outre, les solutions solides à base de BaTiO₃ sont respectueuses de l'environnement avec des performances qui se rapprochent de celle de beaucoup de matériaux à base de Plomb.

2.4. Titanate de potassium et de bismuth : $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ (KBT)

Le $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ est découvert en 1960 par Smolenskii [51]. Le titanate de potassium et de bismuth est une pérovskite de type ABO_3 dans laquelle le site A est occupé de manière aléatoire par le potassium et le bismuth, tandis que le titane est en site B. Ainsi, la maille appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. [52] Plus récemment, Thomas et al ont décrit $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ avec une légère distorsion quadratique de la maille, qui conduirait au groupe d'espace $P4mm$ [148]. Les paramètres de maille de $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ sont alors : $a = 3,9388 \text{ \AA}$ et $c = 3,9613 \text{ \AA}$, sans rotations des octaèdres. (Figure I.13).

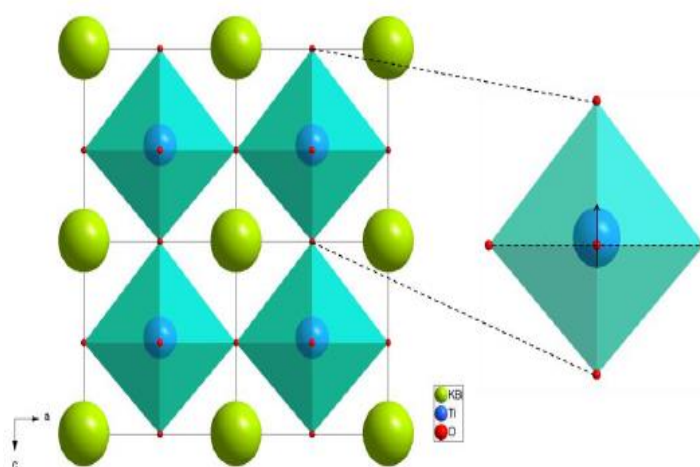


Figure I-13 Représentation de la maille quadratique de KBT [53] (la flèche noire montre le déplacement du titane au sein de l'octaèdre TiO_6)

Comme $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$, le matériau $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ est un composé ferroélectrique relaxeur avec une température de Curie de 380°C à laquelle une transition de phase a été observée. Des propriétés de ferroélectrique relaxeur ont aussi été décrites par J Kreisel et al sur les matériaux obtenus par la voie solide. [53] Les propriétés ferroélectriques de $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ ont été comparées en utilisant les méthodes sol-gel et sol-gel/hydrothermale par Hou et al, les mesures ayant été effectuées à température ambiante. Ces données sont présentées dans le Tableau I.3.[54]

Tableau I-3 Variation des propriétés physiques du KBT par les différentes méthodes de synthèse.

	Voie solide	Sol-gel hydrothermale	Hydrothermale
K_{33}	0.34	0.28	--
ϵ_r	682	700	710
$T_g\delta$	0.49	0.052	0.043
E_c (Kv/cm)	1.3	50-60	---
d_{33} (pC/N)	57	69.8	82.8
Pr ($\mu C/cm^2$)	2.13	22.2	---

Plus récemment, l'étude des solutions solides formées à partir du $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ ont connu un fort engouement. En effet, le $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ connaît une augmentation de ses performances quand il est mélangé avec un autre composé et plus particulièrement autour de la zone de transformation morphotropique (MPB) de la solution solide ainsi formée. On peut notamment citer la solution solide $(1-x)(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3-(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$. De plus, la zone de transformation morphotropique (MPB) de cette solution solide se situe dans le diagramme de phase à $x=0,16$ et différentes études ont montré que les propriétés électriques étaient exaltées pour cette composition. Par ailleurs, Elkechai et al.[55] en 1996 ont étudié les propriétés piézoélectriques de ce système binaire. Ils ont obtenu des propriétés intéressantes à la limite de phase entre les structures rhomboédrique et quadratique. Cette limite de phase entre NBT rhomboédrique et le KBT quadratique comprise dans l'intervalle $x = [0,16-0,20]$. Cependant, la solution solide formée par $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ avec $BaTiO_3$ ($1-xKBT-xBT$) donne des propriétés piézoélectriques inférieures à celle de $(1-x)(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3-(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$.

3. Conclusion

La recherche sur les matériaux piézoélectriques sans plomb est soutenue par des considérations environnementales et économiques. En effet, le PZT, matériau piézoélectrique majoritairement utilisé, contient comme élément toxique le plomb. En effet, nous rappelons que l'Union Européenne via une directive de 2002, impose l'utilisation des composés sans plomb et facilement recyclable dans les dispositifs électroniques. Cela a donc motivé les chercheurs à trouver des matériaux alternatifs. Ainsi, au fil de ces vingt dernières années, le domaine de la piézoélectricité sans plomb a atteint un certain stade de maturité. Quatre familles principales de matériaux sans plomb se sont distinguées : les matériaux à base de $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ ou $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$, les matériaux à base de $BaTiO_3$ et les matériaux à base

de KNN. Dans le cas de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ à titre d'exemple, à température ambiante, la structure cristalline est de symétrie R3c (Rhomboédrique) et se transforme à partir de 255°C. En outre, la phase rhomboédrique et tétragonale coexistent avec la formation de clusters tétraonaux au sein d'une matrice rhomboédrique. Ces clusters grossissent jusqu'à 400°C. A partir de cette température et jusqu'à 500°C, la structure cristallise dans une phase tétragonale. Au-dessus de cette température, la structure devient cubique. De plus, dans chacune de ces familles, ont été reportées des propriétés piézoélectriques qui pouvaient concurrencer certaines compositions de PZT. Cependant, des inconvénients ressortent et sont principalement liés à la dépendance en température des propriétés piézoélectriques. En revanche, l'ajout de dopant ou l'intégration de ces matériaux dans des solutions solides améliorent leurs propriétés. Deux composés ont retenu notre attention:

- Les solutions solides de faibles teneurs (moins de 10%) en BT qui présentent des propriétés diélectriques importantes avec une succession de transitions de phase.
- Les compositions contenant des taux moins élevée (inférieurs à 30%) de KBT, pour lesquelles la constante diélectrique est dispersive est fortement dépendante de la fréquence.

Contrairement au dopage de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ avec BT, le dopage par KBT a été relativement peu étudié. La suite de ce manuscrit sera dédiée à la synthèse et la caractérisation structurale et électrique des céramiques sous forme massives à base de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$, par différents procédés de synthèse: voie solide, sol-gel et hydrothermale.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations

1. Introduction

Ce chapitre va nous permettre de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse ainsi que le principe de la méthode d'affinement Rietveld. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la description des méthodes de synthèse par voie solide, sol-gel et hydrothermale utilisées pour réaliser ces solutions solides. Pour cela, les différents cycles de calcination et de frittage sont choisis sur la base des critères de cristallinité et de densification afin de préparer des poudres avec des morphologies moins poreuses et homogènes. Une attention particulière est accordée aux prétraitements des matériaux précurseurs pour avoir la bonne stœchiométrie du composé final de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Dans un deuxième temps, nous présentons la caractérisation par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman qui sont indispensables pour les applications visées. Les analyses structurales ont permis aussi de déterminer la symétrie de la phase de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et de relier la structure de ces matériaux à leurs propriétés physiques. Enfin, nous terminerons par les différentes techniques expérimentales utilisées pour la mesure diélectrique des matériaux ferroélectriques étudiés ici sous forme massive.

2. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie solide

2.1. Principe et mécanisme de la réaction à l'état solide

Le mécanisme de formation des phases produites lors des synthèses en voie solide repose essentiellement sur la diffusion des espèces actives présentes. Il se réalise généralement en deux étapes.

Lorsque la température (énergie thermodynamique) permet une cinétique suffisante pour la diffusion des cations au contact entre les grains (figure II.1a) une mince couche de ABO_3 (figure II.1b) se forme selon l'équation II.1. Cette étape est l'étape de nucléation.



Dans la deuxième étape, les cations vont pouvoir se diffuser au travers de la couche de ABO_3 (figure II.1c).



Figure II-1 Illustration du mécanisme réactionnel en voie solide lors de la formation d'une phase pérovskite ABO_3

2.2. Protocole de préparation de la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Dans cette partie, les différentes étapes du protocole mis en place lors de la synthèse de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie solide vont être décrites. La synthèse de poudres par voie solide est un procédé relativement simple à mettre en œuvre et, de fait, largement utilisé en laboratoire et en industrie. Elle consiste à préparer un mélange des quantités stœchiométriques de poudres à partir d'oxydes de bismuth (Bi_2O_3), de titane (TiO_2) et de carbonate de sodium (Na_2CO_3) dont la pureté et le fabricant sont précisées dans le tableau II.1.

Tableau II-1 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité g/cm ³
Na_2CO_3	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi_2O_3	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO_2	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23

Certains paramètres doivent être pris en compte, car ils peuvent limiter l'efficacité ou la pertinence de l'utilisation de cette voie. Tout d'abord, il s'agit de températures généralement supérieures à 1000°C, les matériels (nacelles, creusets, tubes de réaction, parois des fours) doivent résister à cette contrainte (forte énergie) dans le temps. La réaction solide-solide, à l'interface des réactifs, s'effectue par diffusion des espèces réactionnelles. Malgré le broyage fin des matières premières pour maximiser les surfaces de réaction (ou de contact) ainsi que la température de synthèse élevée pour favoriser les mécanismes de diffusion, il peut être nécessaire d'intercaler l'étape de synthèse pour renouveler les surfaces actives avec des broyages successifs (chamottage). Ceci rend la diffusion des espèces réactives vers le cœur des grains plus aisée et plus courte. Toutefois, les durées de réactions conventionnellement observées sont de quelques heures ou même de plusieurs dizaines d'heures. Il convient également de noter qu'à de telles durées et à plus de 1000°C, la stabilité des composés ainsi formés et la diffusion d'espèces chimiques à l'interface avec les éléments supports (nacelles, creusets, plaques) doivent être contrôlées. Le protocole de synthèse des poudres est le suivant :

- Les poudres d'oxydes de bismuth (Bi_2O_3), de titane (TiO_2) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) sont séchées à 80°C pendant 12 heures afin d'éliminer toutes les substances présentes à leur surface.

- Ces poudres sont ensuite pesées selon les quantités stœchiométriques du composé souhaité. Ainsi, pour réaliser 2 g de poudre de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, il est nécessaire de mélanger 0,2501 g de Na_2CO_3 , 1,0996 g de Bi_2O_3 et 0,7541 g de TiO_2 .
- Les réactifs sont mélangés et broyés dans un mortier en agate pour diminuer la taille des particules, augmenter la réactivité et l'homogénéité des mélanges.
- Les mélanges ainsi obtenus sont calcinés à des températures et des durées correspondant à la composition recherchée.

Un broyage final est ensuite réalisé afin d'obtenir des poudres fines et pouvoir procéder aux différentes analyses.

2.2.1. Elaboration des céramiques

L'élaboration des céramiques est effectuée en trois étapes : la mise en forme, 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 affiner les parois de la céramique par la technique du polissage. Des échantillons denses ont pu être obtenus pour toutes les compositions synthétisées.

▪ La mise en forme des céramiques

Les poudres sont préalablement mélangées en présence de quelques gouttes d'une solution aqueuse du plastifiant d'alcool polyvinylique (PVA) afin d'améliorer la tenue mécanique de la pastille crue. Après séchage, les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate. Le compactage des poudres est ainsi réalisé par pressage uniaxial dans une matrice cylindrique ($d = 12\text{mm}$) sous une pression d'environ 10 tonnes. Les pastilles ainsi préparées ont un diamètre d'environ 12mm et une épaisseur comprise entre 1 et 1.5mm.

▪ Le frittage

Le cycle thermique utilisé présente un premier palier de une heure à 600°C (vitesse de montée de $3^\circ/\text{min}$) (figure II.2). Ce premier traitement vise à éliminer le liant. Le second palier à 1100°C pendant 4 heures permet la croissance des grains ainsi que la consolidation et la densification de la céramique. Ainsi, pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influencent directement sur la composition stœchiométrique, une technique d'enrobage des pastilles est appliquée.

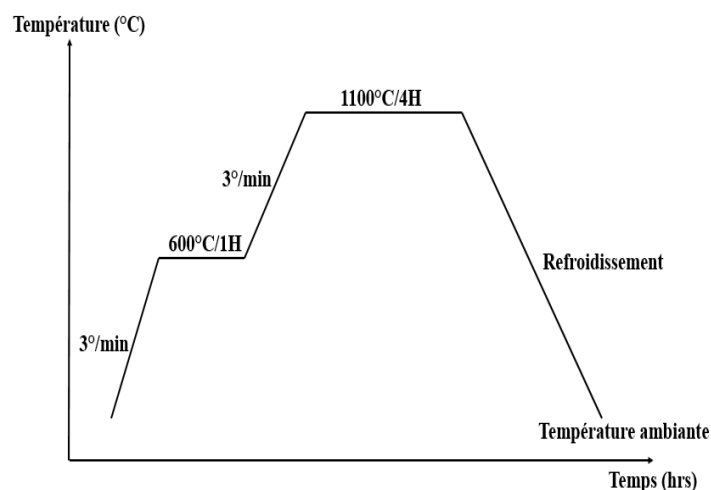


Figure II-2 Cycle thermique du frittage

▪ La rectification

Après le frittage, les pastilles présentent de légères déformations. De ce fait, un polissage est appliqué afin d'améliorer le parallélisme entre les faces des pastilles.

2.3. Mesure de la densité relative (d_r)

La masse volumique des pastilles est déterminée par dimensionnement géométrique de la pastille à l'aide d'un pied à coulisse. Elle est calculée à partir de la masse (m), de l'épaisseur (e) et du diamètre (d) de l'échantillon en utilisant l'expression suivante :

$$\rho = \frac{4 \times m}{\pi d^2 e} \quad \text{Équation II-2}$$

La densité relative (d_r) de la pastille est déduite par la suite à partir du rapport de la masse volumique obtenue expérimentalement à partir du logiciel (X'pert High Score Plus de PANalytical) [56] par celle obtenue théoriquement.

$$d_r = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \times 100 \quad \text{Équation II-3}$$

3. Synthèse de la poudre ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 par le procédé sol-gel

3.1. Principe et mécanisme de la voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est une technique d'élaboration dite «chimie douce». Ce procédé permet de mettre en évidence un avantage essentiel de ce type de procédé, qui consiste à élaborer des matériaux, tels que les verres et les céramiques, à des températures qui sont légèrement basses. La particularité de ce procédé réside dans la possibilité de travailler en solution tout au long du processus, ce qui constitue un avantage incontestable en ce qui concerne

l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire, voire atomique. De cette manière, il est aisé de contrôler facilement la stœchiométrie des composés élaborés dont la formule chimique présente une grande complexité et les acquièrent avec une grande pureté.

- Le sol :

On définit un sol comme une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante en introduisant de l'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals)

- Le gel et le xérogel :

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique. Après évaporation du solvant dans des conditions normales de température et de pression, il y a effondrement de la structure et on obtient un xérogel (Figure II.3). La distribution homogène des éléments au niveau du sol est conservée lors de la transition sol-gel. La calcination du gel permet ainsi d'obtenir une poudre de l'oxyde désiré.

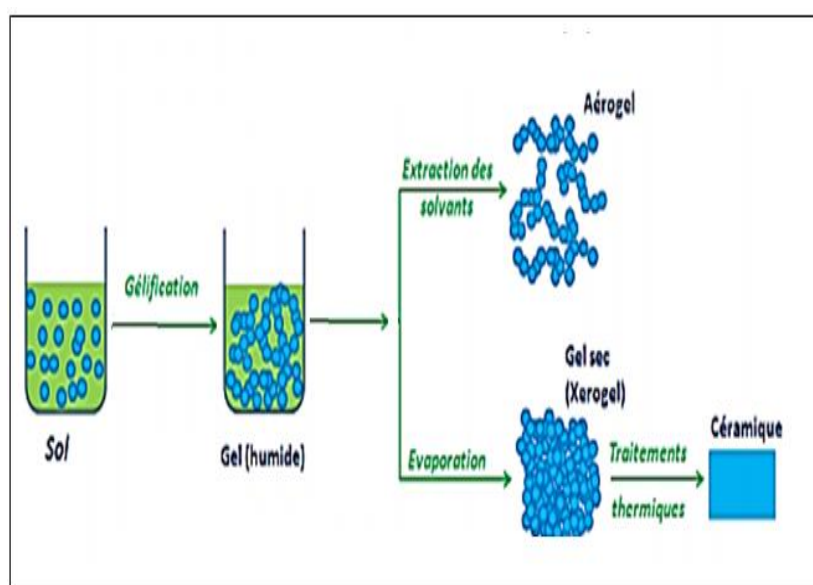


Figure II-3 Transitions Sol – Gel et différents produits obtenus [57]

3.2. protocole de préparation de la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Cette partie est consacrée à la synthèse de la solution de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Dans un premier temps, le choix des produits utilisés est détaillé.

Les étapes de fabrication du Sol sont ensuite présentées en précisant les aspects techniques et chimiques.

3.2.1. Les précurseurs

Les matériaux que nous recherchons sont composés d'un réseau de maille pérovskite pour laquelle le site A est occupé soit par le sodium Na^+ ou par le bismuth Bi^{3+} tandis que le site B est occupé par le cation Ti^{4+} . Les alcoxydes métalliques mixtes (plusieurs atomes métalliques ; M1, M2 etc..) sont coûteux et difficiles à manipuler. Ils sont généralement très sensibles, à l'humidité et ont tendance à se décomposer rapidement. En outre, pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, il n'y a aucun alcoxyde connu formé de NaBi-Ti à la fois, et les alcoxydes individuels ne sont pas mutuellement compatibles. Nous avons donc choisi la synthèse par une voie alcoxyde hybride. Elle se compose d'un alcoxyde de titane (l'isopropoxyde de titane – Ti) associé à l'hydroxyde de sodium (NaOH) et des sels de Bismuth (le nitrate de bismuth pentahydraté – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Les alcoxydes de titane qui sont facilement disponibles ne sont pas généralement stables lorsqu'ils sont exposés à l'humidité atmosphérique [58]. Les enthalpies d'hydratation des alcoxydes de titane les plus courants sont rapportés par Golubko et al.[59].

Plusieurs sels peuvent être utilisés comme source de cations comme par exemple les citrates, nitrates, acétates, tartrates ou les β -dicétonates métalliques. Les nitrates et/ou les acétates sont les plus utilisés comme sources de Na et de Bi dans la fabrication des céramiques de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie sol-gel (Tableau II.2). [60][61].

Tableau II-2 Les caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse du sol de NBT

Précurseur	Formule	Caractéristiques	Masse molaire	Pureté
hydroxyde de sodium	NaOH	Petits cristaux blanc	39.98 g/mol	99%
Nitrate de Bismuth penta-hydraté	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Petits cristaux blanc	485.07g/mol	98%
Isopropoxyde de Titan	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Liquide sensible à l'humidité	284.22g/mol	97%

3.2.2. Les solvants

Le choix des solvants est une étape essentielle ; le solvant utilisé doit pouvoir diluer et dissoudre les précurseurs (qu'ils soient initialement à l'état liquide et/ou à l'état solide) utilisés

pour la synthèse et avoir une température d'évaporation inférieure à 150°C pour permettre la gélification. Le nitrate de bismuth est soluble dans le glycérol ($\text{HOH}_2\text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$), l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) et l'acide acétique (CH_3COOH). Ces trois produits étant non-toxiques, la sélection du solvant le plus approprié est faite selon la température d'ébullition. Le glycérol possède une température d'ébullition assez élevée (290°C), il est donc difficile de l'évaporer rapidement avec une simple étape de séchage sur plaque chauffante. Quant à l'acétone, sa température d'évaporation est faible (56°C), dans ce cas le sol risque de produire des précipités ce qui n'est pas souhaitable. Nous avons donc choisi la dissolution du bismuth dans l'acide acétique (CH_3COOH) qui possède un point d'ébullition situé autour de 118°C.

3.2.3. Techniques d'élaboration du gel

Les différentes étapes de synthèse sont données dans l'organigramme de la figure II.4. On prépare deux solutions :

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

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

- L'isopropoxyde de titane est formé avec l'acide lactique 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 blanchâtre et homogène (gel). Toute cette expérience s'est déroulée au voisinage de la température ambiante. La solution obtenue est séchée à 80°C pendant 24 heures ensuite broyée à l'aide d'un mortier d'agate pour obtenir de la poudre.

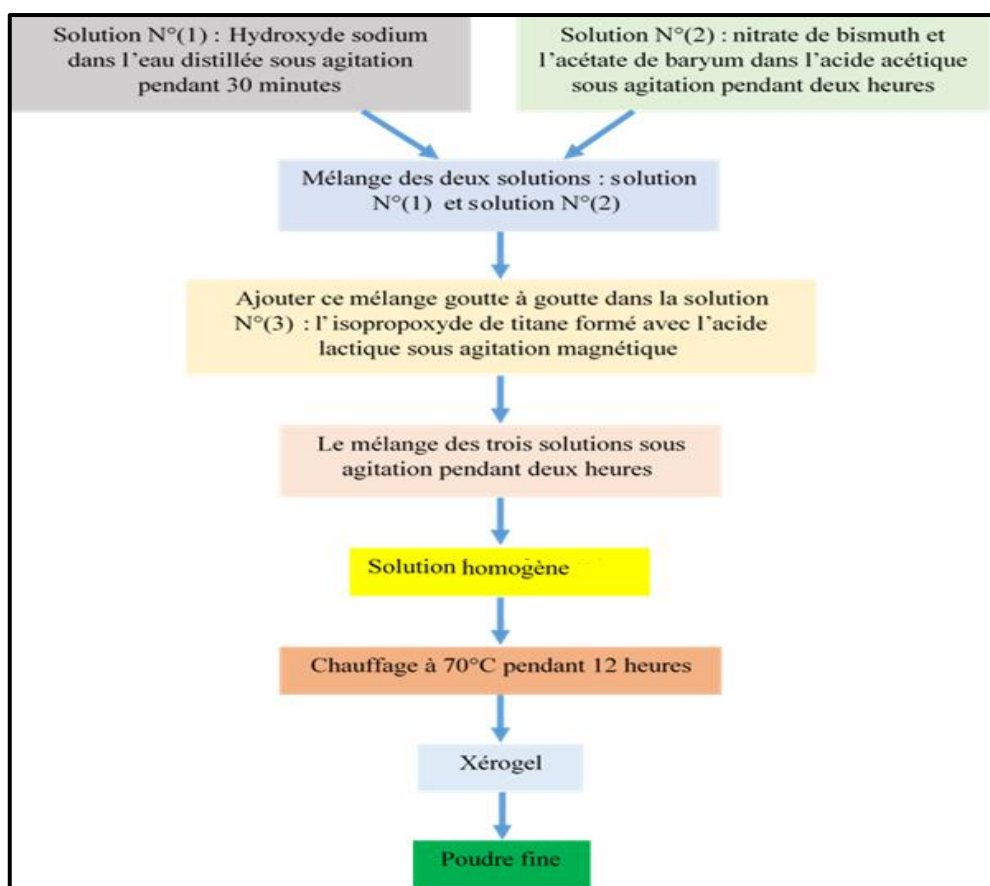


Figure II-4 Organigramme de préparation de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie sol-gel

4. Synthèse de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale

4.1. Principe et mécanisme de la voie hydrothermale

Le terme hydrothermale dérive de la géologie et désigne à la base des eaux chaudes souterraines dans lesquelles se trouvent des minéraux dissous. Ainsi, la réaction hydro/solvothermale classique est une réaction qui se réalise dans une enceinte fermée (autoclave), en présence d'un solvant, à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant. Lorsque le solvant employé est l'eau, la réaction est dite hydrothermale. Les solvants sont utilisés pour dissoudre les réactifs et les mettre en contact. Ils ne réagissent pas chimiquement avec le composé dissous. C'est en appliquant ce procédé que les premiers cristaux synthétiques de quartz- α ont été obtenus au milieu des années 1800 grâce aux travaux de Schafhäütl (1845) et de Sénarmont (1851). La synthèse hydrothermale se distingue des autres voies chimiques d'élaboration de céramiques par les conditions de températures et de pression mise en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs de départ (résultant de l'hydrolyse et du pH du milieu réactionnel) suivie d'une précipitation des produits obtenus par les processus de nucléation et de croissance. De nombreux protocoles de synthèses hydrothermales de poudres $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont mentionnés dans la littérature [62], [63], [64], [65]. Ils

se distinguent essentiellement par le choix des précurseurs, la basicité du milieu et les concentrations en réactifs. Ainsi, le procédé de synthèse hydrothermale mis en œuvre dans ce travail consiste à réaliser une réaction en milieu aqueux, à des températures comprises entre 140 et 200°C, dépendant du temps, du pH du milieu réactionnel, ainsi que de différents cations.

4.2. Contrôle des paramètres de synthèse

L'élaboration des cristallites fait intervenir un grand nombre de paramètres, dont les plus pertinents sont les suivants :

Tableau II-3 Les paramètres de synthèse

Paramètres thermodynamiques	- La température - La pression
Paramètres physico-chimiques	- La nature du solvant - La nature du précurseur - Le pH du milieu de synthèse (en milieu aqueux) - La durée de la réaction

4.3. Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves, dont le principe remonte au digesteur de Papin, inventé en 1679. [66][67] Ces autoclaves sont, de façon générale, des cylindres avec des parois épaisses généralement en acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant des durées de temps assez longues. Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des inserts de protection sont généralement utilisés. Si la température de synthèse est inférieure à 220 °C. Cet insert, qui est de même forme que l'autoclave, est habituellement en téflon. Or, en cas de températures élevées, le revêtement doit être fait de matériaux nobles.

L'ensemble du matériel est présenté sur la figure II.5. Un autoclave idéal devrait présenter les caractéristiques suivantes :

- La facilité de l'assemblage et du démontage.
- Une hauteur adaptée afin d'obtenir le gradient de température désiré.
- Absence de fuite avec une capacité à tolérer les différentes températures et pressions exigées.
- Inerte aux acides, bases et agents oxydants.
- Assez résistant pour supporter des expériences à haute température et à haute pression sur de longues périodes sans dommage.

Les autoclaves hautes pressions sont exclusivement réalisés avec des matériaux métalliques permettant d'offrir une résistance à la pression. La matière de fabrication utilisée pour nos autoclaves est l'alliage C45. D'autres alliages tels que l'Hastelloy C276 ou l'Inconel 600 sont utilisés pour des applications corrosives ou à très haute température (Ex: 900 °C). [68] Toutefois, nous rencontrons des problèmes liés au vieillissement de l'acier ou du téflon qui se manifeste par un gonflement inattendu dû aux cycles d'utilisation de ces matériaux.



Figure II-5 Composants de l'autoclave utilisé en synthèse hydrothermale

Dans la plupart de ces autoclaves, la pression peut être mesurée soit directement par l'utilisation de la jauge Bourdon fixée à l'autoclave, soit par calcul en utilisant les relations PVT dans le cas de l'eau proposé par Kennedy.[69] Les relations PVT dans le système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sont présentées dans la figure II.6.

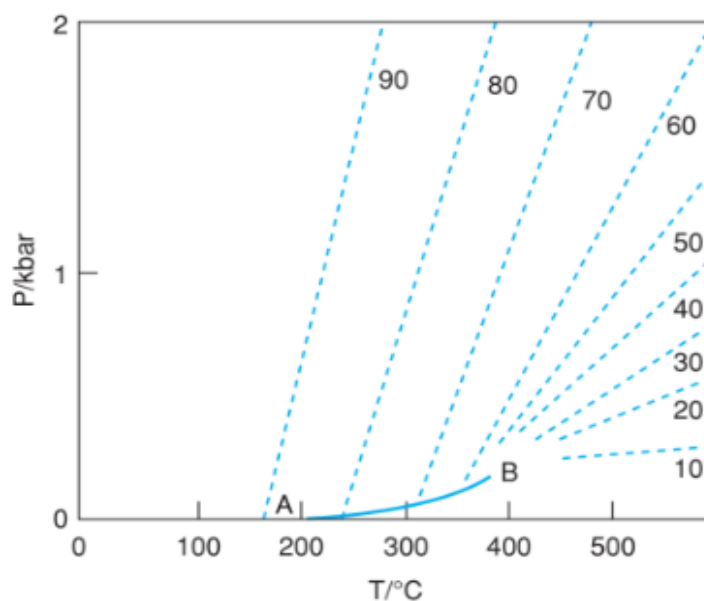


Figure II-6 Le diagramme PVT de Kennedy pour un système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [69]

4.4. Protocole de préparation de la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

4.4.1. Choix des matières premières

Les précurseurs utilisés dans la synthèse hydrothermale se présentent généralement sous forme de solutions, de gels ou de suspensions. Les mécanismes de la réaction impliquent la dissolution des précurseurs de départ (résultant de l'hydrolyse et du pH du milieu réactionnel) et puis la formation du produit recherché.

- Pour le bismuth, l'oxyde de bismuth, l'acétate de bismuth ou le sous-nitrate de bismuth (III) peuvent être utilisés.
- Bi_2O_3 : pour ce faire, il convient d'ajouter du NaOH ou du KOH afin que la dissolution puisse avoir lieu à haute température.
- BiONO_3 : le sous-nitrate de bismuth (III) requiert également une base forte.
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: ce composé est soluble dans un milieu acide. En milieu neutre il forme $\text{Bi}(\text{OH})_3$ qui se dissout à son tour dans un milieu basique.
- $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$: ce composé forme des hydroxydes en présence d'eau ; il se dissout par contre en milieu très basique.
- Pour le sodium, les précurseurs suivants peuvent être employés :
 - le carbonate de sodium Na_2CO_3
 - l'acétate de sodium $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$, il est soluble dans l'eau.
 - le nitrate de sodium NaNO_3
- Pour le baryum, les précurseurs suivants peuvent être employés :
 - l'acétate baryum de $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$
 - carbonate de baryum BaCO_3
 - Nitrate de baryum : $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- Pour la synthèse de matériaux contenant du TiO_2 , les précurseurs suivants peuvent être employés :
 - TiO_2 solide : Une concentration suffisamment élevée de NaOH est utilisée afin que le précurseur se dissout dans l'autoclave à la température de réaction.
 - Alkoxyde de titane : on peut utiliser aussi un gel de titane formé à partir d'un alkoxyde de titane hydrolysé ($\text{Ti}(\text{OR})_4$), le gel forme facilement des complexes de titanate solubles en milieu aqueux à haute température.

Les caractéristiques des réactifs de départ utilisés au cours de notre synthèse pour les différents composés sont des oxydes commerciaux. Le tableau II.5 regroupe les différentes propriétés physicochimiques de ces produits utilisés.

Tableau II-4 Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	T° fusion (°C)	Densité g·cm ⁻³
Na ₂ CO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	851	2,53
K ₂ CO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	891	2,428
NaOH	99,87	Sigma-Aldrich	318	2,13
Bi ₂ O ₃	99,97	Sigma-Aldrich	825	8,9
TiO ₂	99,5	Sigma-Aldrich	1840	4,23
KOH	99,7	Sigma-Aldrich	380	2,044
BaCO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	1300	4,43

Les réactifs sont scellés dans un autoclave chauffé dans un four à moufle garantissant un chauffage plus homogène. Les réactions ont lieu à des températures modérées, souvent inférieures à 250°C, et de nombreux paramètres peuvent être ajustés comme la température, la pression, la durée, la nature des réactifs, le pH de la réaction. Ces paramètres sont reconnus comme ayant un effet sur le contrôle de la morphologie, la pureté et l'homogénéité chimique des poudres.

4.4.2. Le mode opératoire

Le mode opératoire peut être résumé comme suit : dans un bécher de 100 mL, on introduit 0,753g de TiO₂ puis on ajoute 1,049g de Bi₂O₃ puis on rajoute 0.193g de Na₂CO₃. La concentration de NaOH du milieu réactionnel est fixée à un pH égal à 10. Le mélange subit une agitation magnétique pendant 4heures. La solution est versée dans un récipient en téflon de 30 mL, puis introduite dans un autoclave et placée dans une étuve pour des températures et des durées en fonction de la phase souhaitée. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le filtrat est placé dans l'étuve à 60°C jusqu'à obtention d'un produit complètement sec. Les différentes étapes de synthèse sont données dans l'organigramme de la figure II.7 :

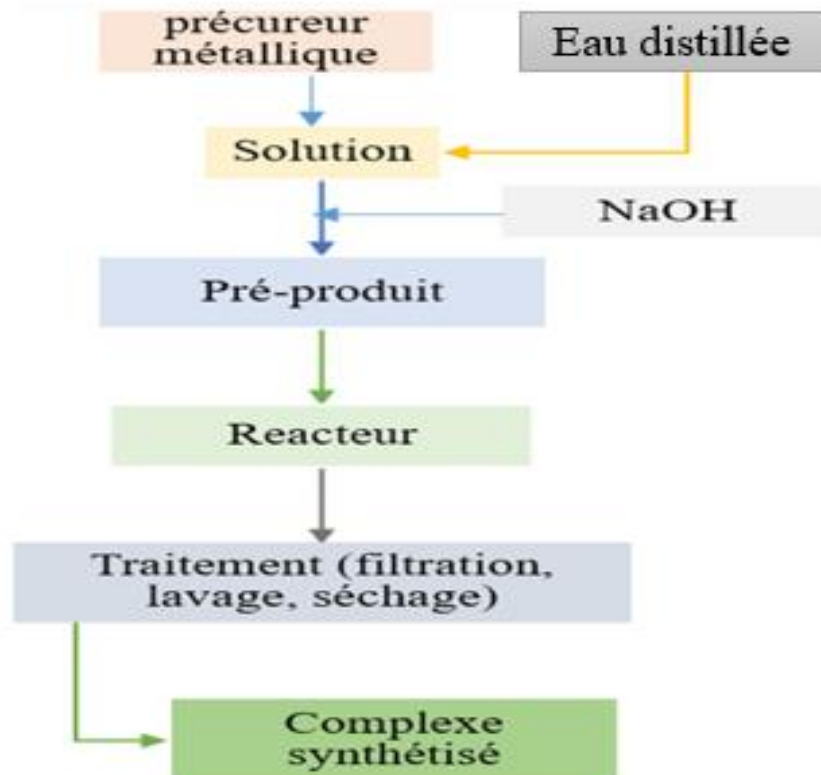


Figure II-7 Schéma des synthèses par la méthode hydrothermale

5. Caractérisations physico-chimiques des matériaux

5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

5.1.1. Principe

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique non destructive qui permet l'identification des phases cristallines présentes dans une poudre, mais aussi de connaître diverses informations comme les paramètres de maille d'un cristal ou les positions atomiques. Elle est effectuée sur une poudre, ensemble de cristallites orientées de manière aléatoire qui sont eux-mêmes des petits monocristaux ou polycristaux de taille micrométrique (jusqu'à 50µm). La production de rayons X s'effectue par une anticathode métallique (cuivre, molybdène, cobalt ou tungstène généralement), c'est un phénomène qui se produit lorsque des électrons sont envoyés d'une cathode vers une anticathode (ou anode).

Lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique interagit avec le cristal, il se forme des interférences qui peuvent être constructives ou destructives entre les ondes diffrusées par les plans atomiques. Ainsi, lorsque deux plans réticulaires séparés par la distance d sont en condition de diffraction, la géométrie obéit à la loi de Bragg [70] (Figure II.8) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation II-4}$$

Avec :

d : Distance inter-réticulaire

θ : Angle d'incidence des rayons X ou angle de Bragg

n : Ordre de diffraction (entier)

λ : Longueur d'onde des rayons X incidents

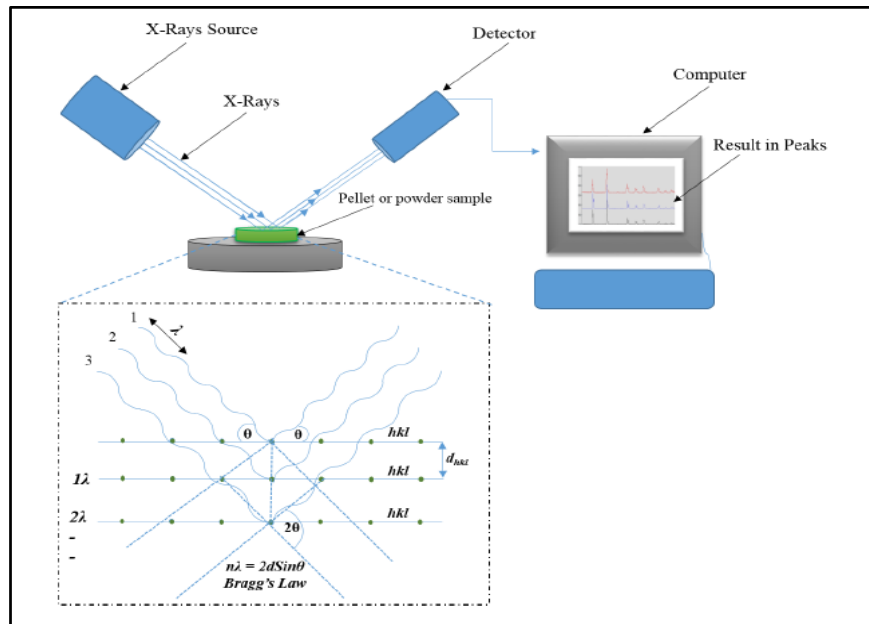


Figure II-8 Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg [70]

Les plans réticulaires sont définis par leurs indices de Miller h, k, l liés à leur orientation géométrique au sein du cristal.

5.1.2. Appareillage

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et de déterminer leur domaine d'existence. Ainsi, l'analyse de nos produits est faite à l'aide d'un diffractomètre Siemens figure II.9 à l'université de Sidi Mohammed ben Abdellah de Fès. Le rayonnement monochromatique X est produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde de la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Les conditions d'acquisition sont : $10^\circ < 2\theta < 110^\circ$, pas = $0,02^\circ$, temps de comptage = 200 s. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

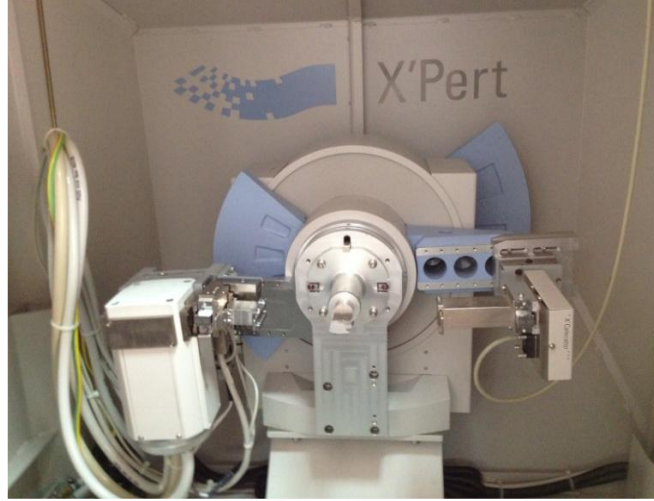


Figure II-9 Image de l'appareille de diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines dans l'échantillon s'effectue à l'aide du logiciel X'pert HighScore [71], un affinement Rietveld [72] est ainsi utilisé afin de mieux déterminer la composition des phases.

5.2. Affinement structural

L'affinement structural par la méthode de Rietveld [72][73] consiste à simuler le diagramme de diffraction dans son ensemble, en rapprochant le plus possible la position, l'intensité et le profil de chacun d'entre eux du diagramme expérimental. L'intensité des raies est proportionnelle au carré du module du facteur de structure, lui-même dépendant de la position et de la nature des atomes. Lors de l'affinement, les intensités des raies sont affinées en modifiant légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les fonctions d'agitation thermiques des sites. Les positions des raies sont affinées en modifiant les paramètres de la maille élémentaire. Cet affinement, basé sur un principe d'optimisation locale, nécessite donc d'avoir un modèle de départ proche de la réalité. La méthode utilisée est celle de la minimisation des moindres carrés entre l'intensité calculée à partir du modèle et l'intensité mesurée en chaque point du diagramme.

$$S = \sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad \text{II-5}$$

Où W_i est un coefficient dépendant du taux de comptage, inversement proportionnel au nombre de coups mesurés par le détecteur y_i^{calc} peut être exprimé de la façon suivante :

$$y_i^{calc} = S \sum_{hkl} m L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad \text{II-6}$$

Avec :

S : facteur d'échelle, m : multiplicité de la raie, L_{hkl} : facteur de Lorentz et de polarisation, F_{hkl} : facteur de structure, Φ : fonction de profil, θ_{hkl} : position du pic de Bragg, θ_i :

position calculée, P_{hkl} facteur prenant en compte l'orientation préférentielle, A : coefficient d'absorption de l'échantillon et y_{bi} : contribution du fond continu.

Le fond continu est le résultat de deux contributions ; le montage en lui-même et l'échantillon, siège possible d'une diffusion incohérente. Le bruit de fond peut être modélisé à l'aide d'une fonction polynomiale. Pour rendre compte de la pertinence du résultat, des facteurs, appelés facteurs de confiance, sont définis.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i^{abs} - I_i^{calc}|}{\sum_i I_i^{abs}}$$

$$R = \frac{\sum_i |y_i^{abs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{abs}} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |y_i^{abs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i W_i (y_i^{abs})^2}} \quad \text{II-7}$$

Le second facteur R_{wp} est pondéré en fonction de l'intensité des raies. Le paramètre w_i permet d'associer à chaque intensité un poids inversement proportionnel au nombre de coups mesurés.

$$W_i \propto \frac{1}{I_i^{abs}} \quad \text{II-8}$$

Ce facteur prend en compte aussi bien les réflexions de faible intensité et les pieds de raie. R_{exp} est l'estimation de l'erreur minimale. Il dépend de la statistique de comptage.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i W_i (y_i^{abs})^2}} \quad \text{II-9}$$

Avec N le nombre d'observations et P le nombre de variables affinées.

Un dernier terme permet de juger si l'introduction de nouvelles variables améliore l'affinement. Il s'agit du facteur de validité de l'affinement (goodness of Fit).

$$G_{ofF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{II-10}$$

5.2.1. Stratégies d'affinement

En raison du principe d'affinement par optimisation locale, il existe plusieurs solutions mathématiques pour réduire l'écart entre les diagrammes observés et calculés (correspondant aux minima locaux). Il est donc nécessaire d'être prudent lors d'un affinement et de suivre une stratégie visant à réduire au minimum les possibilités qui ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue physique ou chimique. La stratégie globale d'un affinement est la suivante :

- Affinement du facteur d'échelle et du polynôme modélisant le fond continu
- Affinement des paramètres de maille du modèle pour améliorer le positionnement des raies
- Affinement de U , V , W et des paramètres du profil de raie
- Affinement des positions atomiques

- Affinement des taux d'occupation et des facteurs d'agitation thermique des différents sites atomiques

Toutes ces étapes nécessitent une vérification du diagramme complet de diffraction et de la maille élémentaire. Ces contrôles réguliers limitent le risque d'aboutir à une structure erronée.

5.3. Analyse microstructurale

5.3.1. Principe : Interactions électrons-matière

La morphologie de la surface des poudres a été obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique nous permet d'observer des images de la surface des particules à fort grossissement. A partir du moment où le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau, deux types d'électrons sont émis : secondaires et rétrodiffusés (figure II.10)[74]. Les électrons secondaires sont issus des électrons peu liés de la bande de conduction de l'atome. Du fait que ces électrons sont originaires de la couche superficielle, la quantité captée dépend fortement de la surface, celle-ci doit être orientée parallèlement au faisceau incident. Par conséquent, ce type d'électron apporte donc des informations sur la topologie de l'échantillon analysé. En ce qui concerne les électrons rétrodiffusés, ils découlent d'une interaction quasi-élastique entre les électrons du faisceau incident et les noyaux d'atomes de l'échantillon ce qui permet une analyse qualitative. Enfin, pour former une image, le faisceau doit balayer une zone de l'échantillon pour que les différents points d'impacts forment un point précis de l'image.

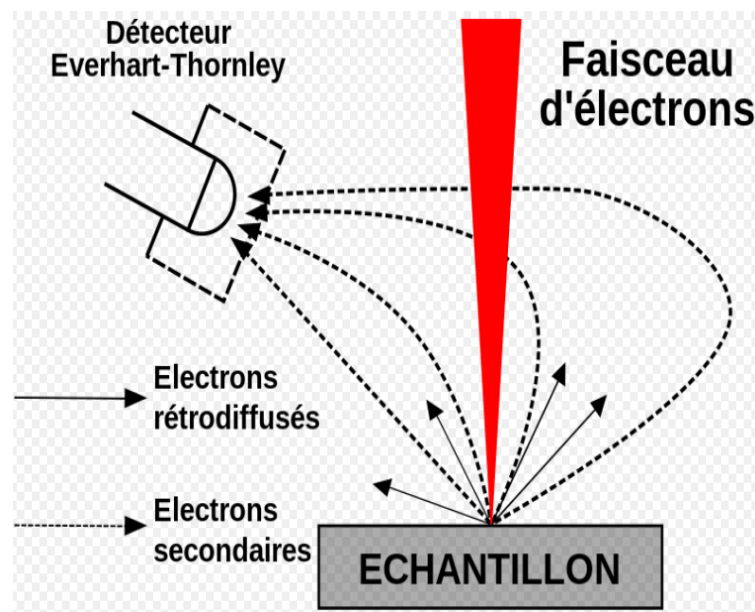


Figure II-10 Détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés [74]

5.3.2. Appareillage

L'appareil utilisé à l'Université sidi Mohamed ben Abdellah est FEI QUANTA 200 qui présente une résolution maximale de $10\mu\text{m}$; il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Les examens sont effectués directement sur la poudre dispersée sur un porte-échantillon en aluminium. L'observation est réalisée sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. L'analyse quantitative nécessite la planéité de l'échantillon et exige une bonne conductivité électronique. La figure II.11 présente l'image de microscopie électronique à balayage utilisé pour la caractérisation de nos échantillons.



Figure II-11 Microscopie électronique à balayage

5.4. Spectroscopie Raman

5.4.1. Principe

La spectroscopie Raman[75] est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [76] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro-diffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD). Les applications très diverses concernent la physique et la chimie des matériaux, la biologie, ...etc. C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très

petite quantité de matière et sans préparation au préalable. Il est également possible, si on possède une référence, d'estimer les concentrations d'espèces chimiques constituant un composé.

5.4.2. Processus de diffusion Raman

La diffusion Raman [77][78] est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, alors que les phonons acoustiques sont associés avec la diffusion Brillouin [77][79]. Comme indiqué sur la figure II.13, l'interaction entre la lumière incidente caractérisée par un photon d'énergie $h\nu_0$ et une molécule se trouvant dans un état d'énergie donné peut engendrer différents phénomènes :

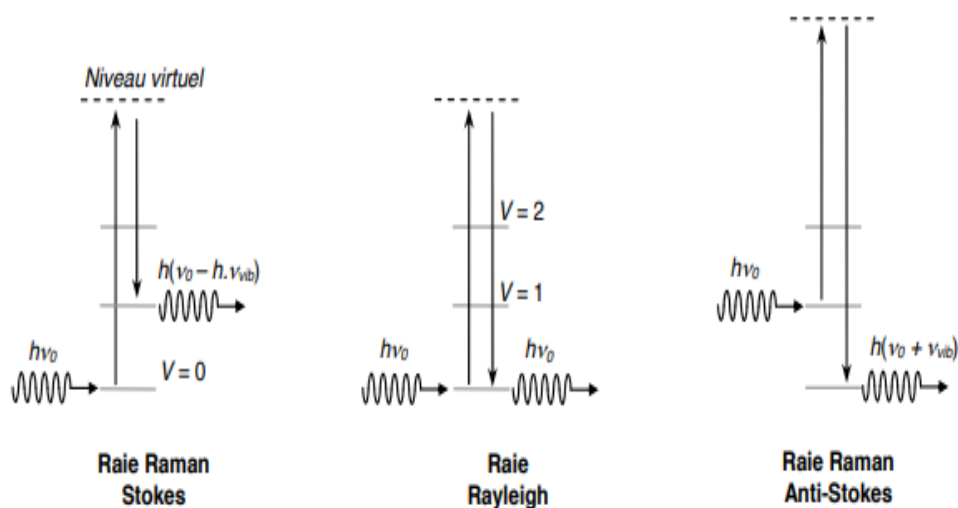


Figure II-12 Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman. Les entiers affectés aux niveaux d'énergie V sont arbitraires.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X c'est-à-dire la cristallisation de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et du BaTiO_3 . Les signaux correspondant à ces matériaux en spectroscopie Raman sont très différents. Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ présente principalement une large bosse alors que le BaTiO_3 est repérable par des pics.

5.4.3. Appareillage

La convergence de nombreux progrès en optique, en microélectronique et en informatique, a permis de se libérer des limitations liées à la technique de diffusion Raman. Elle s'est

traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman permet ainsi d'étudier des transitions vibrationnelles des atomes à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Le spectre Raman est alors constitué de bandes fines, dont les fréquences sont comprises entre 100 et 3000 cm^{-1} . L'intensité Raman correspond à un maximum centré autour de la position zéro du mode propre de vibration. La spectroscopie Raman nous renseigne principalement sur :

- La nature du cristal (à la fois sa structure et sa composition chimique) ;
- L'état de cristallinité d'un minéral ;
- Son degré d'ordre. On peut également distinguer des cristaux polymorphes (composition chimique identique mais de structure différente).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman (figure II.13) équipé d'un laser de longueur d'onde 633nm.



Figure II-13 Spectroscopie Raman

5.5. Mesures diélectriques

5.5.1. Principe et mode opératoire

Les expériences ont été menées sur des céramiques d'un diamètre de 12mm et d'une épaisseur d'environ 1mm. Les électrodes conductrices sont obtenues par dépôt d'une couche de laque d'argent puis séché à l'intérieur de l'étuve sous air à 80 °C pendant 60 minutes pour qu'il y ait une diffusion de la matière à l'interface métal-céramique et par conséquent renforcer l'adhérence, créant ainsi un condensateur plan. La méthode de mesure utilisée est celle des impédances complexes. Elle consiste à étudier la réponse d'un matériau, généralement diélectrique, soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, propriété élec-

trique caractéristique d'un matériau, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique (ϵ_r) et pour ce faire, nous avons utilisé le LCR-Mètre (Agilent 4284A) du laboratoire LSSC, ainsi les principales caractéristiques du système utilisé sont données dans le tableau II.6.

Tableau II-5 Principaux caractéristiques du LCR-Meter (Agilent 4284A)

Gamme de fréquence	20Hz à 2MHz $\pm$ 0,01%
Mesure / Affichage du résultat	Point par point / Sous forme numérique à l'écran
Impédance de sortie	100 Ω $\pm$ 3%
Précision basique	$\pm$ 0,05%
Mode de mesure utilisée	Série ou Parallèle
Paramètre primaires mesurés	Z , Y , θ , R, X, G, C
Paramètre secondaires mesurés	L _S , L _P , C _S , C _P , D, Q, ...
Principe/méthode de mesure	Mesure courant-tension I-V Pont auto équilibré (ABB) avec 4 pointes (4TP)

5.5.2. Appareillage et mécanisme de fonctionnement de LCR-Meter (Agilent 4284A)

La mesure d'une capacité est réalisée en appliquant une tension purement sinusoïdale de fréquence ajustable sur la capacité à caractériser. Cette mesure de courant est effectuée grâce à un convertisseur courant/tension (amplificateur opérationnel). L'amplitude du courant est comparée à celle de la tension alternative, cela permet d'obtenir le module de l'impédance du dispositif mesuré. Le déphasage entre la tension et le courant permet de calculer son argument (figure II.14).

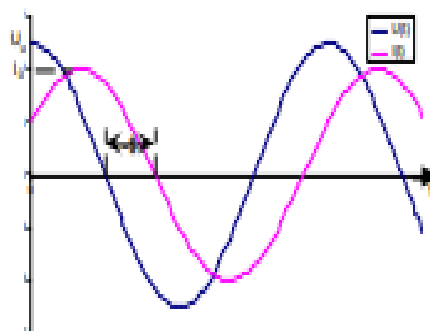


Figure II-14 Déphasage entre la tension appliquée par le capacimètre et le courant issu de la capacité.

A partir de ces résultats (module et phase) qui décrivent parfaitement l'impédance complexe, une conversion est faite suivant le type de modèle équivalent demandé par l'utilisateur. Dans notre cas, pour une mesure de capacité on a choisi le modèle équivalent (figure II.15):

- $C_p//R$: ce modèle parallèle donne comme résultat la capacité et la tangente de l'angle de perte extraite.

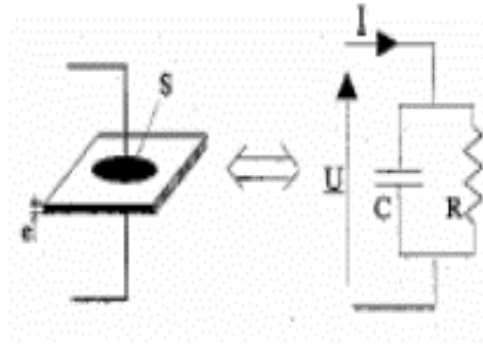


Figure II-15 modèle équivalent du dispositif de mesure en capacité parallèle

Les grandeurs ϵ'_r et ϵ''_r sont déterminés indirectement en utilisant les équations suivantes :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon'_r S}{e}$$

Avec :

C : capacité

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/cm)

ϵ'_r : permittivité relative du matériau

S : surface de l'électrode e : épaisseur de l'isolant

Les valeurs de $\tan \delta$ ($\frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$) sont obtenues directement par l'appareil de mesure.

Les mesures de capacité et de $\tan \delta$ présentées dans les chapitres suivants ont été réalisées entre 40 et 600°C pour des fréquences variant de 500Hz à 2MHz. La durée d'une mesure est estimée à 400 minutes (6h40min). En outre, avant chaque série de mesure, des contrôles sont effectués afin de minimiser les pertes générées expérimentalement (étalonnage, soudage, collage de fil, etc.). La figure II.16 présente le dispositif expérimental pour les mesures diélectriques au sien du laboratoire (LSSC).

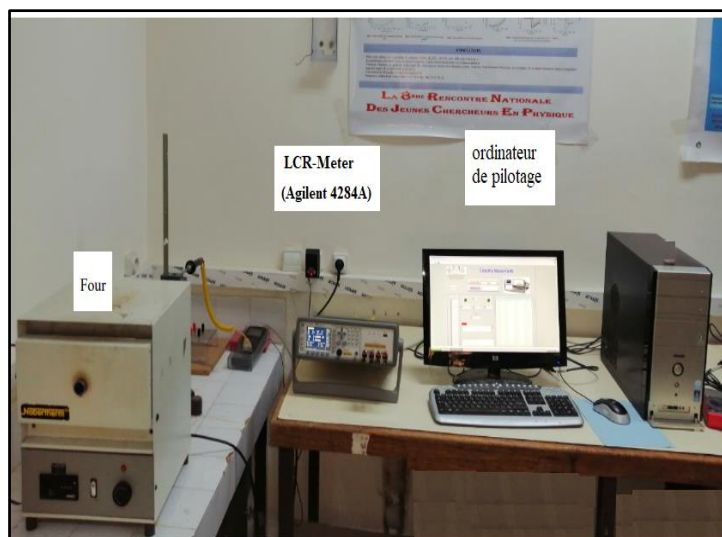


Figure II-16 Système de mesure de la permittivité diélectrique laboratoire (LSSC)

6. Conclusion

Ce deuxième chapitre présente une description des moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour synthétiser et caractériser (physiquement, micro-structuralement et électriquement) à la fois les composés de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et de ses dérivés. Les protocoles opératoires de synthèse ont été établis en utilisant des précurseurs moins coûteux, plus abondants et conformes aux normes environnementales (sans plomb). De plus, les paramètres influençant la synthèse ont été évoqués : température et durée du traitement thermique ainsi que le pH du milieu réactionnel. Il convient également de noter qu'aucune des techniques expérimentales citées ci-dessus n'est suffisante à elle seule pour caractériser de façon complète leurs propriétés.

CHAPITRE III : Synthèse des poudres et de céramiques de type $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$

1. Introduction

Les objectifs principaux de notre travail ont été, tout d'abord, l'élaboration, par voie solide, sol-gel et hydrothermale, des solutions homogènes, continues de types $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$. Nous avons, en particulier, focalisé notre attention pour détecter, par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, la phase de cristallisation ainsi que le groupe de symétrie ; puis nous avons étudié les caractéristiques diélectriques de ce matériau, afin de voir si celle-ci confirme l'intérêt attendu. Par conséquent, les différents procédés de préparation ont une influence considérable sur ses propriétés finales. En particulier, la taille des grains, la porosité ainsi que la valeur de la constante diélectrique.

2. Synthèse de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par voie solide

Dans cette partie, les différentes étapes du protocole mis en place lors de la synthèse de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par voie solide ont été décrites dans le chapitre. II (§2.2). La figure ci-dessous représente brièvement les différentes étapes du processus d'élaboration de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$.

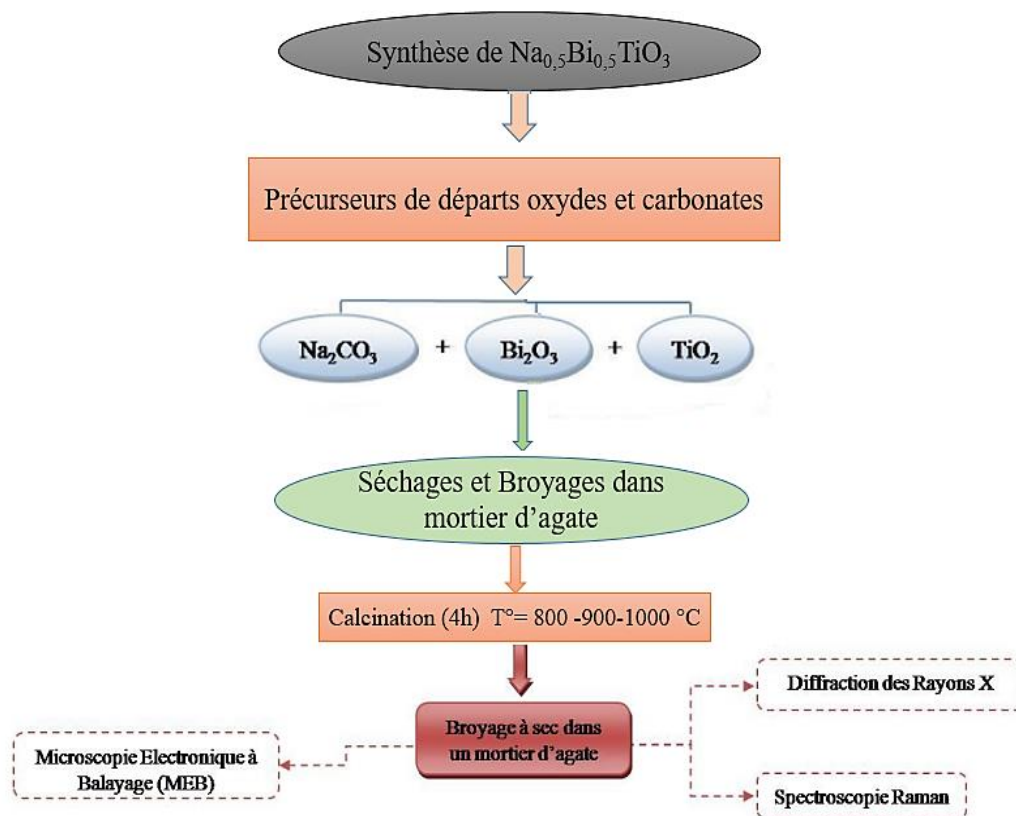


Figure III-1 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la méthode solide classique.

2.1. Cycle de Calcination

Comme pour la plupart des composés, le système $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ a été synthétisé dans un premier temps par réaction à l'état solide en partant des oxydes (Bi_2O_3 , TiO_2 , $BaCO_3$ et Na_2CO_3) de grande pureté. La réaction se déroule à des températures comprises entre 800°C et 1000°C pendant 4 heures. Ils sont sélectionnés sur la base de travaux antérieurs afin de bien déterminer les conditions optimales de calcination qui conduisent à la formation de la structure cristalline pure. [14][80][81]

Pour effectuer la calcination, les poudres broyées sont mis dans des creusets en alumine et sont placées ensuite au centre d'un four à moufle de laboratoire Série Nabertherm. Le premier palier est réalisé à 400°C pendant une heure avec une pente de montée en température de 3°C/min, qui correspond à la température de décarbonisation. Ces poudres subissent ensuite un deuxième palier, nécessaire pour obtenir la pérovskite désirée. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans le cycle de la figure III.2. Après quoi, les poudres sont broyées dans un mortier en agate pendant 5 minutes afin d'assurer l'homogénéité, diminuer la taille des agglomérats formés au cours du traitement thermique de la poudre $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$.

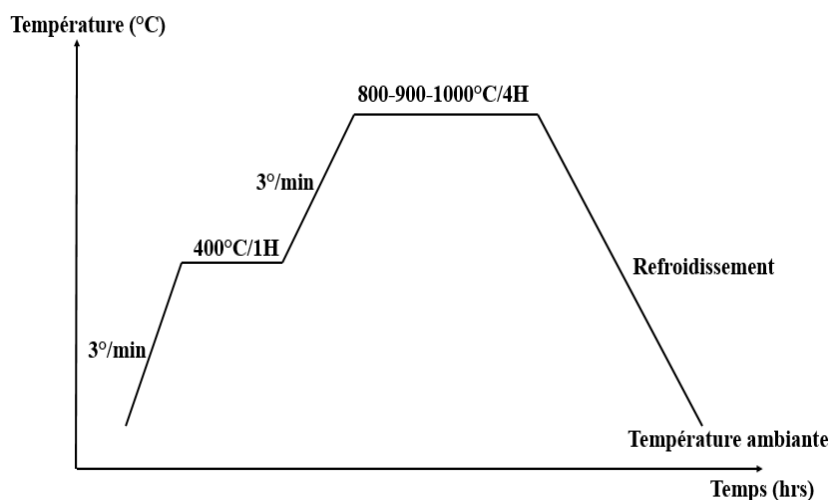
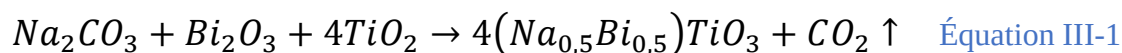


Figure III-2 Cycle thermique de la double calcination.

L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans ce travail est la suivante :



Afin de vérifier la validité de ce cycle thermique de calcination, nous avons effectué une caractérisation par diffraction des rayons X. De plus, un affinement global du paramètre de maille a été établi en utilisant la méthode Rietveld.[73]

2.2. Caractérisation des phases formées par diffraction de rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° et un temps de 1s/pas. La plage de mesure choisie est de 10° à 80° .

La figure III.3 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour le composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calciné à différentes températures 800°C , 900°C et 1000°C pendant 4 heures. A partir de ces résultats, on constate que la formation de la phase pérovskite de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ survient à 800°C en présence de quelques pics de faible intensité de phases secondaires. Ainsi, pour identifier les pics inconnus nous nous sommes basés sur les travaux de Jiang et al.[82] [83] et Aksel et al.[84] qui ont réalisé des expériences supplémentaires dans lesquelles seuls Bi_2O_3 et TiO_2 ont été calcinés ensemble sans Na_2CO_3 . Ainsi, les phases secondaires, marquées par un astérisque, sont de nature pyrochlore et se présentent sous la forme de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. [85] En augmentant la température à 900°C , on observe une diminution de l'intensité de ces phases pyrochlore qui disparaissent complètement à 1000°C . Ce qui indique que la réaction est complète à 1000°C . Finalement, la température de calcination retenue est de 1000°C pendant 4 heures.

D'autre part, Aksel et al.[84] suggèrent un mécanisme de diffusion dans lequel les oxydes et les carbonates diffusent dans le Bi_2O_3 et ce composé se transforme en une structure de pérovskite $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$.

L'indexation des pics est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans la fiche correspondante (JCPDF data file no 36-0340). [86] Ainsi la phase obtenue est de symétrie rhomboédrique ($R3c$).

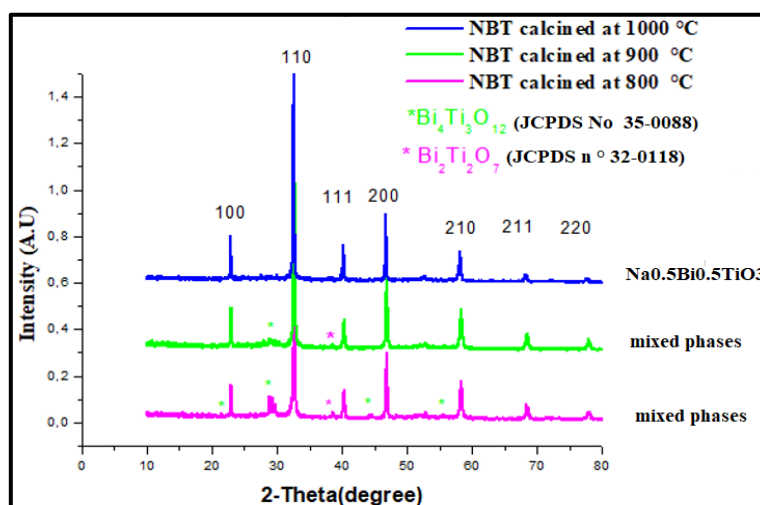


Figure III-3 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ calcinée à différentes températures (800°C , 900°C et 1000°C)

Le tableau III.1 montre l'évolution de la position des raies observées, largeur à mi-hauteur ainsi que la distance interarticulaire calculée par le logiciel X'pert HighScore.[87]

Tableau III-1 Paramètres structuraux de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calcinée à 1000°C

Position [°2 θ .]	Intensité des pics [cts]	FWHM [°2 θ .]	d_{hkl} [Å]	hkl
22,7967	971,18	0,1004	3,90093	100
32,4545	7152,31	0,2007	2,75879	110
40,0413	1097,21	0,0836	2,25184	111
46,6072	1458,14	0,0669	1,94876	200
57,9438	797,56	0,1171	1,59159	210
68,0917	257,48	0,3011	1,37703	211
77,5872	107,54	0,3346	1,23051	220

3. Raffinement Rietveld

Les données de diffraction des rayons X sont ensuite affinées par la méthode d'affinement Rietveld à l'aide du logiciel FullProf Suite [88] dont la méthodologie est mentionnée dans (chap. II, § 5.2.1). Le raffinement du composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ est développé en testant plusieurs phases, dont la structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ peut atteindre des facteurs de qualité très élevés. Ensuite, un affinement de profil a été effectué à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt permettant d'affiner les positions des angles de Bragg et de déterminer les paramètres de maille suivants: $a = 5.49\text{Å}$, $c = 13.47\text{Å}$ et d'angles $\alpha = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Le résultat de cet affinement est illustré sur la figure III.4.

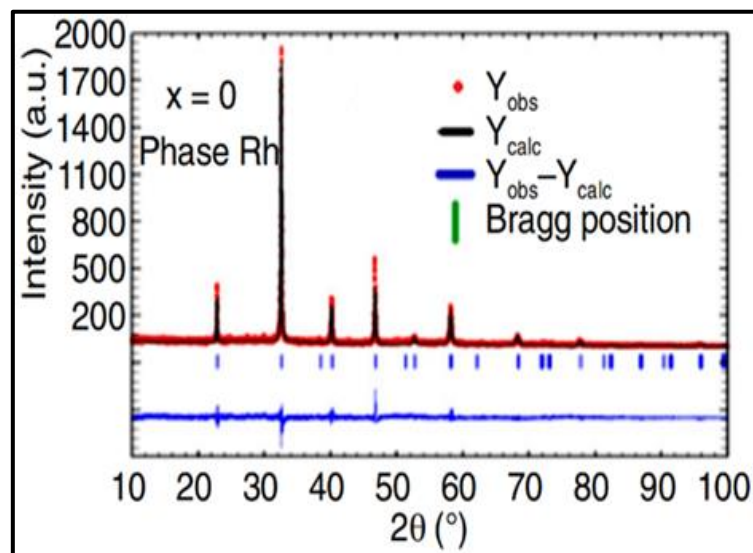


Figure III-4 Raffinement Rietveld du composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calcinée à 1000°C

Une liste complète des paramètres de phase cristalline, y compris les paramètres de réseau raffinés, le volume de la maille, la tétragonalité c/a , la taille des cristallites et les positions atomiques sont répertoriés dans les tableaux III.2 et III.3.

Tableau III-2 Les paramètres structuraux raffinés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

NBT pure	paramètres
a (Å)	5.4915
b (Å)	5.4915
c (Å)	13.4706
c/a	2.4529
V (Å ³)	353.11
Taille cristallite (nm)	165.23
Groupe d'espace	R3c
Rwp %	8.67

Tableau III-3 les positions atomiques raffinés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Atome	X	Y	Z	Occ.	Site wyckoff
Na	0.00000	0.00000	0.26270	0.500	6a
Bi	0.00000	0.00000	0.26270	0.500	6a
Ti	0.00000	0.00000	0.00630	1.000	6a
O	0.12600	0.08333	0.33600	1.000	18b

4. Stabilité de la structure $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

La représentation des paramètres de maille par le logiciel diamond 4.0 [89] nous a permis d'observer des déplacements cationiques au sien du site A, ainsi les cations ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$) ne sont pas localisés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques (figure III .5). En se basant sur le modèle proposé par P.Thomas et al [18] ces déplacements sont de direction d'axe polaire $[111]_p$ équivalent à l'axe (c) de la maille hexagonale combiné de rotation opposée d'octaèdres d'oxygène adjacentes qui correspond au système de tilts $\bar{a} \bar{a} \bar{a}$ d'un angle d'inclinaison de 8.24° selon la notation de Glazer [90]. Récemment S.Gorfman et al [91] ont confirmé les observations précédentes en identifiant des écarts à la structure moyenne idéale R3c (rhomboèdre déformé). D'autre part, le facteur de Goldschmidt théorique est $t=0,903$, étant donné que $t < 1$, des légères distorsions sont attendues dans la structure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$.

Les paramètres de déplacement atomique anisotrope «agitation thermique» ont montré que le Bismuth ($U_{11}=0.0359 \text{ \AA}^2$) présente des déplacements de vibrations thermiques anisotropes plus élevée que le Sodium ($U_{11}=0.0217 \text{ \AA}^2$) (Tableau.III.4).

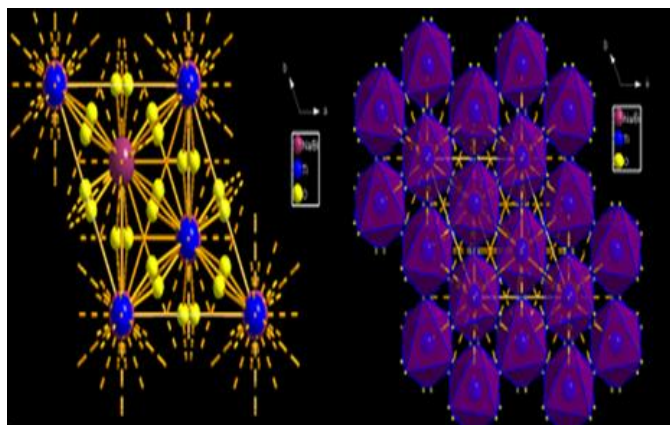


Figure III-5 Représentation des octaèdres d'oxygènes de la structure $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sur le plan (ab)

Tableau III-4 les paramètres d'agitation thermique anisotrope

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Na	0.0217	0.0108	0.000	0.0217	0.0359	0.000
Bi	0.0309	0.0140	0.000	0.0359	0.0908	0.000
Ti	0.0108	0.0060	0.000	0.0108	0.0088	0.000
O	0.0359	0.0177	-0.0108	0.0060	0.0480	-0.004

De plus, les paramètres de déplacements atomiques du réseau anionique sont plus importants que ceux du réseau cationique, ces déplacements d'oxygènes induisent une inclinaison de la liaison O-Ti-O le long de l'axe (c) provoquant ainsi des distorsions des octaèdres TiO_6 . Ce désordre local constaté est probablement dû à la différence entre rayons ionique de Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 1.39\text{\AA}$) et de Bi^{3+} ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.28\text{\AA}$), provoquant ainsi une élancement (ou contraction) des distances au sien du site $A(\text{Na/Bi})\text{-O}$.

La présence simultanée de tilts d'octaèdres et de déplacements des cations suggère l'existence d'un désordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} . Ces déplacements ont permis aux cations de minimiser les distances A-O ainsi de minimiser l'énergie électrostatique associé à l'octaèdre, notons aussi que ces résultats sont en bon accord avec les travaux déjà publiés par E.Aksel et al.[84], P.Thomas et al.[18] et S.Gorfman et al.[91].

La figure III.6 présente la carte de densité électronique de diffusion de la structure $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calculée par le logiciel (FULLPROF Run GFourier) au voisinage des différentes réflexions de Bragg. Les intensités de diffusion forment des cercles centrés autour de l'origine de l'espace réciproque fournissant une image asymétrique sur la distribution cationique

au sein de la phase au niveau apical. De plus, la figure montre aussi de forte intensité de diffusion.

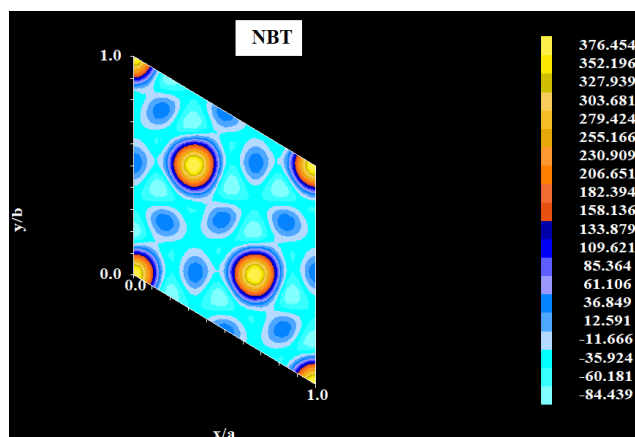


Figure III-6 Cartes de densité électronique du $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ sur le plan (ab) où la couleur jaune correspond au maximum de densité

5. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB

Nous rappelons que la technique de microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la morphologie, la distribution et la taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique. Les micrographies de nos échantillons ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEI. Nous avons utilisé cette caractérisation pour étudier la morphologie des poudres $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calcinées à 1000°C pendant 4 heures et la microstructure des pastilles de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ frittées à 1100°C pendant quatre heures.

Dans les paragraphes suivants, nous détaillons la méthode de préparation des pastilles de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ et ensuite l'étape du frittage de nos céramiques. Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. Nous avons utilisé comme technique de mise en forme, le pressage uniaxial à froid.

5.1. La mise en forme de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$

Le pressage uniaxial est une méthode de mise en forme classique dans le domaine des céramiques. Le but est l'obtention d'un comprimé cohésif et le plus dense possible. La cohésion est rarement assurée par les seules forces de surfaces entre les grains céramiques. C'est pourquoi des molécules organiques (Alcool polyvinylique APV) faisant office de « colle » entre les grains sont ajoutées.

5.1.1. Méthodes expérimentales

Avant la mise en forme par compactage, la poudre est broyée dans un broyeur d'agate pendant une heure pour réduire la taille des grains. Ainsi, la méthode du pressage uniaxial à

froid est une technique largement utilisée pour sa simplicité. Le moule que nous avons utilisé est en acier inoxydable de forme cylindrique (figure III.7).

La poudre pressée mise sous forme de pastille présente souvent des fissures et des éclatements. Pour remédier à ce problème, nous avons recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV), le rôle de ce liant organique est d'améliorer la plasticité de la poudre lors du pressage en favorisant l'agglomération des grains et ainsi de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule en acier.

La solution de départ est une solution visqueuse d'APV à 12% en masse. Cette solution est diluée à 3% de sa masse pour avoir une solution liquide facile à manipuler. Ensuite, la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ est mélangée sous agitation dans l'eau ou dans l'acétone avec l'APV.

Le mélange est ensuite mis dans l'étuve à 80°C. Après étuvage, la poudre obtenue est à nouveau broyée finement pour éliminer les gros agglomérats, afin que l'alcool polyvinylique puisse former des ponts plastiques entre les grains, favorisant ainsi la rigidité mécanique de la poudre pressée.

Le mélange $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3 + \text{APV}$ est compacté par pressage uniaxial à froid à une pression 6 tonnes sous forme de pastilles de 12 mm de diamètre et d'épaisseur d'environ 1mm. Après le compactage, nos pastilles ne doivent présenter ni fissuration ni feuilletage.



Figure III-7 Mise en forme des pastilles de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ pour le frittage classique. Le PVA-3% sert de liant organique

5.2. Le frittage des céramiques de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de la température d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. [92][93] On distingue communément trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier de frittage :

- Réarrangement et collage des particules, quelque fois favorisée par la présence d'une

phrase liquide.

- Densification et élimination des porosités intergranulaires.
- Grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

5.2.1. Conditions opératoires du frittage

Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température : vitesse de la montée et de la descente en température, durée du palier. Le frittage des échantillons est réalisé à l'air libre dans un four électrique suivant le cycle thermique (figure III.8). Ce cycle commence par une montée en température jusqu'à 600°C à la vitesse de 3°C/min suivie d'un palier de 1 heure pour éliminer totalement l'APV. Une autre montée en température est effectuée à la même vitesse jusqu'à la température de frittage de 1100°C, maintenue pendant 4 heures et un refroidissement dû à l'inertie du four jusqu'à la température ambiante.

La température de frittage (1100°C) a été choisie sur la base d'un test sur lequel nous avons défini au premier temps 2 paliers de température : 1100°C et 1200°C, après le frittage, nous avons constaté que la pastille traitée à 1200°C a complètement fondu. Par conséquent, notre étude n'a pas été étendue à des temps plus longs, ni à des températures plus élevées. De plus, la vitesse de montée a été choisie sur la base des travaux menés par Zhao et al.[94] car une montée trop rapide peut provoquer la fissuration de la céramique.

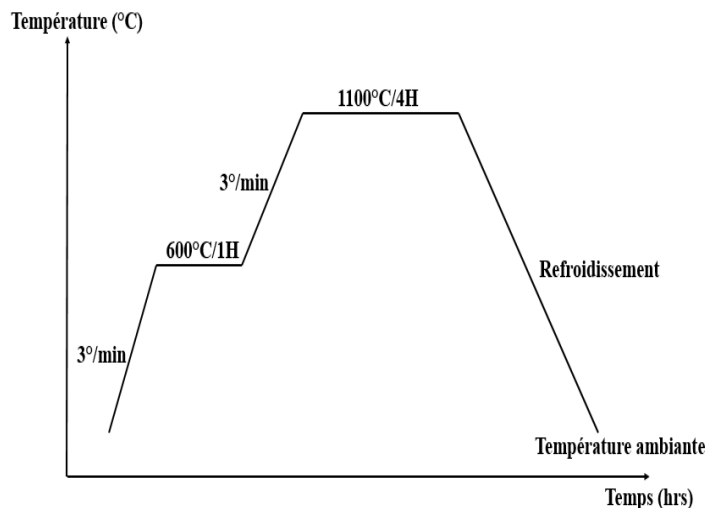


Figure III-8 Cycle thermique de frittage

Après le frittage, la densité apparente de céramiques, qui tiennent compte à la fois des porosités ouvertes et fermées, sont évaluées à partir de la masse des céramiques et de leurs dimensions ($\rho = m/V$). Connaissant la densité théorique de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ ($\rho = 5,95\text{g/cm}^3$), on peut calculer les densités relatives des céramiques, estimées en %. Ainsi, la densité expéri-

mentale est déterminée par la poussée d'Archimède à température ambiante et à pression atmosphérique. En utilisant l'équation II.3 (chap. II § 2.2.2), la densité relative est de l'ordre de 96% pour la céramique pure $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$.

5.2.2. Micrographies MEB

La figure III.9 présente une photo MEB de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ frittée à 1100°C. Cette micrographie est faite sur une fracture de l'échantillon qui nous a permis de bien observer sa microstructure. La morphologie se compose de grains de forme quasi-cubique de taille moyenne de 5 μm environ et de petites particules arrondies inférieures à 1 μm , montrant peu de cohésion entre eux. De plus, il n'y a pas de porosité résiduelle observable. La variation de taille peut s'expliquer par la génération d'un processus lors du frittage qui inhibe et ralentit le mouvement des joints de grains et dégrade ainsi le transport de masse lors de la diffusion en volume.

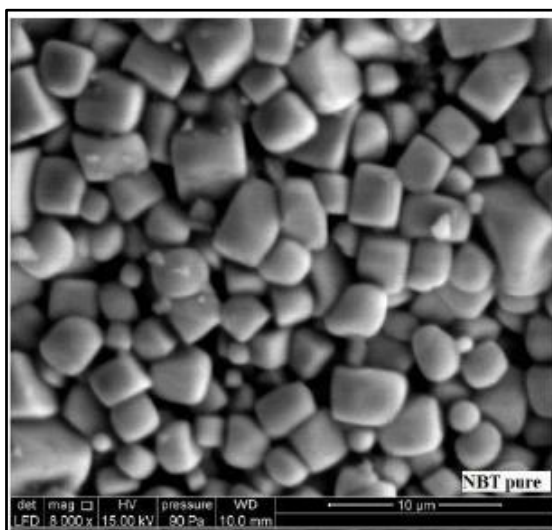


Figure III-9 Micrographie MEB du céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ frittée à 1100° C

6. Étude vibrationnelle

6.1. Analyse des poudres par diffusion Raman

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées par l'intermédiaire d'un appareil de type Labram O10 (Jobin - Yvon) (voir chap. II §5.4.3) qui permet une très bonne résolution spatiale surtout lors d'analyses effectuées à basses fréquences (100 - 1000 cm^{-1}).

L'étude par Raman a été menée, en complément des rayons X, pour identifier la nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, structures cristallines et les différentes modes vibrationnelle au sien du réseau à température ambiante.

Le spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calcinée à 1000°C pendant 4 heures est affiché dans la figure III.10.

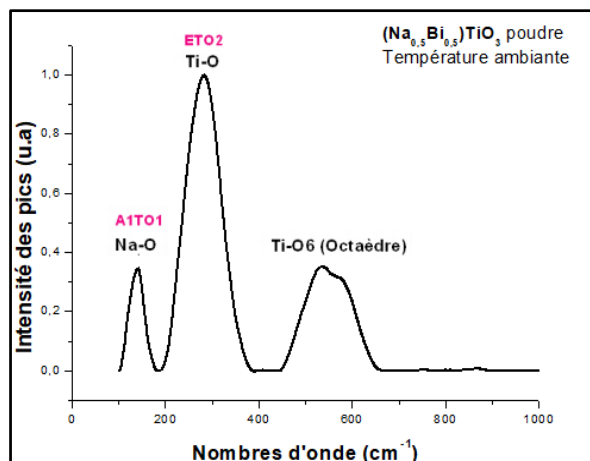


Figure III-10 Spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ calciné à 1000°C

Le spectre Raman de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ obtenu est en bon accord avec les travaux déjà publiés.[95][96][97] On constate que les bandes sont larges en raison d'un éventuel désordre cationique sur le site A. Incluant également un chevauchement des modes.

D'après la littérature, la phase $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ présente cinq bandes caractéristiques qui se situent à 138 , 280 , 530 et 580cm^{-1} . Ainsi, la bande située à basse fréquence 25cm^{-1} associée à la vibration de Bi-O (symétrie A_1) n'est pas décelable par notre appareils de mesure.

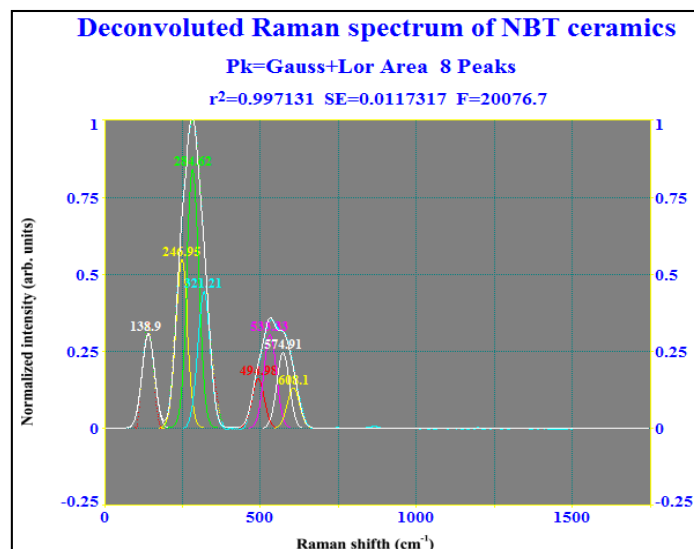
La bande à environ 138cm^{-1} est associée à la symétrie A_1 qui est affectée à la vibration de la liaison Na-O [97], tandis que la bande large centrée vers 286cm^{-1} est attribuée aux vibrations Ti-O .[96] Les modes qui apparaissent sous forme de chevauchement de deux bandes à haute fréquence sont essentiellement dus à la vibration de l'octaèdre TiO_6 .[97]

La déconvolution spectrale a été effectuée en utilisant la fonction de forme (Gauss and Lorentzian) ce qui nous a permis de révéler les huit modes de vibrations (Figure III.11).

Tandis que, la représentation irréductible Γ_{vib} associée aux vibrations optiques du composé $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ de symétrie rhomboédrique et de groupe d'espace $R3c$ est la suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 \oplus 9E \quad \text{Équation III-2}$$

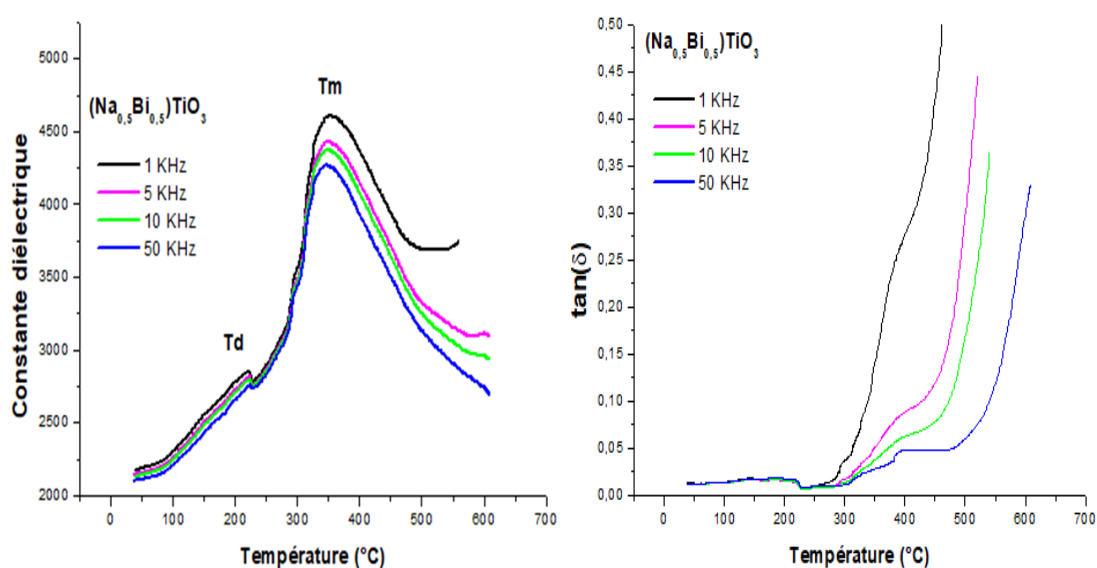
La représentation irréductible met en évidence 13 modes actifs Raman, cette différence entre la déconvolution spectrale et la représentation irréductible est due d'une part à l'élargissement des bandes observées et d'autre part au désordre au sien du site A ainsi qu'au chevauchement des modes Raman dû à l'anharmonicité du réseau.[28][98]

Figure III-11 Déconvolution du spectre Raman du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

7. Études des propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur des pastilles de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ d'un diamètre d'environ 12mm et d'une épaisseur de 1mm, après frittage à 1100°C pendant 4 heures, ces pastilles sont polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une couche conductrice de laque d'argent. Les mesures de la permittivité ont été réalisées à l'aide d'un four de type Nabertherm muni d'une vitesse de montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour différentes plages de fréquences.

La figure III.12 présente l'évolution thermique de la permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques de la composition du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à différentes fréquences [1KHz-50K Hz].

Figure III-12 Evolution de la constante diélectrique et les pertes diélectriques des composés $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ frittés à 1100°C

Les courbes obtenues révèlent deux anomalies diélectriques :

- Une anomalie traduite par un épaulement, observée vers 220°C et qui dépend légèrement de la fréquence (voir la région T_d).[24]
- La deuxième anomalie traduite par un maximum étendu de la permittivité est observée vers la température 320°C (voir la région T_m).[43] Ainsi, la température associée au maximum de la constante diélectrique est appelée température maximale (T_m) et elle correspond à la transition anti-ferroélectrique-paraelectrique. [99] Par ailleurs, la température de transition de phase ferroélectrique-paraelectrique change quand la fréquence augmente et présente un comportement diffus.[8]
- Aux basses températures ($T < 300^\circ\text{C}$) et à une fréquence donnée les pertes diélectriques sont constantes et presque négligeables, puis elles augmentent rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale.

Ces constatations sont en bon accord avec les résultats déjà publiés.[37][43][100]

- La valeur de la constante diélectrique ($\epsilon_{r\max}$) à T_m est d'environ 4500 à 1KHz ainsi cette valeur est plus élevée que celle trouvée dans la littérature [101][102]. Cette amélioration est probablement influencée par l'augmentation de la taille moyenne des grains (5 μm) observée dans nos échantillons.[103][104]

7.1.1. La loi de Uchino modifiée

Pour préciser le comportement du matériau et de mettre en évidence le caractère diffus de la transition, une modification de la loi d'Uchino a été proposée N.S Echadou et al [105] pour décrire la transition diffuse par la relation suivante :

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{r\max}} \left[1 + \frac{(T-T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma} \right] \quad \text{Équation III-3}$$

Avec :

- $\epsilon_{r\max}$: Constante diélectrique à la température maximale T_m ;
- γ : Constante, comprise entre 1 (ferroélectrique normal) et 2 (relaxeur) dont la valeur traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition dans le matériau.

La courbe de $(\epsilon_{r\max}/\epsilon_r)$ en fonction de $(T-T_m)^\gamma$ de l'échantillon $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à 5 kHz est présentée sur la figure III.13.

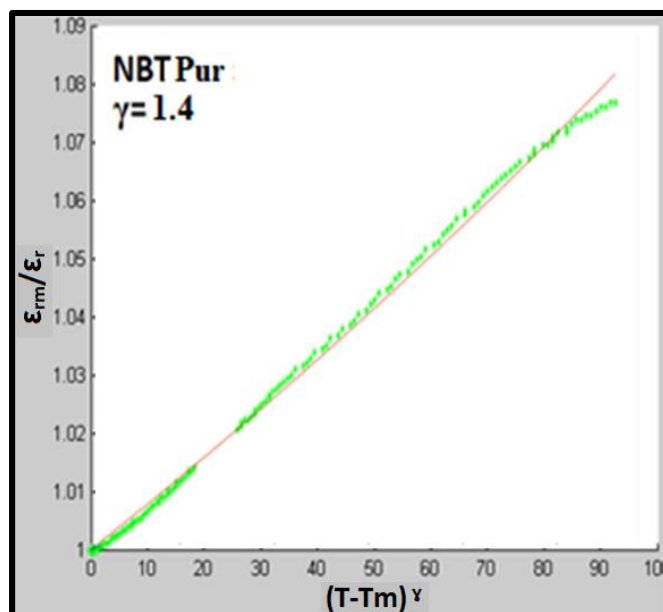


Figure III-13 Modélisation du comportement diffus du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$.

Une relation linéaire est observée pour cet échantillon. La valeur de γ est déterminée à partir de l'équation III.3 en utilisant le logiciel Matlab. [106] Le symbole étoile, dans la figure ci-dessus, correspond aux données expérimentales, tandis que la ligne marron représente le fit correspondant à la loi de d'Uchino modifiée. La valeur de γ est de l'ordre 1.4 et celle de δ est de 95, ceci confirme clairement que cette céramique présente un caractère très diffus. Ce comportement observé peut être attribué au désordre cationique sur le site A($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$). Ainsi que, l'analyse par diffraction de rayons X nous a permis de mettre en évidence ce désordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} .

8. Synthèse de la céramique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie sol-gel

Cette partie est consacrée à la synthèse de la solution $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie sol-gel. Ainsi, les différentes étapes du protocole mis en place lors de la synthèse de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ont été détaillées dans le chapitre II (§3.2.4).

8.1. Cycle de Calcination

Le xérogel a été obtenu en séchant le gel dans l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Il se présente sous forme d'agréats poreux, qui sont ensuite broyés à l'aide d'un mortier en agate.

Ce composé est porté en température dans un creuset d'alumine à différentes températures 700°C , 800°C et 900°C pendant 4 heures. La calcination a eu lieu à l'air libre dans un four électrique, avec une vitesse de montée de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ et un refroidissement qui suit l'inertie du four jusqu'à la température ambiante. Ces paliers de température ont été sélectionnés sur la base de plusieurs travaux déjà publiés.[107][39] Le cycle thermique de calcination est montré sur la figure III.14.

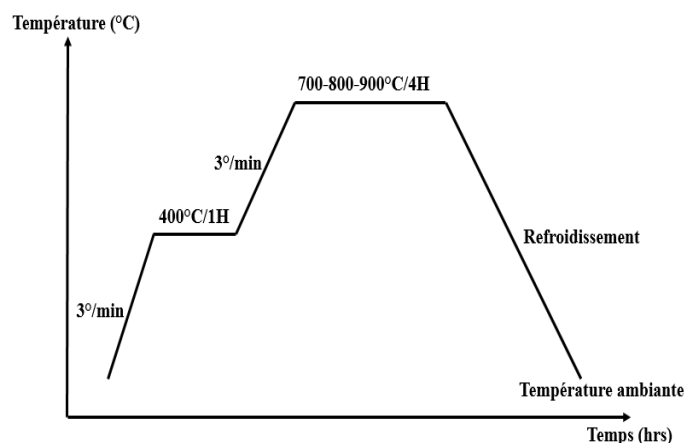


Figure III-14 Cycle thermique de calcination du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie sol-gel

8.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° et un temps de 1s/pas. La plage de mesure choisie est de 10° à 80° .

La figure III.15 rassemble les différents diffractogrammes de rayon X de nos composés $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaborés par la voie sol-gel. L'ensemble des diffractogrammes relatifs à ce système ont été enregistré dans les mêmes conditions opératoires.

Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ cristallise à partir de 700°C pendant 4 heures, température à laquelle on voit l'apparition de tous ses pics caractéristiques, tandis qu'un pic de faible intensité vers 31.5° (marqué par un astérisque) de phase secondaire est présent dans le diffractogramme dont l'identification est difficile.

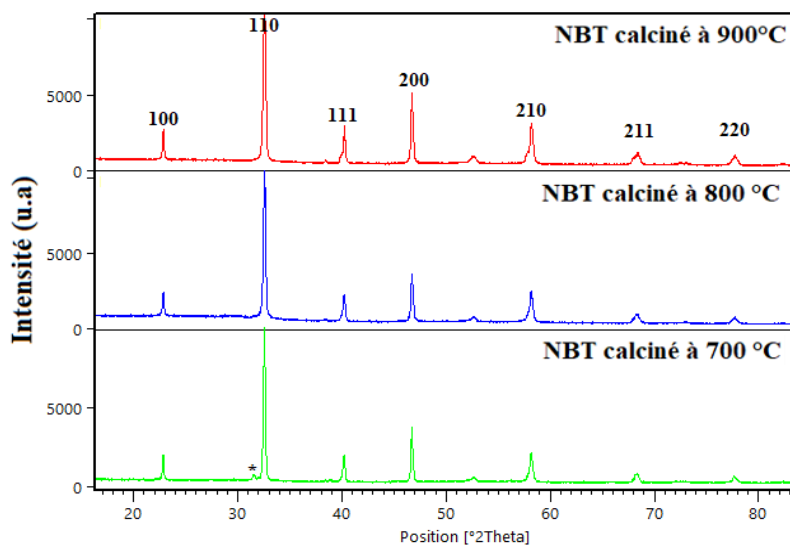


Figure III-15 Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calciné à différentes températures ($700-800-900^\circ\text{C}$)

L'analyse du diffractogramme de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calciné à 800 et 900°C pendant 4 heures montre la formation d'une phase pérovskite pure, sans présence de phases secondaires. En outre, à 800°C, l'intensité et la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (110) semblent plus étroites par rapport à la température de calcination à 900°C, de sorte qu'à cette température, on peut observer certains changements (apparence d'un épaulement) au niveau du profil du pic (111) (figure III.16). Ainsi, les meilleurs résultats de cristallinité sont obtenus pour l'échantillon présentant moins de défauts. Pour cela nous avons étudié l'influence de la température de calcination sur les paramètres cristallins.

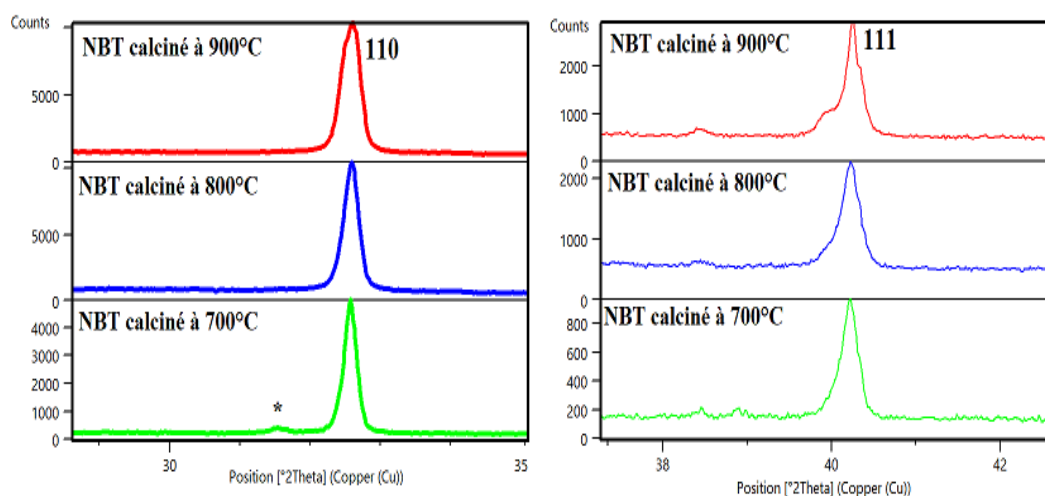


Figure III-16 Zoom du pic (110) et (111) de l'échantillon $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calciné à différentes températures (700, 800 et 900°C)

Le tableau III.5 montre l'influence de la température de calcination sur les paramètres cristallins de l'échantillon de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ après calcination à différentes températures: 800 °C et 900°C pendant 4 heures, ainsi que l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille moyenne des cristallites calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer par le logiciel X'pertHighscore. [56] D'après ce tableau, on peut voir que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la température de calcination (de 800 vers 900°C) alors qu'il y a une légère augmentation des paramètres de maille. Cela peut être attribué au fait que l'augmentation de la température de calcination a décomposé les grands cristallites ayant une seule orientation en de plus petits cristallites d'orientation différente. On note également une légère différence dans la position des pics, ce qui met en évidence l'effet de la température de calcination. Nous pouvons donc conclure que la température de calcination à 800°C pendant 4 heures est suffisante pour la cristallisation complète de notre matériau.

Tableau III-5 Paramètres cristallins de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Paramètres de maille	800 °C	900°C
a (Å)	5.5015	5,5180
b (Å)	5.5015	5,5180
c (Å)	13.5206	13.529
c/a	2.457	2.4555
V (Å³)	354.41	355.47
FWHM	0.270	0.273
Taille cristallite (nm)	169.21	165.23
Groupe d'espace	R3c	R3c
Position 2theta [°] (110)	32.52	32.57

L'identification du diffractogramme de la poudre DRX révèle la formation de la phase rhomboédrique avec les paramètres de maille suivants: $a = 5.5015\text{Å}$, $c = 13.520\text{Å}$ et d'angles $\alpha = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ conformément au fichier (JCP DF data file no 36-0340). [86]

D'autre part, nous avons montré que nous étions en mesure d'obtenir la phase pérovskite pure en utilisant le nitrate de bismuth (III) pentahydraté à une température égale à 800°C pendant 4 heures et ceci, malgré un risque de précipitation déjà observé dans un bon nombre de protocoles employant des nitrates métalliques comme réactifs.[60] Par ailleurs, ce procédé (sol-gel) nous a permis de gagner au moins 200°C d'énergie dissipée lors du processus de calcination par rapport à l'état solide (1000°C selon notre protocole de synthèse (chapitre III (§2))).

8.2. Analyse microstructurale MEB

8.2.1. Le frittage des échantillons de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Le frittage est l'étape finale du procédé de fabrication des céramiques ; elle consiste à résorber la porosité, le matériau tend vers un état dense tout en conservant la stœchiométrie et la pureté initiales. La majorité des études utilisent une température de frittage entre 1100°C et 1200°C pour $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ [108][109][110]. En se basant sur l'étude faite par Roukos et al. [111], nous avons adopté une température de frittage de 1100°C .

Nos céramiques sont frittées selon le cycle de frittage suivant: Une montée en température à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu' à la température de frittage T_F de 1100°C pendant 4 heures, puis un refroidissement qui suit l'inertie du four jusqu'à l'ambiante. (Figure III.17).

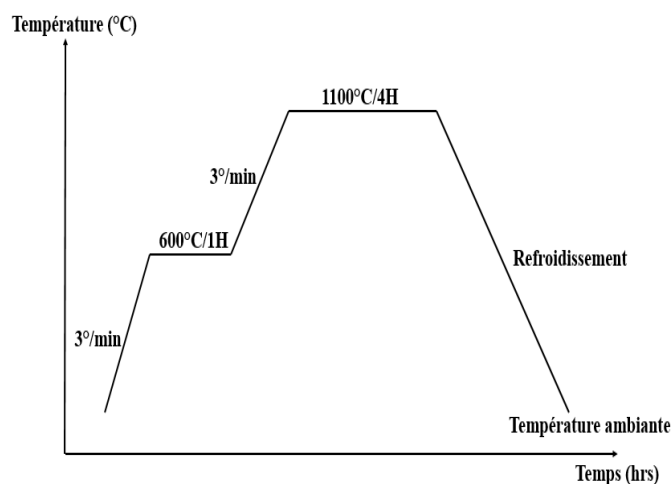
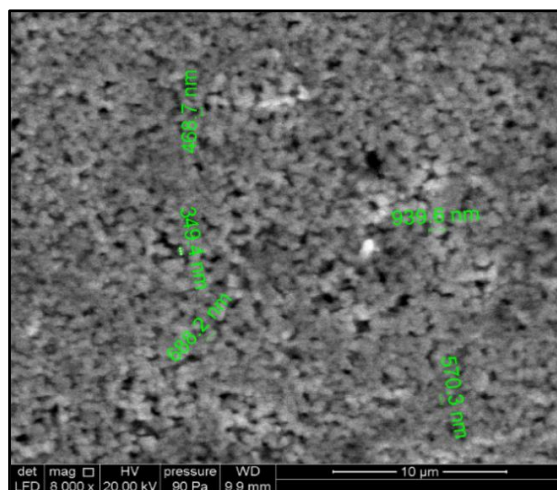


Figure III-17 Cycle thermique de frittage

8.2.2. Les micrographies MEB

Le cliché MEB indiqué dans la figure III.18 présente la morphologie et la taille des grains du céramique de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pressées à froid, compactées (+APV) et frites à 1100 °C (4h). La microstructure montre que le matériau $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est moins dense (présence de porosité) et que ses grains sont homogènes et de forme assez régulière. Cette micrographie montre aussi que l'échantillon est constitué de petites particules de l'ordre de $\sim 349\text{nm}$ et d'autres plus grandes $\sim 939\text{nm}$ ainsi que la taille moyenne est de l'ordre de $\sim 600\text{nm}$.

Figure III-18 Photographie MEB du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ fritté à 1100°C

8.3. Étude vibrationnelle

8.3.1. Analyse des poudres par diffusion Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant la spectroscopie Raman avec une source He – Ne (632 nm) à la température ambiante.

Le spectre Raman observé pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ se compose de plusieurs modes qui se chevauchent et apparaissent sous la forme de quatre bandes principales de A à D qui sont

représentées comme le montre la figure III.19(a). Une analyse théorique et expérimentale du mode des phonons et de leur affectation a été effectuée pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ comme suit :

- La bande A dans la région des basses fréquences centrée autour de 130 cm^{-1} correspond aux vibrations A-O (Bi/Na-O) ;
- La bande B centrée autour de 280 cm^{-1} correspondant aux vibrations polyédriques TiO_6
- La bande C a été affectée aux vibrations Ti-O
- Enfin la bande D dans la région des hautes fréquences (700 cm^{-1} à 950 cm^{-1}) a été affectée aux déplacements d'oxygène.

Les modes photoniques individuels dans chaque bande sollicitent la déconvolution de l'échantillon $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (Figure.III.19(b)).

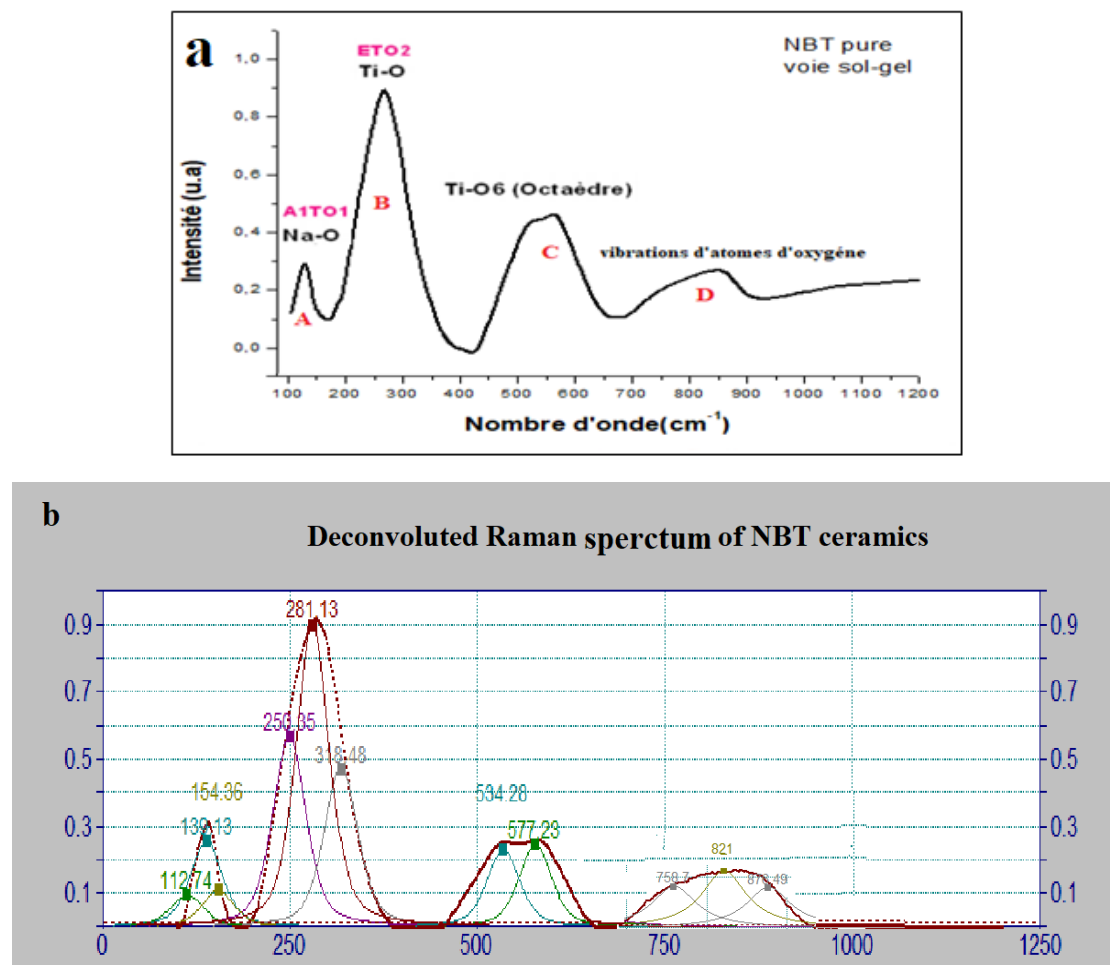


Figure III-19 (a) Spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie sol-gel (b) Déconvolution du spectre Raman

D'autre part, le spectre correspondant à la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure est en accord avec les travaux reportés par Kreisel et al.[53]. Bien que les deux méthodes d'élaboration (état solide vs sol-gel) soient différentes, une légère modification de la position des modes de vibration a été observée dans la bande des basses fréquences sol-gel ($\sim 130\text{ cm}^{-1}$) et état-solide ($\sim 138\text{ cm}^{-1}$)

¹). En outre, des changements similaires ont été également constatés dans la région des fréquences (400-600 cm^{-1}) où un chevauchement de deux pics est observé. Il est à noter également que dans la littérature, les bandes observées à haute fréquence (700 et 900 cm^{-1}) sont attribuées à certains défauts d'oxygène.[112]

9. Études des propriétés diélectriques

L'ensemble des mesures diélectriques ont été effectuées sur des céramiques frittées à 1100°C pendant 4 heures présentant des faces circulaires, planes et lisses sur lesquelles ont été déposées des électrodes de cuivre permettant d'assurer le contact électrique. Le dépôt d'électrode a été fait à partir d'une laque d'argent. Le principe et le montage utilisé ont été décrits dans le chapitre. II (§5.5.2).

Les variations, en fonction de la température, de la permittivité et des pertes de la céramique avec $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, à différentes fréquences, sont présentées sur les figures III.20 et III.21 respectivement.

D'après la figure III.20, on constate que la permittivité augmente avec l'augmentation de la température ; elle passe par une valeur maximale ($\epsilon_{r\text{max}}$) pour $T=T_m$ et diminue ensuite. Les courbes obtenues révèlent deux anomalies diélectriques. Ces dernières sont attribuées à des transitions de phases :

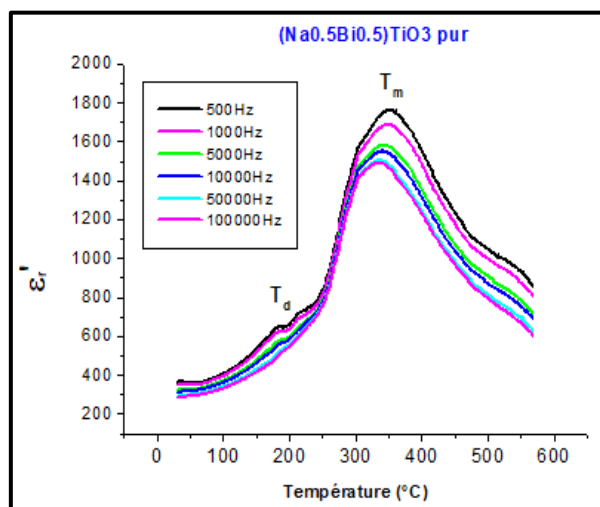


Figure III-20 Evolution de la permittivité diélectrique de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure en fonction de la température pour différentes fréquences

- Une anomalie traduite par un épaulement, observée vers 200°C qui correspond à la transition intermédiaire (ferroélectrique- antiferroélectrique) [113]. La température qui correspond à cette transition est appelée la température de dépolarisation (T_d), car à cette température l'échantillon est essentiellement dépolarisé et perd son activité piézoélectrique[33]. Cette température a été considérée comme une indication de la stabilité en

température des domaines ferroélectriques. [114]

- La deuxième anomalie observée près de 340°C ; est un pic large qui correspond à un maximum de la constante diélectrique. Cette anomalie correspond à la transition antiferroélectrique- paraélectrique. La température qui correspond à la valeur maximale de la constante diélectrique est appelée température maximale (T_m). [114] le maximum de la permittivité situé aux alentours de 340°C est large ; il couvre un domaine important de température. Cette anomalie est associée normalement à la transition vers l'état paraélectrique. Le caractère diffus du matériau est donc bien confirmé.[115][116]

Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie sol-gel présente une constante diélectrique qui atteint 1800 pour une fréquence de 500Hz à 340°C . Ainsi, Zhao et al.[117] ont trouvé une valeur de 1000 à 100kHz pour des films épais de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à 342°C . D'autre part, Suchanicz et al.[118] et Zhang et al [119] ont observé le même phénomène de dispersion pour des gammes de température voisines. Par ailleurs, Kumar et al.[120] ont observé cette dispersion en fréquence également sur les courbes de pertes diélectriques.

Les courbes de $\tan\delta$ en fonction de la température montrent une anomalie au moment de la transition antiferroélectrique- paraélectrique suivie d'une augmentation à des hautes températures. En revanche, les pertes diélectriques sont généralement très faibles à la température ambiante ce qui justifie la bonne densification des céramiques, au-delà de 400°C , elles augmentent très rapidement. Cette augmentation est attribuée à une conductivité électrique.[121]

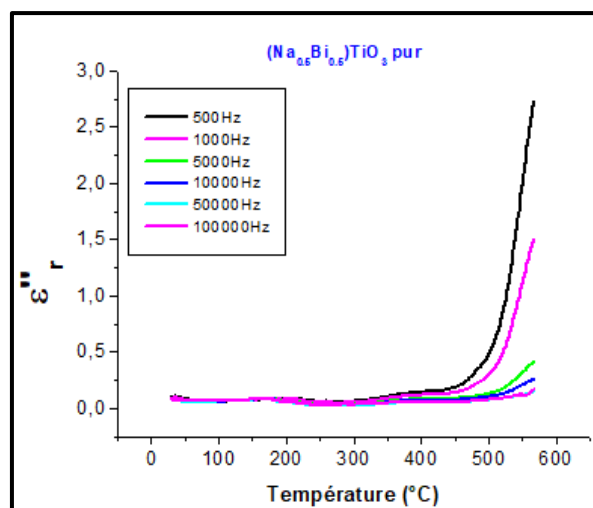


Figure III-21 Evolution de la perte diélectrique de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure en fonction de la température pour différentes fréquences

10. Synthèse de la céramique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale

11. Effet de la température

La synthèse des poudres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été effectuée par la voie hydrothermale en utilisant des oxydes (Bi_2O_3 , TiO_2) et des carbonates (Na_2CO_3) comme réactifs. Le protocole de synthèse expérimentale est détaillé dans le chapitre II (§4.1). La figure III.22 présente brièvement les différentes étapes adoptées pour l'élaboration de nos céramiques. La température joue un rôle très important dans la synthèse. Elle influe directement sur la solubilité de différents précurseurs utilisés ainsi que sur la cinétique de la réaction chimique. Afin de déterminer la température de la réaction hydrothermale permettant d'obtenir la phase pure de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ nous avons testé différentes températures (140 °C, 160 °C, 180 °C et 200 °C) pendant 24 h, respectivement dans un milieu fortement basique (pH=10). Un compromis concentration en hydroxyde de sodium (pH=10)-température de synthèse semble inévitable. En effet pour un temps de 24 heures, seule une forte concentration en hydroxyde de sodium (pH=10) permet l'obtention d'un diffractogramme DRX bien défini.[62][122][123]

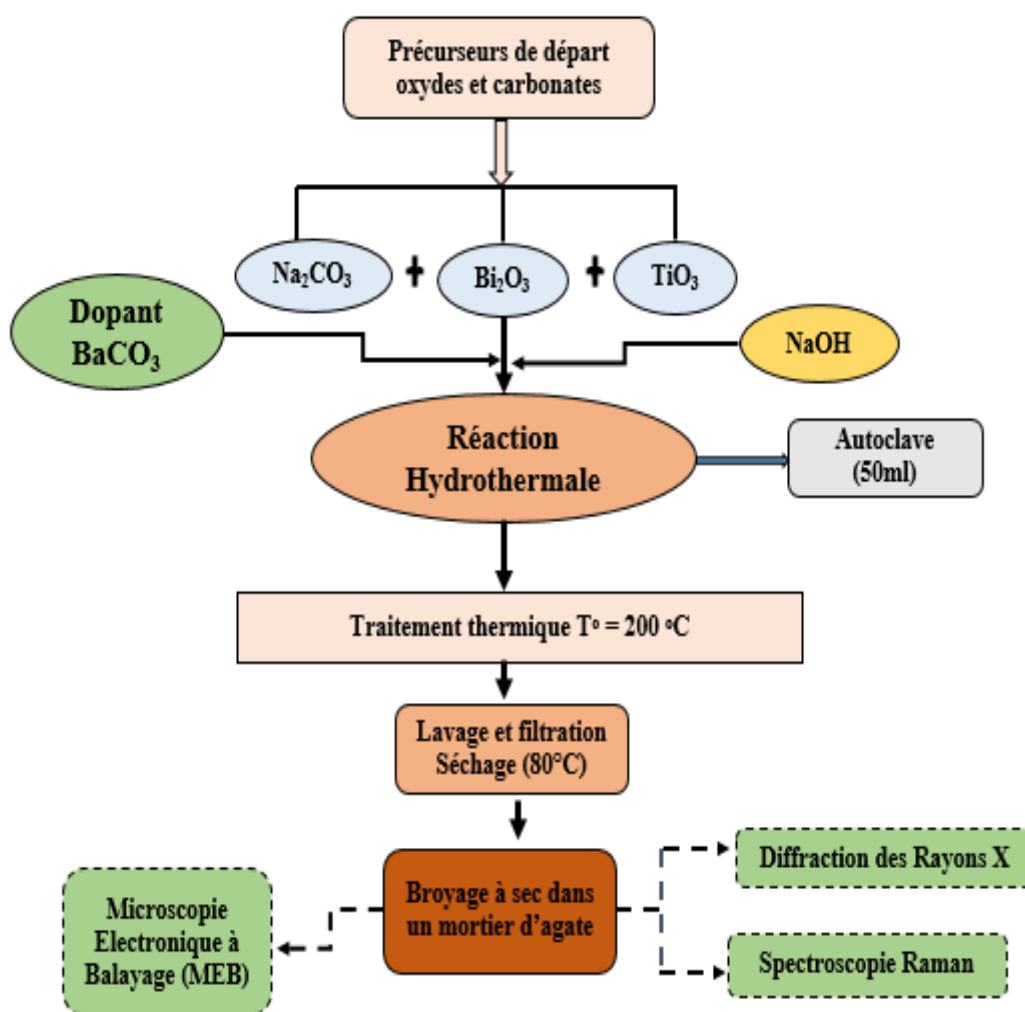


Figure III-22 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale

11.1. Caractérisation des phases formées par diffraction de rayons X

La figure III.23 présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres synthétisées par la voie hydrothermale à différentes températures : 140 °C, 160 °C, 180 °C et 200 °C durant 24 heures et une concentration 10M de NaOH. Les expériences ont été faites dans un autoclave de capacité 30 ml.

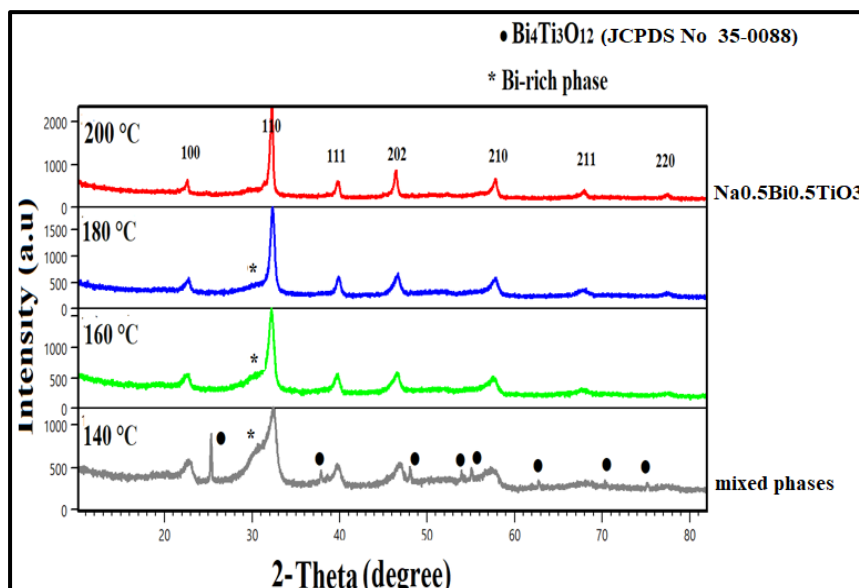


Figure III-23 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ traitée à différentes températures (140°C, 160°C, 180°C et 200°C) pendant 24 heures

L'analyse des pics de diffraction montre la présence d'un mélange de phases à 140°C ainsi le matériau n'est pas monophasé. Les pics relatifs aux impuretés apparus sont attribués aux précurseurs de départ tel que le Bi_2O_3 qui n'a pas été dissous ainsi qu'à la phase pyrochlore de forme $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. [85] Il est à noter que le profil des pics de diffraction de la phase pérovskite présente une forte asymétrie.

Dès 160°C, le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ commence à cristalliser mais en présence d'un pic de faible intensité vers 30.5° (marqué par un astérisque). On n'obtient une poudre pure et bien cristallisée qu'après 180°C de synthèse avec les pics caractéristiques de la phase rhomboédrique qui sont tous présents et identifiés conformément au fichier (JCPDF data file no 36-0340). [86]

D'autre part, cette forte asymétrie des pics tend à s'estomper à 200°C. Ce qui indique que la réaction est complète à 200°C. Finalement, la température du traitement thermique retenue est de 200°C pendant 24 heures. Ainsi, la phase obtenue est de symétrie rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Oledzka, et al. [124].

12. Raffinement Rietveld

L'affinement Rietveld de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ nous a permis de déterminer les paramètres structuraux raffinés, tels que les coordonnées atomiques, les paramètres de maille en utilisant le logiciel Fullprof_Suite version 2.50.[88] Les coordonnées atomiques de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (Na/Bi (0, 0, 0), Ti (1/2, 1/2, 1/2 + δz_{Ti}), O1 (1/2, 0, 1/2 + δz_{O1}) ou (0, 1/2, 1/2 + δz_{O1}) et O2 (1/2, 1/2, δz_{O2}), ont été utilisées comme modèle de départ pour le raffinement.

Les profils des raies de diffraction ont été affinés à l'aide de la fonction de type pseudo-voigt. L'affinement montre une bonne corrélation entre les profils des raies observées et calculées. Le facteur de confiance obtenu pour ces différents raffinements est indiqué dans la légende de la figure et les intensités observées sont indiquées par un cercle rouge ainsi que les intensités calculées et la différence sont indiquées respectivement par des lignes continues noires et bleues respectivement.

La figure III.24 montre que le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ cristallise dans la phase pérovskite de type rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ avec les paramètres de maille: $a=5.48\text{\AA}$, $c=13.47\text{\AA}$ et d'angles $\alpha = 90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$, ainsi que la taille des cristallites est de l'ordre de 167nm avec une densité théorique= 6,191 g/cm³.

Les résultats de cet affinement sont regroupés dans les tableaux III.6, III.7 et III.8 respectivement. D'autre part, nous constatons que l'ensemble des paramètres cristallins sont proches de ceux que l'on trouve dans la littérature [125] ainsi que ce que nous avons trouvé par la voie solide calcinée à 1000°C et la voie sol-gel calcinée à 800°C.

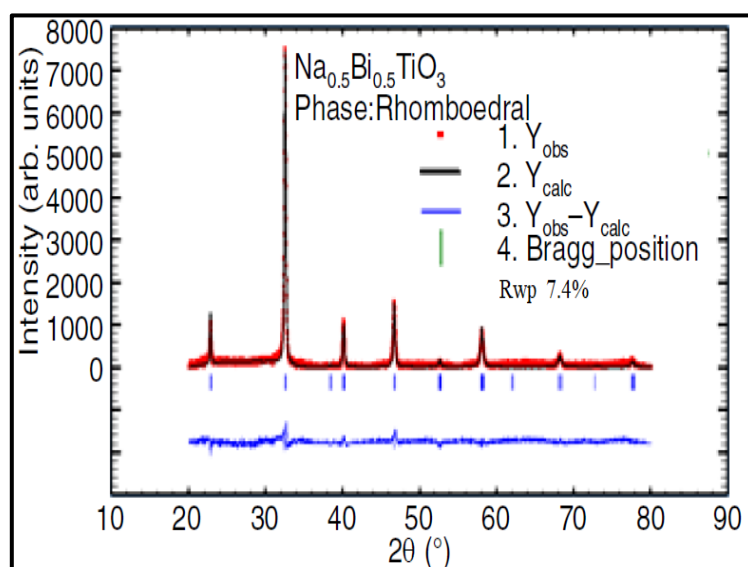


Figure III-24 Affinement Rietveld de la structure du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Tableau III-6 Les paramètres structuraux raffinés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

NBT pure	paramètres
a (Å)	5.487
b (Å)	5.487
c (Å)	13.472
c/a	2.4552
V (Å ³)	353.11
Taille cristallite (nm)	167.73
Groupe d'espace	R3c
Rwp%	7.4

Tableau III-7 Les paramètres structuraux raffinés pour les procédés de la voie hydrothermale

Atome	X	Y	Z	Occ.	Site wyckoff
Na	0.00000	0.00000	0.26270	0.500	6a
Bi	0.00000	0.00000	0.26270	0.500	6a
Ti	0.00000	0.00000	0.00630	1.000	6a
O	0.12600	0.08333	0.33600	1.000	18b

Tableau III-8 les paramètres d'agitation thermique anisotrope

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Na	0.0218	0.0111	0.000	0.0219	0.0347	0.000
Bi	0.0354	0.0131	0.000	0.0371	0.0906	0.000
Ti	0.0107	0.0070	0.000	0.0105	0.0078	0.000
O	0.0361	0.0186	-0.0111	0.0060	0.0480	-0.004

13. Contrôle de la morphologie

13.1. Mise en forme

La première étape du processus d'élaboration de la céramique est la mise en forme des pastilles. Les poudres sont pressées dans un moule de diamètre 12 mm par une presse uni-axial à l'aide d'une pastilleuse de type specac-press. Une optimisation de la pression est effectuée pour avoir une pastille compactée sans fissure. Les pastilles obtenues sous des pressions différentes variant de 6 à 8 tonnes sont présentées dans le tableau III.9.

Tableau III-9 Mise en forme des pastilles en fonction de la pression appliquée.

Pression tonnes	6	7	8
Images des pastilles			
	Cassées aux bords	Fissurées aux bords	Pastille sans fissure

Les pastilles ainsi obtenues seront frittées (frittage conventionnel) dans un four de type Nabertherm.

13.2. Cycle de frittage

La taille des particules de départ influe directement sur la cinétique de frittage. Les grains de faibles tailles sont frittés plus rapidement que les gros grains. La synthèse par voie hydrothermale donne des particules à l'échelle nanométrique, ce qui accélère le frittage des poudres et par la suite permet l'obtention de céramiques denses à des températures maximales de frittage inférieures à celles utilisées pour des matériaux obtenus par d'autres méthodes de synthèse.

Le traitement thermique a été réalisé selon le cycle de frittage conventionnel est représenté sur la figure III.25 :

- Un chauffage à la vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Un premier palier de l'ambiante jusqu'à la température ($600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$).
- Un deuxième palier de quatre heures à 1000°C .
- Un refroidissement qui suit l'inertie du four jusqu'à l'ambiante.

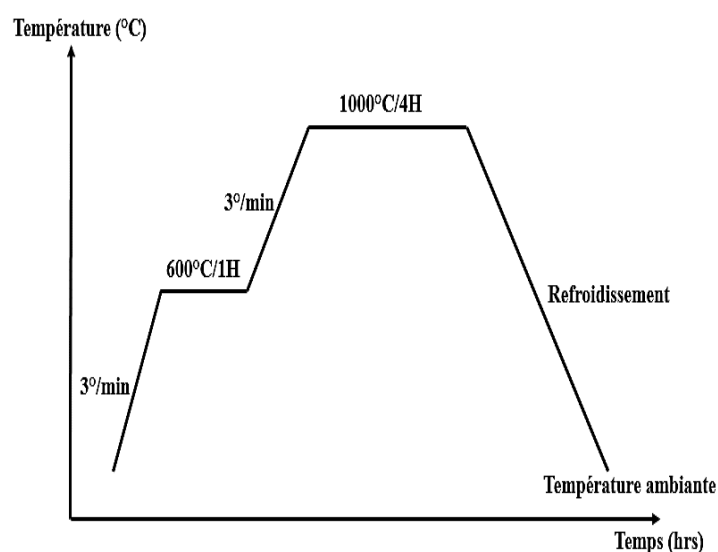


Figure III-25 Cycle thermique de frittage du NBT élaborés par la voie hydrothermale

13.3. Les micrographies MEB

L'échantillon de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale pendant 24 heures est examiné par microscopie électronique à balayage. Les détails microstructuraux, la taille des grains, la morphologie et les limites des grains peuvent être observés à partir de cette micrographie dans la figure III.26. Ainsi, l'échantillon est constitué de grains de forme hexagonale d'une taille moyenne d'environ $11.27\mu\text{m}$. En outre, l'échantillon présente une faible porosité, ce qui montre un degré élevé de cohésion et d'homogénéité entre les grains. Ce résultat est en bon accord avec, celui de Zeroual et al [24], obtenu pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale à 24 hrs.

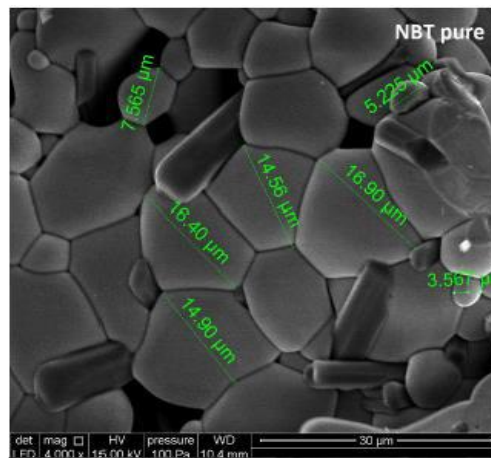


Figure III-26 Cliché de MEB pour le matériau NBT synthétisé par voies hydrothermale à 200°C pendant 24h.

14. Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman

Une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des atomes du réseau cristallin de la pérovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure est effectuée pour déterminer les modes de vibrations actifs (figure III.27). Le spectre obtenu est en bon accord avec celui obtenu dans les travaux antérieurs [96][126]. Le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ possède quatre bandes caractéristiques de la phase rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$. En utilisant la théorie des groupes, les représentations irréductibles des modes optiques du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 \oplus 9E \quad \text{Équation III-4}$$

Les modes A_1 et E sont des phonons polaires et donc actifs en Raman et IR en même temps. Les lignes étroites des deux modes de phonon longitudinal et transversal $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ sont observées respectivement à 136cm^{-1} et 280cm^{-1} . Pour les matériaux ayant un octaèdre oxygéné, Kreisel [97][127] a attribué ces modes de vibration comme suit: un mode de vibration

externe pour les liaisons à l'extérieur de l'octaèdre présenté par des bandes localisées à des basses fréquences et un mode de vibration interne pour toutes les vibrations à l'intérieur de l'octaèdre apparues à des hautes fréquences. Ceci est en accord avec nos résultats. En effet, les bandes à des basses fréquences correspondent à la vibration de la liaison Na-O située à 136cm^{-1} . Les modes à 280cm^{-1} et les bandes qui apparaissent à des fréquences élevées (530 et 830cm^{-1}) correspondent à la vibration de la liaison Ti-O dans l'octaèdre TiO_6 .

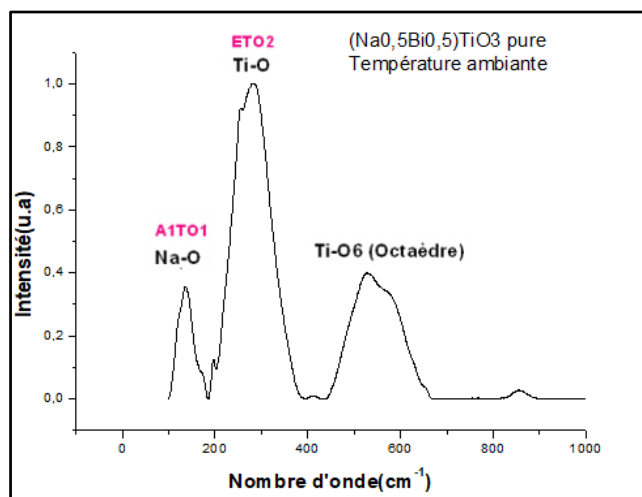


Figure III-27 Spectre Raman à température ambiante de la poudre $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ élaboré par voie hydrothermale

15. Propriétés diélectriques de la céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$

15.1. La permittivité et les pertes diélectriques

La figure III.28 montre la variation de la partie réelle de la permittivité diélectrique, ϵ_r en fonction de la température, à différentes fréquences de mesure. Lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente de façon régulière puis, au voisinage de la température de transition $T_m=357^\circ\text{C}$, elle diminue, marquant la transition de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. [206] L'évolution thermique de ϵ_r montre la présence de deux anomalies diélectriques. Cela conduit à considérer que ces matériaux contiennent trois phases distinctes qui transitent à des températures nettement différentes.[43][206]

La première transition à 242°C correspond à la transition intermédiaire (ferroélectrique-antiferroélectrique) [113]. Alors que la deuxième transition enregistrée à 357°C est attribuée à la transition de la structure rhomboédrique vers la structure tétragonale et par conséquent le passage vers la phase paraélectrique. [206]

Or, la température de transition (T_m) de la céramique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ préparée par la voie hydrothermale ($T_m=357^\circ\text{C}$) est supérieure à celle trouvée par réaction à l'état solide ($T_m=320^\circ\text{C}$), cette différence peut être due à la méthode de préparation choisie.

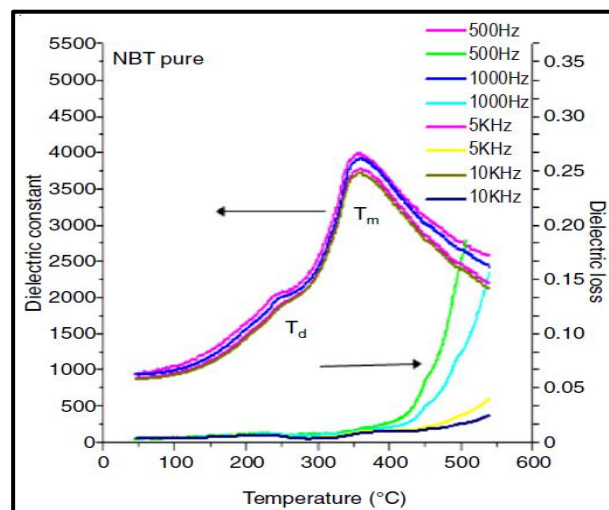


Figure III-28 Evolution de la constante diélectrique des composés $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie hydrothermale

le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale présente une constante diélectrique assez élevée ($\epsilon'_{\text{max}}=3800$) par rapport à celle trouvée par la voie sol-gel (chap.II §.9). Les courbes de la permittivité obtenues présentent une dispersion en fonction de la fréquence (2^{ème} anomalie), à des températures entre $340\text{--}360^\circ\text{C}$. Cette transition de phase diffuse a été observée par plusieurs auteurs Sundarakannan et al.[128] et Birol et al.[129] dans les ferroélectriques de type pérovskite complexe (KNbO_3). Ce comportement peut être lié à la coexistence de cations complexes (Na^+ et Bi^{3+}), qui ont des rayons étroitement similaires mais aussi des charges et des configurations électrotechniques différentes dans un site cristallographique équivalent A.

La variation des pertes diélectriques $\tan\delta$ en fonction de la température est illustrée sur la figure ci-dessus. On constate que les pertes sont relativement faibles jusqu'à T_m puis elles augmentent fortement avec la température. Cette augmentation est peut être attribuée à une conductivité électrique. [119] Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature. [113] [206]

16. Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est d'obtenir des céramiques de titanate de bismuth et de sodium $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par différentes méthodes de synthèse aux performances confirmées ou novatrices. Plusieurs méthodologies de synthèse par voies chimiques ont

été testées. Nous avons décrit les procédés de synthèse employés (états solide, sol-gel et hydrothermale) et présenté les résultats des caractérisations structurales que nous avons réalisées sur les poudres par différentes méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et les mesures diélectriques.

- Par réaction de l'état solide, la poudre est synthétisée à partir de Bi_2O_3 , TiO_2 et Na_2CO_3 , puis calcinée à une température de 1000°C pendant 4 heures. L'analyse des pics de diffraction des rayons X a montré que nos échantillons cristallisent dans la structure de symétrie rhomboédrique ($R3c$) et de paramètres de maille: $a = 5.49\text{\AA}$, $c = 13.47\text{\AA}$. La présence simultanée de tilts d'octaèdres (rotation antiphase des octaèdres d'oxygène adjacent du type $\bar{a} \bar{a} \bar{a}$) et de déplacements des cations suggère l'existence d'un désordre local entre les cations Na^+ et Bi^{3+} , provoquant une elongation (ou contraction) des distances au sien du site A(Na/Bi)-O. Les résultats Raman montrent la présence de cinq bandes caractéristiques de la phase rhomboédrique du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. La caractérisation microstructurale des poudres a montré que les grains sont de forme et de distribution assez homogène et que la taille moyenne est de l'ordre de $5\mu\text{m}$. Enfin, nous avons étudié le comportement diélectrique de la céramique de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différentes fréquences. Cette analyse a montré que la valeur de la permittivité maximale est de l'ordre 4500 à 1KHz et le caractère diffus est confirmé.
- La voie sol-gel permet d'obtenir la poudre de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à une température plus basse (800°C) que celle de l'état solide (1000°C) avec les paramètres de maille : $a = 5.5015\text{\AA}$, $c = 13.520\text{\AA}$, d'angles $\alpha = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ et de groupe de symétrie $R3c$. Ainsi, La caractérisation microstructurale des poudres synthétisées montre que les grains sont assez homogènes et de taille nanométrique (600nm) qui demeure inférieure à celle observée à l'état solide. L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences de mesure nous a permis de déterminer la température de transition ferroélectrique-paraélectrique (à environ 350°C) et la valeur de la permittivité maximale est de l'ordre de ($\epsilon_{\text{rmax}} = 1800$) pour une température de frittage de 1100°C . Cette valeur de la permittivité maximale (ϵ_{rmax}) est inférieure à celle trouvée par l'état solide.
- La synthèse hydrothermale nous a permis de préparer nos céramiques $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ dans les conditions les plus optimales à 200°C pendant 24 heures et une concentration de NaOH de 10M. Ce procédé nous a permis de réduire la température de calcination vis-à-vis la voie solide (1000°C) et sol-gel (800°C). L'analyse des pics de diffraction des

rayons X a montré que nos échantillons cristallisent dans la structure de symétrie rhomboédrique (R3c) et de paramètres de maille: $a = 5.48\text{\AA}$ et $c = 13.47\text{\AA}$. L'analyse du cliché MEB a montré que les grains sont de forme quasi-hexagonale, répartis de manière homogène et d'une taille moyenne de l'ordre de $11.27\text{ }\mu\text{m}$. La valeur de la permittivité diélectrique maximale ($\epsilon_r^{\text{max}}=3800$) est supérieure à celle obtenue par la voie sol-gel.

Cette étude a permis de mettre en évidence la particularité des différentes méthodes de synthèse (états solide, sol-gel et hydrothermale), afin d'optimiser les conditions d'élaboration (températures de calcination et de frittage et pH du milieu) qui permettront d'obtenir une microstructure dense, régulière et grossière avec des caractéristiques électriques améliorées.

CHAPITRE IV : Élaboration et caractérisations des céramiques de type $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ - $y(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ par la voie solide

1. Introduction

Les méthodes de synthèse des poudres (l'état solide, sol-gel, hydrothermal, ...) influencent directement les propriétés du matériau final. En effet, dans le présent chapitre, nous allons étudier uniquement la méthode de l'état solide, afin de développer des matériaux :

- faciles et rapides à synthétiser ;
- dont les coûts des matières premières et de fabrication sont maîtrisés ;
- respectant les normes environnementales.

Ce chapitre concerne l'étude des solutions solides de type $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ et $(1-x-y)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$. Il s'agit tout d'abord de synthétiser des poudres avec différentes concentrations de dopants ($0 \leq x \leq 0.10$ et $0 \leq y \leq 0.30$). Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats pour déterminer les phases et les structures cristallines propres à chaque composition. L'étude des changements de phases sera abordée en fonction de la concentration des dopants à température ambiante et, ce, par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Un affinement par la méthode Rietveld et la déconvolution par le programme Peakfit pour les spectres Raman seront effectuées sur les céramiques pour confirmer l'existence de la zone de transformation morphotrope (MPB). L'évolution de la morphologie en fonction de x est contrôlée par MEB.

D'autres parts, la solution solide appartenant au système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ présente ainsi plusieurs intérêt :

- Sur le plan des propriétés, comme nous l'avons annoncé précédemment, la formation de la solution solide pourraient provoquer une augmentation du caractère diffus autour de la zone MPB.
- Des faibles taux de substitutions pourraient influencer une augmentation de la constante diélectrique et un ajustement de T_m .

Ensuite une relation sera établie entre les propriétés diélectriques, et, la composition des céramiques et, notamment, leur structure cristalline pour expliquer l'origine des phénomènes observés, en particulier dans la zone de transformation morphotrope MPB. Ainsi, Il existe toujours une corrélation entre la microstructure (les défauts, les phases, taille, orientation, type, ...) et les propriétés électriques de la céramique.

PARTIE A. Élaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

1. Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ par la voie solide

1.1. La sélection du dopant Ba^{2+}

Les matériaux à base de titanate de sodium et de bismuth $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont des matériaux dont les propriétés électriques sont ajustées par l'ajout de dopants. En effet, plusieurs dopants monovalents ou hétérovalents ont été introduits pour former des solutions solides. Par exemple, la substitution monovalente en sites A des cations Na^+ et Bi^{3+} par des cations Ba^{2+} favorise une amélioration de la permittivité diélectrique (ϵ_r) et du coefficient de couplage piézoélectrique sur un large domaine, notamment dans la région du MPB (Morphotropic Phase Boundary ou Zone de Transformation Morphotropique).[80] En outre, une substitution hétérovalente en sites A ou B peut engendrer des lacunes d'oxygène. Par ailleurs, lorsque les ions Fe^{3+} sont introduits au sein de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ils substituent les cations Ti^{4+} produisant ainsi une lacune d'oxygène. Cela se traduit par la formation d'un dipôle par défaut.[130] Par conséquent, la température de dépolarisation T_d augmente avec des pertes diélectriques ($\tan\delta$) minimales, ce qui permet d'améliorer les coefficients piézoélectriques à des températures plus élevées.[118] Cette étude examine l'influence du dopant (Ba^{2+}) (i) sur les transitions de phases de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et, ce, en fonction de leur taux de concentration, (ii) sur les propriétés structurales et vibrationnelles, (iii) sur les propriétés diélectriques.

1.2. Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Les différentes étapes du procédé d'élaboration des poudres sont représentées brièvement dans la figure IV.1.

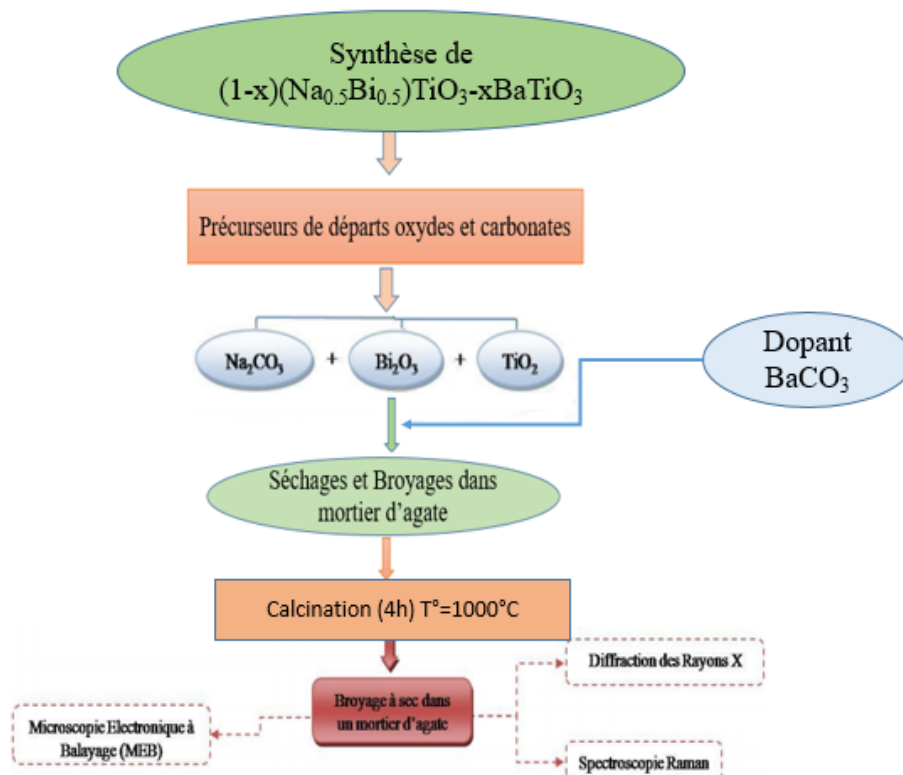


Figure IV-1 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la méthode solide classique.

1.2.1. Mélange des précurseurs de départ

Le mélange des précurseurs est une étape essentielle dans la fabrication des céramiques. Elle consiste à peser et à mélanger dans les proportions stœchiométriques des poudres sous forme d'oxydes et de carbonates pour obtenir les composés désirés $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ (x allant de 0 à 1). Les caractéristiques des réactifs commerciaux sont rassemblées dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité g/cm ³
Na ₂ CO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi ₂ O ₃	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO ₂	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
BaCO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	1,00	1300	4,43

1.2.2. Séchage et Broyage du mélange

Les réactifs ont été broyés à sec pendant 60 minutes dans un mortier en agate afin d'augmenter la réactivité et l'homogénéité des réactifs entre eux. Signalons que le temps de broyage a un effet important sur les propriétés granulométriques des céramiques (figure IV.2).

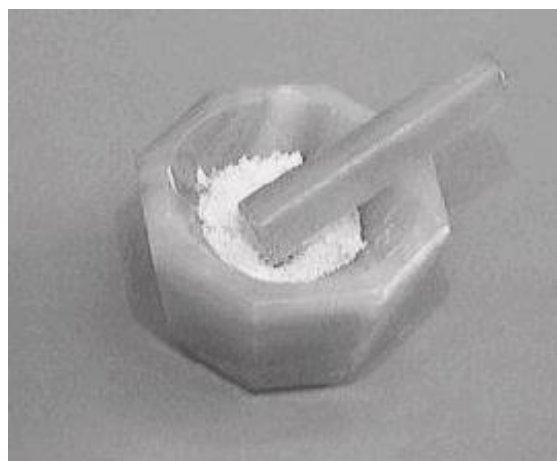


Figure IV-2 Broyage des réactifs dans un mortier d'agate

1.2.3. Calcination

Le mélange des poudres a été mis dans un creuset en alumine afin de procéder à une première calcination à $T_1=400^\circ\text{C}$ pendant une heure dans un four électrique. Les vitesses de montée et de descente de la température sont indiquées dans le cycle de la figure IV.3. Le

premier palier est réalisé à 400°C, qui correspond à la température de décarbonisation. Ce palier de température a été sélectionné sur la base de plusieurs travaux déjà publiés. [37] [131] Ces poudres subissent ensuite un deuxième palier, nécessaire pour obtenir la pérovskite désirée à $T_2=1000^\circ\text{C}$ pendant 4 heures. Signalons que la température et la durée de calcination sont relativement faibles en raison de la grande volatilité du sodium et du bismuth et, surtout, des faibles points de fusion du Na_2CO_3 (851°C) et du Bi_2O_3 (825°C). [132] A l'issue de cette calcination, le matériau obtenu est broyé manuellement à sec pendant quelques minutes dans un mortier en agate afin de réduire la taille des agglomérats formés lors du traitement thermique.

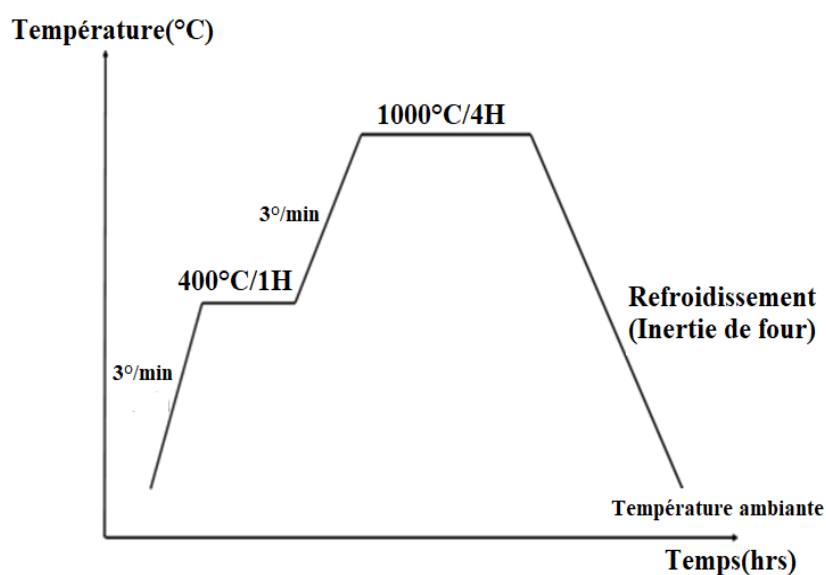
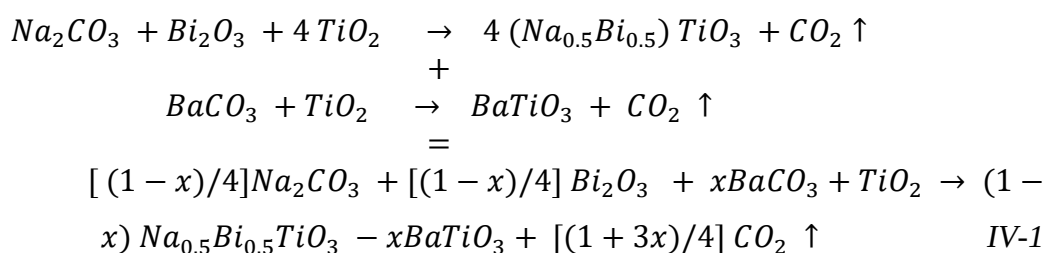


Figure IV-3 Cycle thermique de la calcination de la solution solide (1-x)NBT-xBT

L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans ce travail est la suivante :



Notons que les paramètres essentiels de ce cycle thermique sont les rampes choisies au cours du chauffage et du refroidissement, les durées des paliers ainsi que les températures de chaque calcination.

1.3. Analyses par diffraction des rayons X

1.3.1. Détermination des paramètres de maille

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° et un temps de 1s/pas. La plage de mesure choisie est de 10° à 80° .

La figure IV.4 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les composés de type $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ pour des différentes compositions ($x=0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.06 ; 0.07 ; 0.08 et 0.1), calcinés à la température 1000°C pendant 4 heures.

Une analyse des différents diffractogrammes montre que toutes les compositions ($0 \leq x \leq 0.1$) des poudres synthétisées sont bien cristallisées dans une structure pérovskite ABO_3 . Aucune phase secondaire n'est observée, quel que soit le taux de concentration en Ba^{2+} , montrant ainsi que le traitement thermique à 1000°C est suffisant pour convertir l'ensemble des réactifs de départ en un matériau ayant la composition chimique souhaitée.

Un zoom sur le pic (111) (figure IV.5) montre un déplacement avec des oscillations autour de la position ($2\theta = 40.3$) pour tous les composés supérieurs à $x=0.0$, ce qui met en évidence l'incorporation et l'effet du Ba^{2+} sur le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. [133][134]

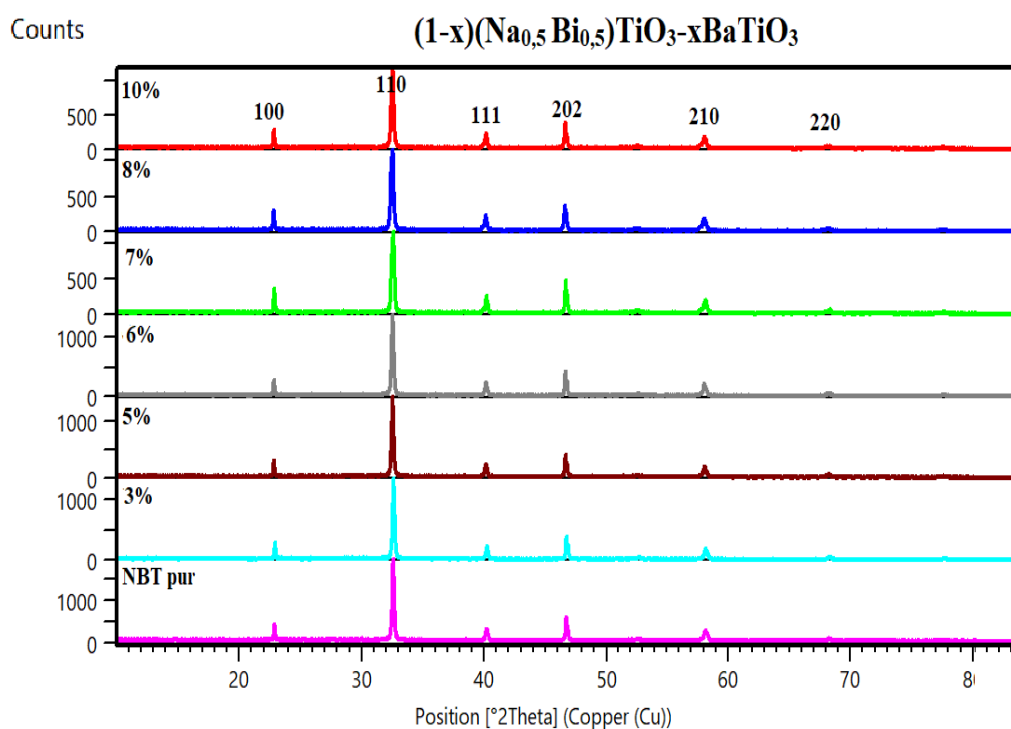


Figure IV-4 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

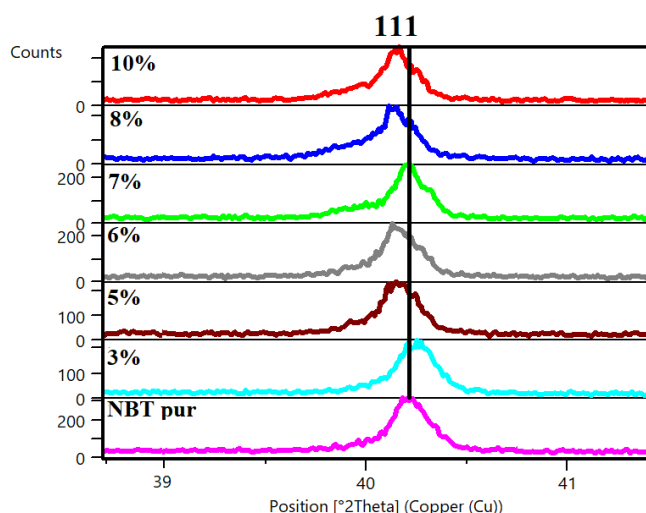


Figure IV-5 Zoom de la raie la raie (111) au voisinage de 2θ (39°-41°)

La figure IV.6 montre un zoom de la raie (202) pour tous les composés de $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ indiquant un léger décalage de la position de ce dernier vers les plus grands angles pour le composé $x=3\%$, alors qu'elle se décale inversement vers les plus bas angles pour les autres composés comprise entre $x=5\%$ et 10% de façon irrégulière. Ainsi, on remarque bien la présence des pics $(200)_T$ et $(002)_R$ vers $2\theta = 46.81^\circ$, forme d'épaulement du pic (202), qui sont caractéristiques de la phase rhomboédrique et tétragonale [133][134], avec l'augmentation du taux de Ba^{2+} , ces deux pics ont tendance à fusionner, et pratiquement à $x=8\%$ on n'arrive plus à les distinguer. Ce qui peut entraîner une transition vers la phase tétragonale. [134][135]

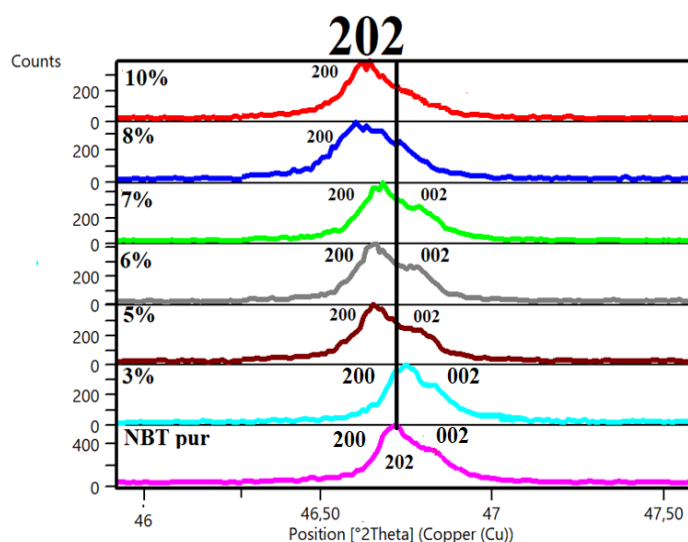


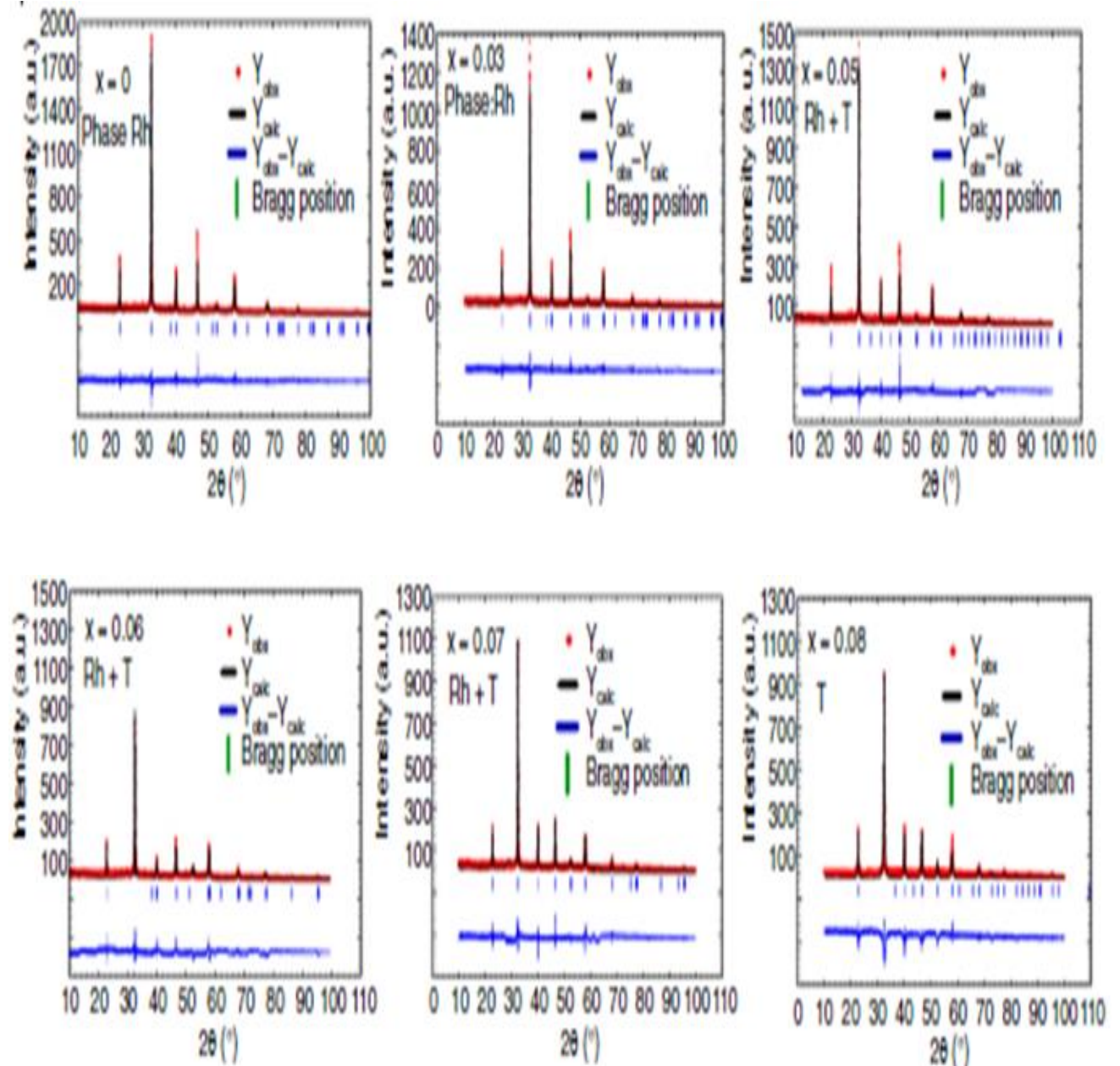
Figure IV-6 Zoom de la raie la raie (202) au voisinage de 2θ (46°-47.50°)

1.3.2. Raffinement Rietveld

Dans le but de mieux comprendre le comportement structural dans la zone de transformation morphotropique (MPB) et afin d'encadrer cette région biphasé, un affinement Rietveld

a été effectué pour déterminer le pourcentage des phases ainsi que le volume de la maille pour chaque composition.

La figure IV.7 montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé des différentes compositions du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ à l'aide du logiciel Full-prof.



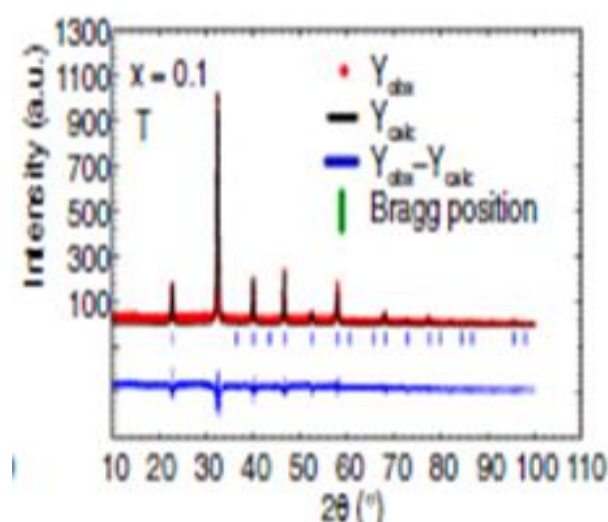


Figure IV-7 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthétisé par la voie solide

La figure IV.8 présente l'évolution des pourcentages des phases en fonction de la concentration en Ba^{2+} . Ainsi, plusieurs constatations peuvent être émises :

- Pour $x \leq 3\%$; le $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ présente une structure monophasée de groupe de symétrie $R3c$.
- Pour $5 \leq x \leq 7\%$; la solution solide est constituée par le mélange de deux phases telles que : Les phases rhomboédrique et tétragonale ($\text{Rh}+\text{T}$) sont révélées avec des compositions différentes. En outre, la composition des deux phases ($\text{Rh}+\text{T}$) varie avec la teneur en $x\text{Ba}$.
- Pour $x \geq 8\%$; on constate la transition vers la phase tétragonale de symétrie P4bm .

D'autre part, plusieurs travaux antérieurs ont observé ces mêmes évolutions sur d'autres systèmes binaires comme le $\text{NBT}-x\text{CT}$ [111] et le $\text{NBT}-x\text{ST}$ [131]. Ils ont réussi à mettre en évidence la présence d'un domaine de transition de phases intermédiaire (zone de transformation morphotrope MPB) entre les structures rhomboédrique et orthorhombique (cas du $\text{NBT}-x\text{CT}$) et une transition rhomboédrique-cubique (dans le système $\text{NBT}-x\text{ST}$). Ainsi, un mélange hétérogène des deux solutions solides dans un domaine biphasé est révélé.

A l'image de ces systèmes et en se basant sur l'affinement Rietveld, le système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ possède une zone de transformation morphotrope (MPB) qui sépare les solutions solides de symétrie rhomboédrique de celles de symétrie tétragonale au voisinage de l'intervalle suivant : $5\% \leq x \leq 7\%$.

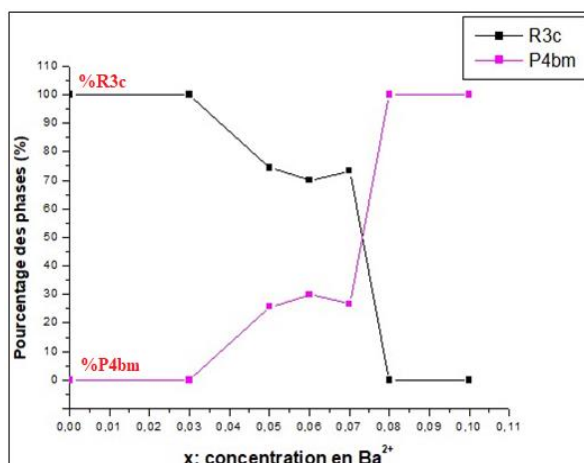


Figure IV-8 Évolution des pourcentages des phases : rhomboédrique (R3c en noir) et tétragonale (P4bm en rouge) en fonction de x (%Ba²⁺).

la variation du volume de la maille du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la concentration en Ba²⁺ est illustrée sur la figure IV.9. L'augmentation en teneur du baryum entraîne une augmentation progressive et linéaire du volume de la maille. Toutefois, une discontinuité est observée à la frontière entre les structures rhomboédrique et tétragonale liée à la transition morphotropique. En plus, on constate une expansion du volume des deux phases dans la zone MPB.

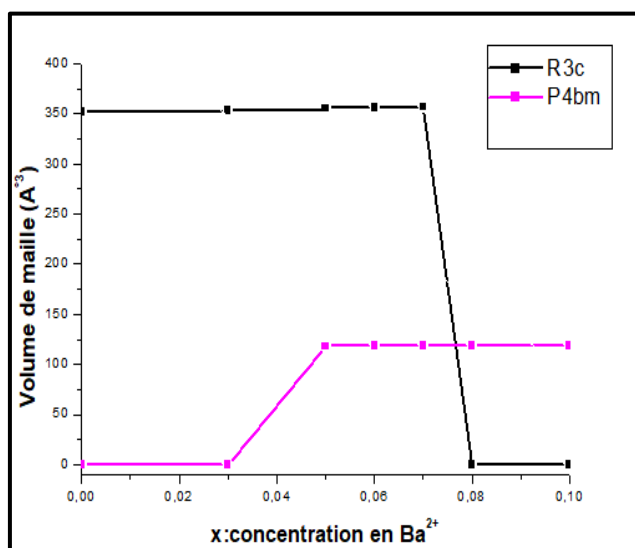


Figure IV-9 Variation du volume de la maille unitaire rhomboédrique (en noir) et tétragonale (en rouge) en fonction de x (%Ba).

Le tableau IV.2 présente l'évolution des paramètres de maille en fonction de xBa²⁺. La substitution progressive des ions (Na⁺, Bi³⁺) par le cation Ba²⁺ dans le site cuboctaédrique en-

traîne une augmentation linéaire du paramètre de maille (a_H) quand la teneur en baryum augmente. Il atteint une valeur de ($a_H=5.5182$ Å et $c_H=13.5198$ Å) pour $x = 7\%$. Ainsi, à partir de $x = 8\%$, un léger décalage du paramètre de maille a été observé (a_H) correspondant à une transition de phase de la zone MPB vers la phase tétragonale..

Tableau IV-2 Paramètres de maille du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld

Composition	R p(%)	Groupe spatial	Phase Frac. (% en poids)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha / \beta / \gamma$
X = 0.00	8.67	R 3 c	100	5.4915	5.4915	13.4756	90/90/120
X = 0.03	8.65	R 3 c	100	5.4960	5.4960	13.5020	90/90/120
X = 0.05	8.28	R 3 c P 4 bm	74.325 25.675	5.5080 5.4975	5.5080 5.4975	13.5162 3.9001	90/90/120 90/90/90
X = 0.06	8.17	R 3 c P 4 bm	70.087 29.913	5.5130 5.5149	5.5130 5.5149	13.5168 3.9001	90/90/120 90/90/90
X = 0.07	7.34	R 3 c P 4 bm	73.256 26.744	5.5182 5.5154	5.5182 5.5154	13.5198 3.9007	90/90/120 90/90/90
X = 0.08	8,35	P 4 bm	100	5.5109	5.5109	3.902	90/90/90
X = 0.10	8.75	P 4 bm	100	5.5223	5.5223	3.8944	90/90/90

Le système étudié subit donc une transition de phase depuis la phase rhomboédrique vers la phase tétragonale en passant par un domaine biphasé (coexistence de deux phase Rh+T). Un schéma récapitulatif de l'évolution de système est proposé pour décrire l'état structural des différentes solutions solides à température ambiante (figure IV.10).

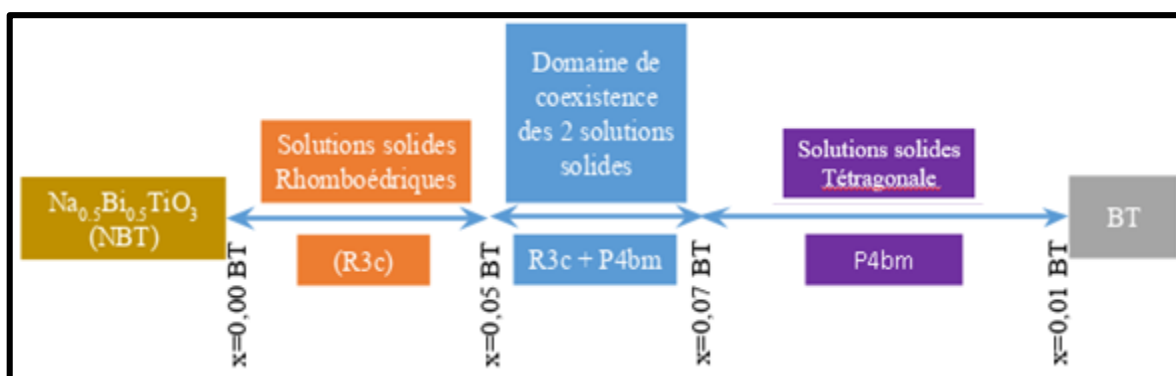
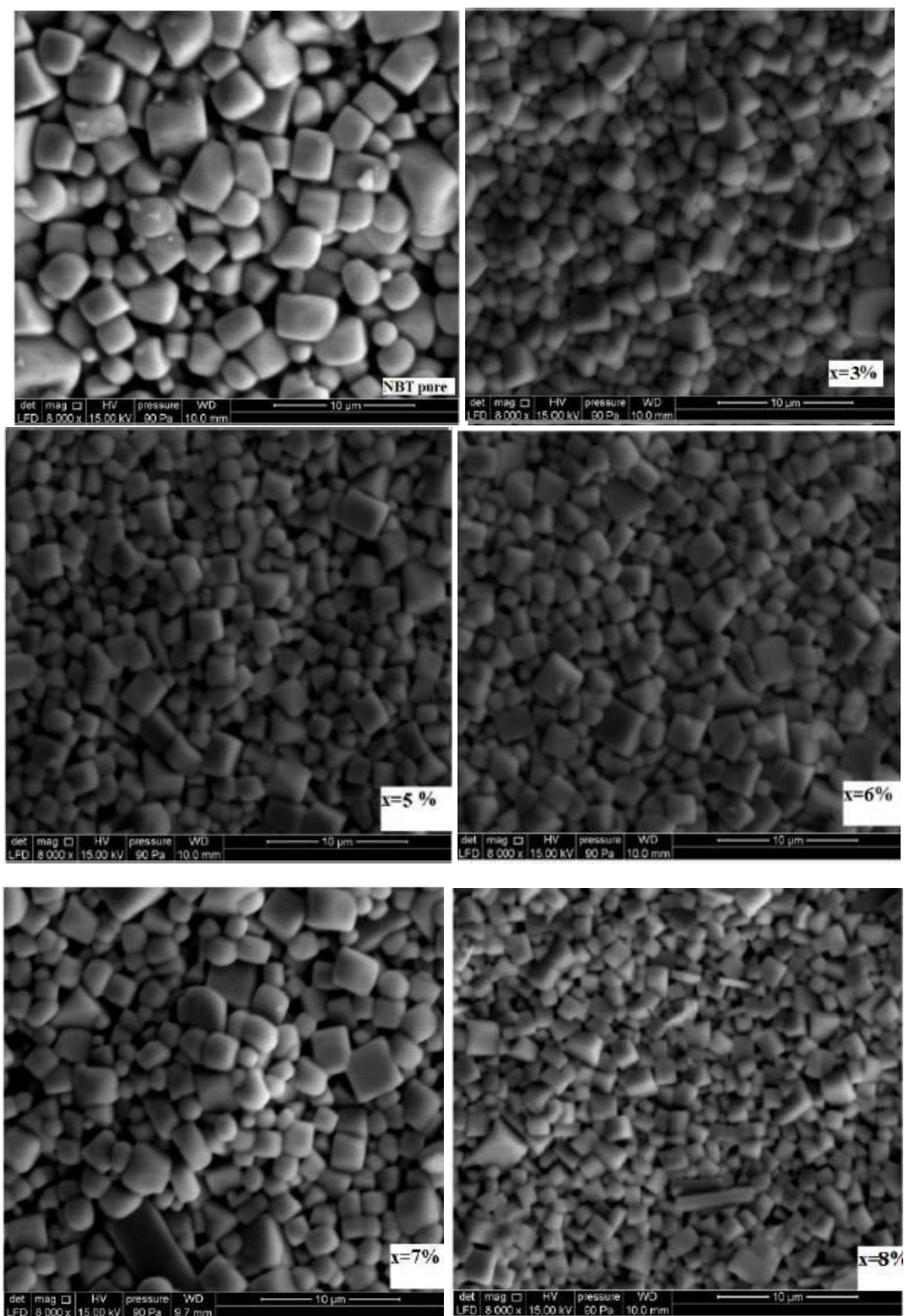


Figure IV-10 Domaines d'existence des solutions solides du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ à température ambiante.

1.4. Étude Morphologique

La figure IV.11 présente les micrographies MEB des pastilles frittées à 1100 °C pendant 4 heures pour différents taux de substitution de $x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$).



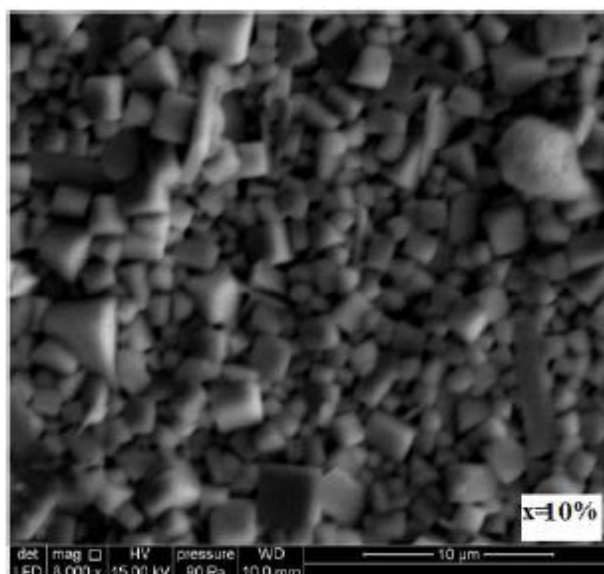


Figure IV-11 Morphologie et microstructure des céramiques de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ frittées à 1100°C pendant 4 heures.

L'analyse des clichés montre l'évolution de la morphologie avec l'augmentation du taux de baryum. La microstructure est constituée de grains de forme plus ou moins quasi-cubique avec des tailles relativement homogènes de l'ordre du micron et en présence de petits grains sphériques permettant de réduire au minimum l'espace entre les grains, ce qui tend à diminuer la porosité des pastilles. Par ailleurs, nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne des grains des systèmes $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la concentration en Ba^{2+} (figure IV.12).

Pour $x = 0,00$, une quasi-homogénéité en taille a été constatée avec la présence de gros grains ($\sim 5 \mu\text{m}$) au côté de plus petits ($\sim 2 \mu\text{m}$). Cependant, après l'introduction du baryum ($x = 0,03$), la taille moyenne des grains décroît de manière significative jusqu'à $2,4 \mu\text{m}$, puis augmente avec x_{BT} et devient maximale à $x=0.07$ ($4,12 \mu\text{m}$).

Cette augmentation est quasiment propre pour la zone de transformation morphotrope MPB. A partir de $x \geq 0,08$ la taille des grains décroît ($< 3 \mu\text{m}$). Cette diminution de la taille moyenne des grains dans la région ($0.08 \leq x \leq 0.1$) peut être liée à l'apparition de la phase tétragonale, reflétant un réarrangement des paramètres cristallins mentionnés dans l'analyse DRX.

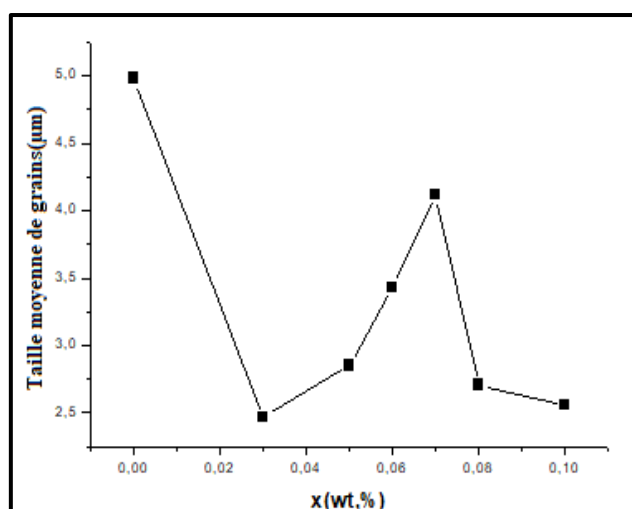


Figure IV-12 Variation de la taille du grain avec xBT (%)

1.5. Analyse des poudres par diffusion Raman

La spectroscopie Raman apparaît aussi comme un outil d'analyse particulièrement bien adapté à l'étude des matériaux ferro-piézoélectriques du système de type $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ qui présente une phase complexe de structures cristallines : rhomboédrique (R), tétragonale (T) et intermédiaire (MPB).[37][97] En effet, nous avons utilisé le Raman pour étudier le changement structural des céramiques de la solution solide du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$.

Les spectres Raman des deux solutions solides extrêmes $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et BaTiO_3 pures sont pris comme références (figure IV.13). Sur le spectre Raman du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($x=0.0$), nous observons des larges bandes dû à un éventuel désordre cationique sur le site A. [126] [136]. D'autre part, Les bandes correspondant à la phase BaTiO_3 sont en accord avec les travaux rapportés par Parsons et al.[137] et Pinczuk et al.[138]. Bien que les deux matériaux soient différents, des modes de vibration apparaissent dans les mêmes domaines de fréquence (même type de vibration), comme pour la bande de $(200-400\text{cm}^{-1})$, où seules les largeurs sont différentes. Il en est de même à haute fréquences $(500-530\text{ cm}^{-1})$ pour la vibration en sites B (Ti-O et TiO_6).

Comme les spectres Raman de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et BaTiO_3 sont sensiblement différents, il est donc possible de suivre leur évolution en fonction de la composition en $x\text{Ba}^{2+}$ pour les solutions solides $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$. Par ailleurs, les spectres obtenus montrent bien qu'il n'y a pas apparition de bande supplémentaire pour toutes les solutions solides.

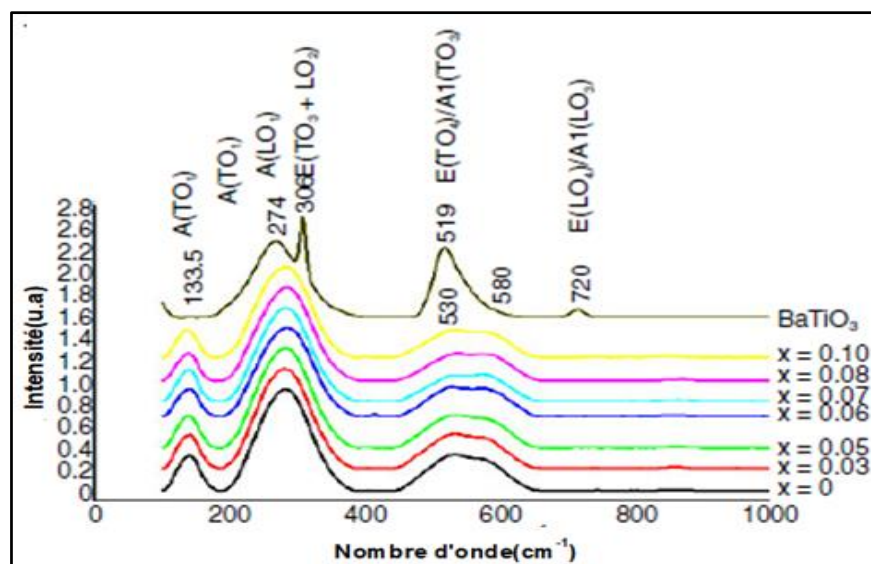
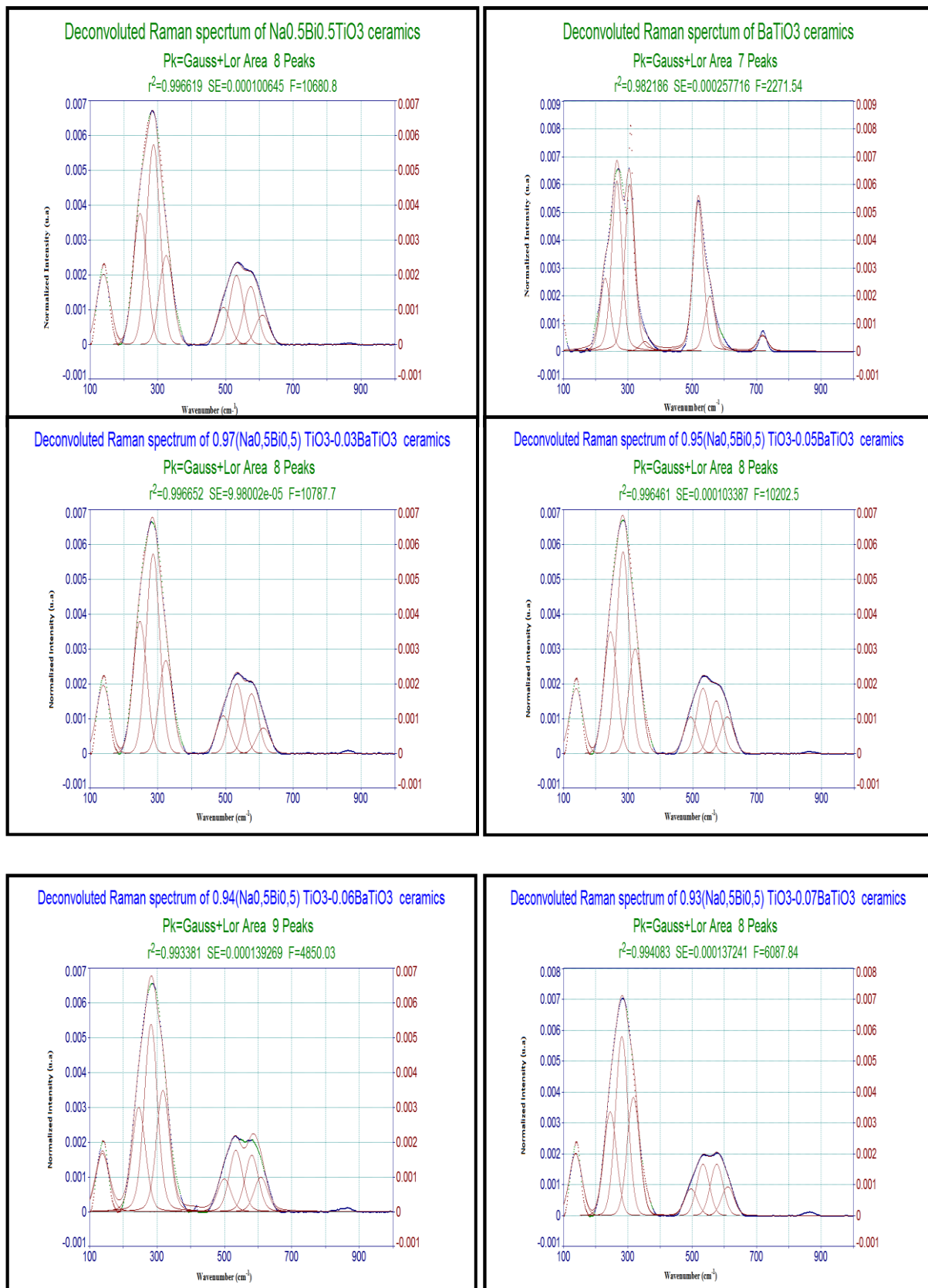


Figure IV-13 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ enregistrés à la température ambiante.

Tout changement dans la structure cristalline va entraîner une variation dans le comportement des phonons et dans la fréquence des positions, l'intensité et la largeur des raies. Afin de mieux illustrer ces changements avec l'augmentation de x , les spectres de toutes les compositions sont affinés avec la fonction Gaussienne plus Lorentzienne en utilisant le logiciel Peakfit [139] (Figure IV.14).

La bande $A_1(\text{TO}_1)$ située à la fréquence 133.47cm^{-1} est liée à la vibration du site A-O. La bande centrée autour de la fréquence 280cm^{-1} peut être déconvolué en trois raies Raman à 246.95 , 284.52 et 322.21cm^{-1} , cette bande est très sensible à toutes transitions structurales et elle est dominée par les vibrations correspond aux liaisons de Na-O, Bi-O et Ti-O.

Finalement on observe le mode (TO_3) , c'est une large bande peu intense et asymétrique dans la gamme de fréquence 560cm^{-1} déconvolué en quatre raies Raman 494.98 , 533.33 , 574.91 et 608.1cm^{-1} ces modes sont attribués à l'étirement (O-Ti-O) correspond aux vibrations de l'octaédrique $[\text{TiO}_6]$. Ces affectations sont en bon accord avec les travaux menés par Vakhrushev et al[140] et P. Biswanath et al [141].



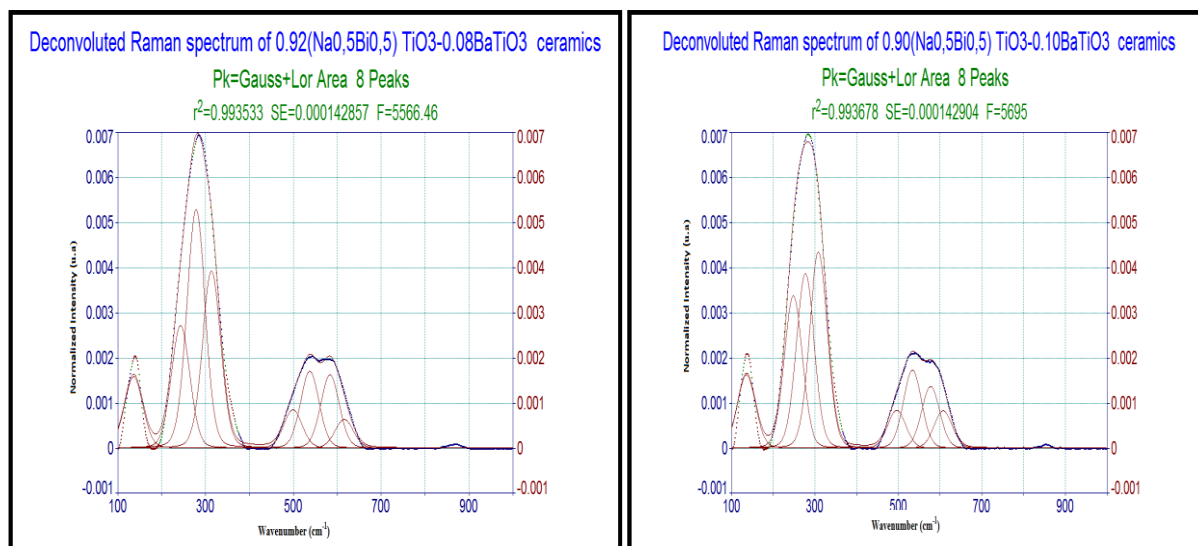


Figure IV-14 Déconvolution du spectre Raman du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Lorsque le taux de dopage $x\text{Ba}^{2+}$ augmente le mode de vibration 133.47 cm^{-1} se déplace vers les faibles nombres d'ondes jusqu'à 132.70 cm^{-1} pour $x = 0.05$ (figure IV.15). Ainsi, ces déplacements observés vers les basses fréquences peut être dû à l'augmentation de la masse des cations dans le site A avec l'ajout de Ba^{2+} ($m_{\text{Ba}} = 137,34\text{g/mol}$).

La bande (TO_3) centré autour de 560 cm^{-1} montre une variation de l'intensité des raies, les modes à 494.98 cm^{-1} et 533.33 cm^{-1} caractéristique de la phase Rhomboédrique [97] diminue progressivement en intensité, ainsi l'intensité des modes à 574.91 et $591,90\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la phase tétragonale [97] augmente et devient significativement plus importants à $x=0.05$, cette évolution devient stable pour $x=0.08$, ce qui implique un comportement de phonon particulier dans l'évolution de la structure et un mélange de phase (rhomboédrique + tétragonale).

Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur FWHM des deux premières bandes diminuent avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 et présente des changements remarquables autour de zone de transformation morphotropique (MPB). Cependant, la bande (TO_3) centrée autour de 560 cm^{-1} commence à s'élargir autour de la zone MPB (Fig. IV.15(b)).

Sur la base de ces considérations, il est possible de conclure que la zone de transformation morphotropique MPB apparaît à partir de $x=0.05$, ce qui est également en accord avec les résultats de la DRX déjà observé.

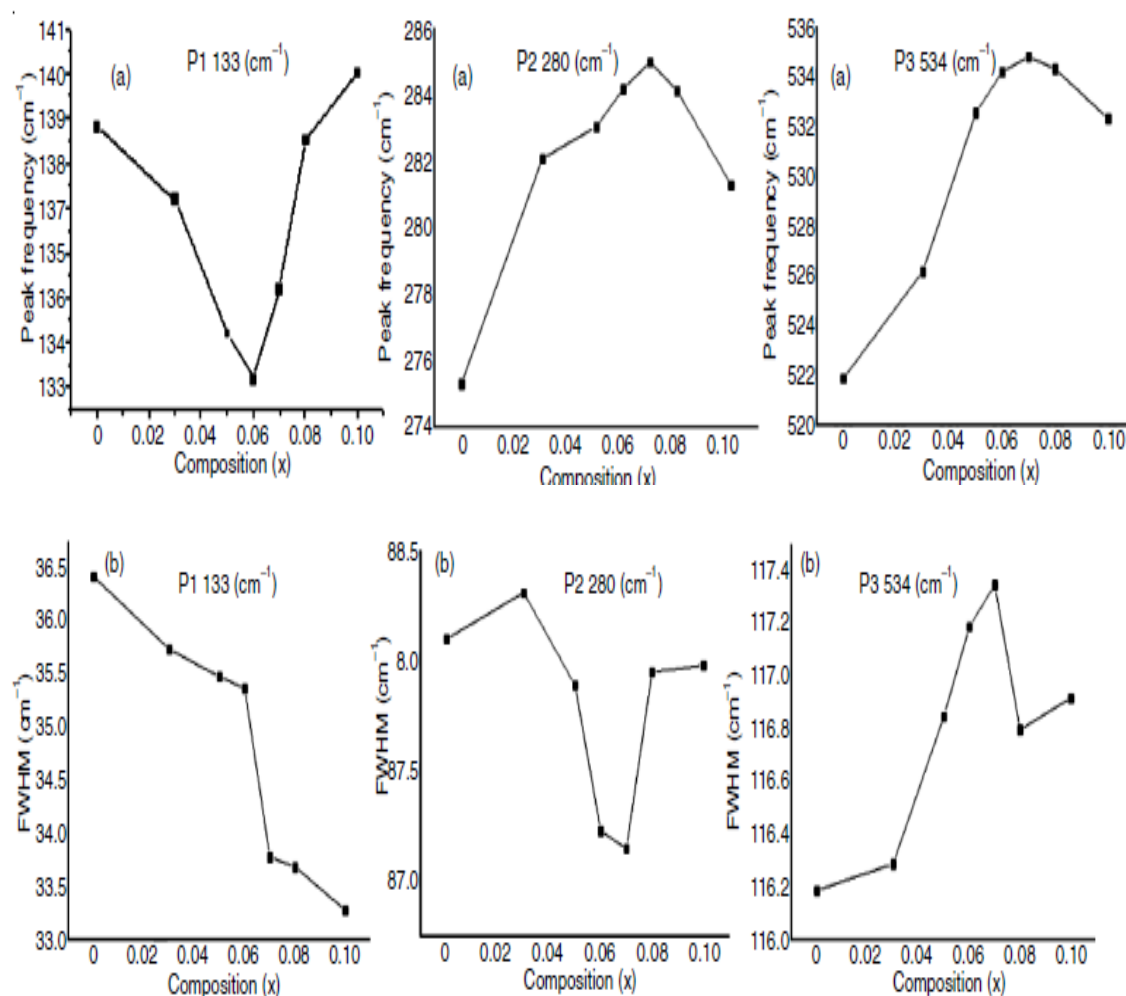


Figure IV-15 (a) Évolution de la position des pics (b) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des différents modes

1.6. Etude des propriétés diélectriques des pérovskites complexe

(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques du système (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ fritté à 1100°C pendant 4 heures. Les pastilles, de 12 mm de diamètre et 1mm d'épaisseurs, sont métallisées par la laque d'argent pour former un condensateur plan, et sont ensuite séchées à l'étuve à une température de 60°C.

Concernant l'évolution de la constante diélectrique, deux études ont été menées, la première concernant l'évolution de ϵ_r en fonction de la température [40-600°C] pour différentes fréquences de mesure, et la seconde portant sur l'évolution de ϵ_r en fonction de la fréquence sur une large gamme de température.

1.6.1. Évolution de la permittivité relative en fonction de la température du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$

Dans ce qui suit, nous étudions l'évolution des propriétés diélectriques des différentes compositions du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en fonction de x et, cela, en fonction de la température pour différentes fréquences.

Les courbes obtenues révèlent plusieurs caractéristiques diélectriques (figure IV.16 et tableau IV.3):

- Un épaulement assez bien défini à T_d apparaît pour tous les pourcentages, ainsi, cette anomalie observée est attribuée à la transition de phase ferroélectrique – antiferroélectrique.[100]
- Cette anomalie observée autour de T_d se déplace vers des températures plus élevées avec l'augmentation des taux de baryum pour les échantillons situés dans la zone du MPB.
- Une deuxième anomalie apparaît sous forme d'un maximum large à T_m qui est particulièrement détectable pour toutes les compositions riches en BT. La température T_m correspond à la transition d'un état antiferroélectrique à un état paraélectrique. [142]
- Le maximum de la permittivité situé aux alentours de T_m est étendu; il couvre un domaine important de température. La nature diffuse du système est évidente.
- La température de transition T_m dépend du taux de dopage en xBT. Cela montre que le BT affecte T_m .
- La valeur maximale de la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation du taux de BT pour les composés situés dans la zone MPB. Cette évolution de $\epsilon_{r\max}$ dépend du taux de dopage en xBT.
- La valeur de ce maximum $\epsilon_{r\max}$ décroît lorsque la fréquence augmente
- A basse température ($T < T_m$) les pertes diélectriques sont presque négligeables, au-delà de T_m , les pertes diélectriques augmentent rapidement vers des valeurs maximales au fur et à mesure que la température augmente.

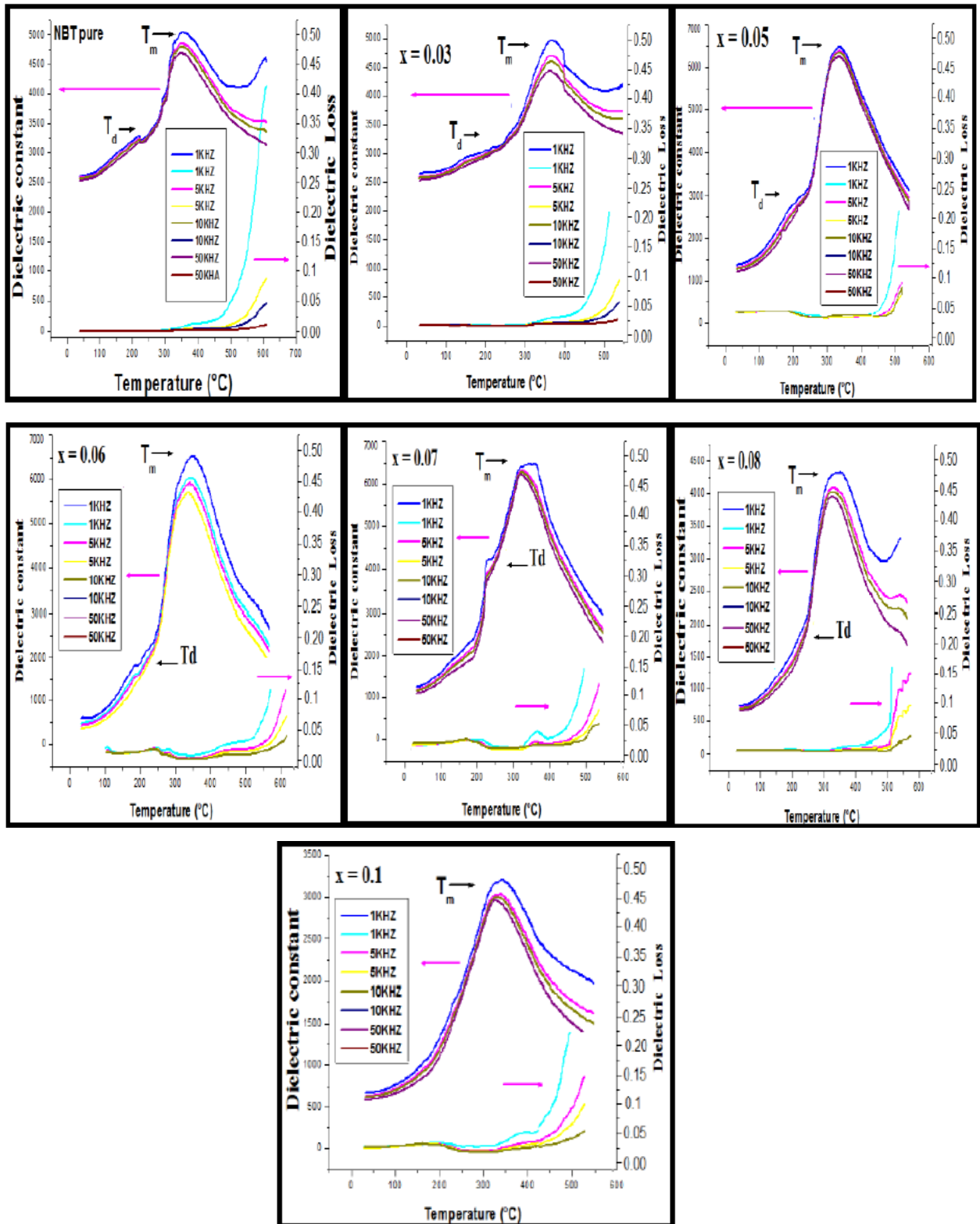


Figure IV-16 Évolution de la permittivité diélectrique pour des céramiques de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ en fonction de x et, cela, en fonction de la température pour différentes fréquences.

D'après le tableau IV.3, le maximum de la constante diélectrique $\epsilon'_{r\max}$ augmente de 4875 pour $x=0,03$ jusqu'à 6832 pour $x=0,07$ pour une fréquence de 1kHz. A partir de $x \geq 0,08$, $\epsilon'_{r\max}$ décroît jusqu'à 2458 pour $x=0,1$. Cette diminution de la valeur de la constante diélectrique dans la région riche en baryum ($0,08 \leq x \leq 0,1$) peut être liée à l'apparition de la phase tétragonale ainsi qu'à la diminution de la taille moyenne des grains observée dans l'analyse MEB.

Tableau IV-3 Variation du maximum de la constante diélectrique $\epsilon'_{r\max}$ à 1KHz, de la température maximale T_m et des pertes diélectriques $\tan \delta$ en fonction de x BT

x BT	ϵ_r à T°/amb	$\tan \delta$ à T°/amb	T_d ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r à T_m
$x=0.00$	962	0.015	242	357	4779
$x=0.03$	995	0.017	246	359	4875
$x=0.05$	1117	0.023	249	447	4981
$x=0.06$	1178	0.018	251	485	6733
$x=0.07$	1247	0.024	257	468	6832
$x=0.08$	785	0.021	259	359	4121
$x=0.10$	652	0.019	242	342	2458

D'autre part, on observe un déplacement de la température de transition T_m vers des températures plus élevées pour les compositions de la zone de transformation morphotrope MPB. Ceci est confirmé par la diffraction des rayons X (la présence d'une zone biphasé), les clichés MEB (augmentation de la taille moyenne des grains) et la spectroscopie Raman où des anomalies ont été observées dans cette zone MPB. En d'autres termes, l'apparition de la symétrie tétragonale entraîne un déplacement de T_m vers des températures plus élevées ainsi qu'une amélioration de la constante diélectrique $\epsilon'_{r\max}$ à mesure que le taux de dopage, x , augmente jusqu'à $x=0,07$. Cela est accompagné par un changement structural qui se traduit par la coexistence de la phase rhomboédrique (R3c) et tétragonale (P4bm) au sein de cette zone de MPB, confirmé par l'affinement Rietveld.

On note aussi une légère augmentation des pertes diélectriques lorsque le taux de dopage, x BT, augmente. Ainsi, au-delà de T_m , les pertes diélectriques augmentent très fortement, signe d'un accroissement considérable de la conductivité électrique à haute température.

Afin de mieux comprendre le phénomène de dispersion à la seconde anomalie (T_m), nous avons défini un paramètre $\Delta\epsilon_r$ permettant de quantifier la dispersion en fréquence en utilisant la formule proposée par C.Ma.et al[143].

$$\Delta\epsilon_r \text{ dispersion} = \epsilon_r(T, 1\text{kHz}) - \epsilon_r(T, 1\text{MHz}) \quad \text{Équation IV-2}$$

La figure V.17 montre l'évolution de $\Delta\epsilon_r$ en fonction de la température pour différents taux de substitution : $x = 0,00 ; 0,06 ; 0,07$ et $0,10$. Lorsque la température augmente la dispersion en fréquence augmente et passe par des maxima à T_d et T_m . En outre, la dispersion de $\Delta\epsilon_r$ continuait de croître avec l'augmentation du contenu en BaTiO_3 pour les taux supérieurs ou égal à 7%. Il convient de noter que toutes les compositions testées affichent un minimum local en T_{RE} juste après le maximum à T_d . Nous définissons cette température (T_{RE}), la limite inférieure du comportement diélectrique dépendant de la fréquence. Ce comportement de dispersion peut être attribué à la présence du désordre cationique au sien du site A de la pérovskite par substitution progressive de (Na^+ et Bi^{3+}) par (Ba^{2+}). [43][99]

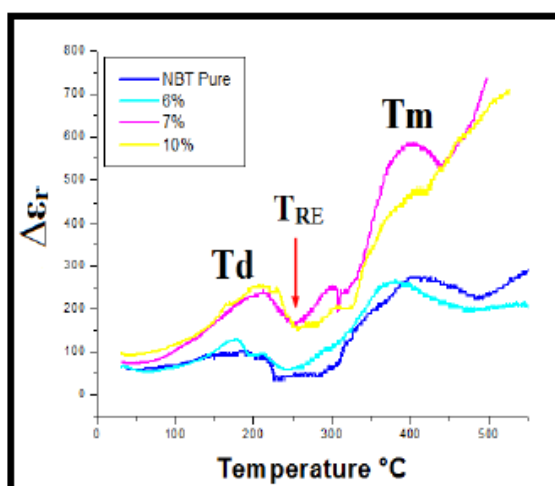


Figure IV-17 Variation du paramètre de $\Delta\epsilon_r$ en fonction de la température

1.6.2. Caractère diffus

1.6.2.1. La loi de Uchino

L'apparition d'une phase ferroélectrique est la conséquence des transitions de phase structurales. Ces transitions se passent dans un intervalle de températures, qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés ainsi les deux phases coexistent dans cette région. Ces transitions sont alors mieux décrites par une distribution de températures critiques. On croit que l'apparition d'une transition diffuse est liée à des défauts dans les matériaux tels que des fluctuations vis-à-vis de la stoechiométrie, la granularité et le désordre structural. Dans ce travail, nous essayons de comprendre comment lier un système à transition diffuse à sa réponse intrinsèque. A titre d'exemple, comment la transition ferroélectrique diffuse dans la céramique de $(1-x)$

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ se rapporte au taux de xBT, aussi à la zone de transformation morphotrope MPB, de plus l'existence ou non d'un ordre local associé à la répartition des ions (Na^+ , Bi^{3+} et Ba^{2+}) en site A demeure toujours la problématique générale.

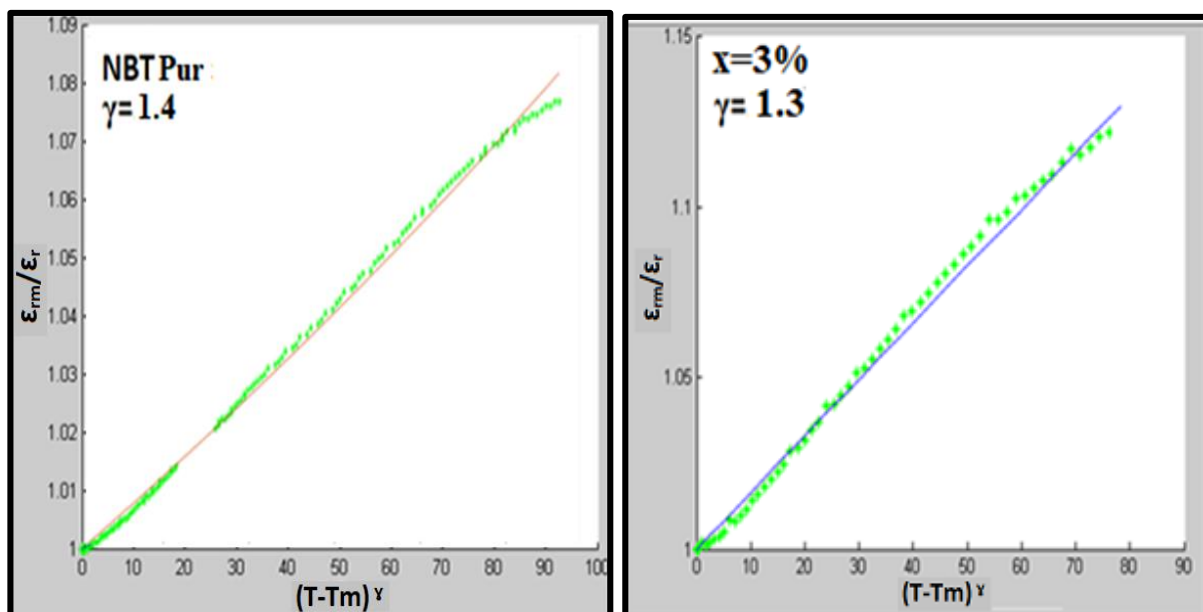
La loi d'Uchino modifiée est une expression empirique proposée par S.Echatoui et al [105] pour caractériser la nature diffuse de la transition de phase dans les matériaux ferroélectriques complexes. Elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{r \max}} \left[1 + \frac{(T-T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma} \right] \quad \text{Équation IV-3}$$

L'exposant critique γ est un coefficient empirique qui décrit le caractère diffus de la transition :

- $\gamma = 1$ pour une transition classique ;
- $1 < \gamma < 2$ pour une transition diffuse ;
- $\gamma = 2$ pour un ferroélectrique relaxeur, ou totalement diffus ;
- δ : renseigne sur le degré d'étalement du pic.

La figure IV.18 présente l'évolution de $(\epsilon_{r \max}/\epsilon_r)$ en fonction de $(T-T_{\max})^\gamma$ à 10kHz, dans le domaine de température $T > T_{\max}$ température de maximum de permittivité, pour toutes les céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$.



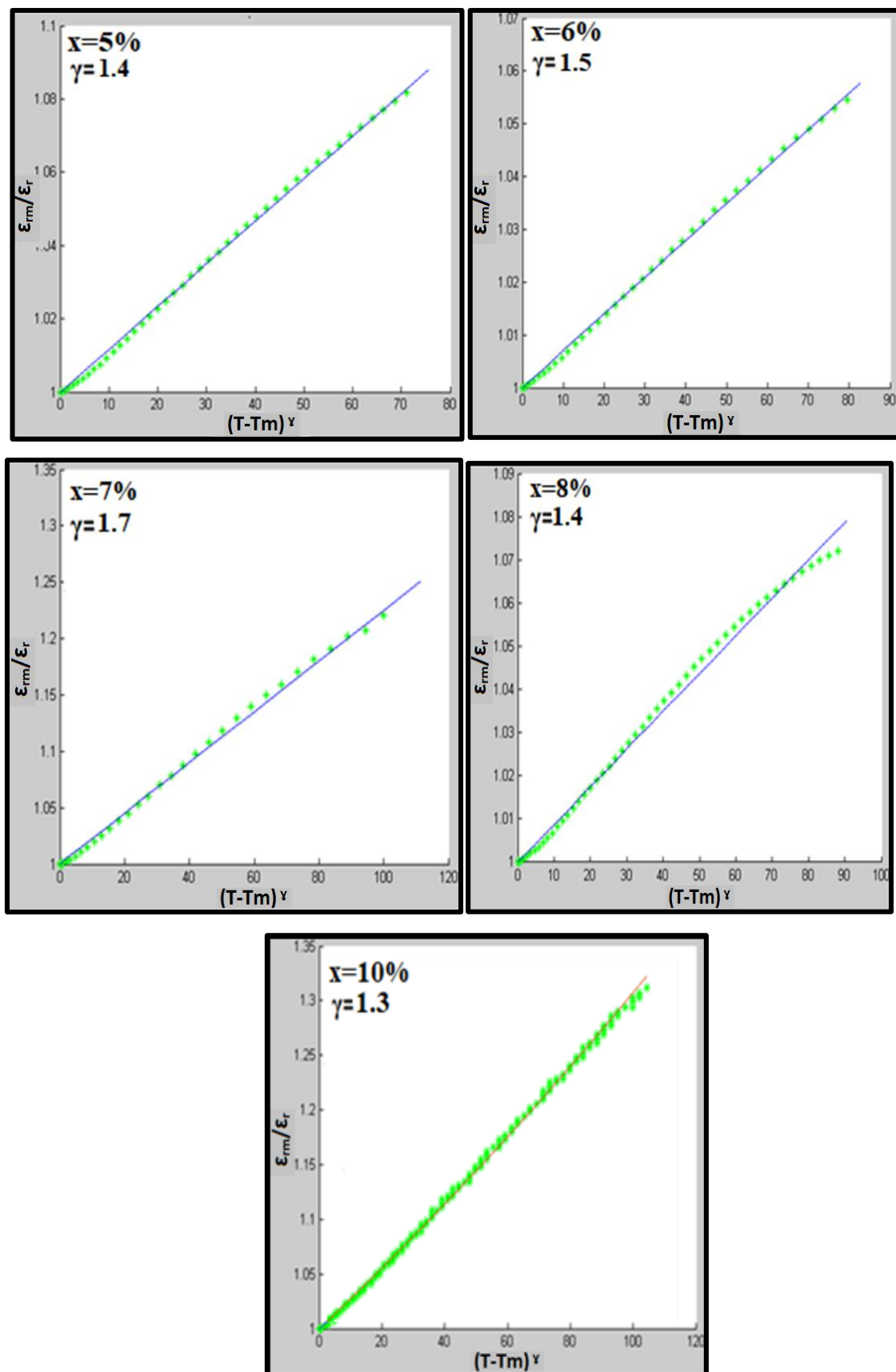


Figure IV-18 Modélisation du comportement diffus des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$.

Une dépendance linéaire entre les deux quantités logarithmiques est évidente quelle que soit la composition. Les valeurs de γ sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe et sont égales à 1.4, 1.3, 1.4, 1.5, 1.7, 1.4 et 1.3 pour $x=0.00, 0.03, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$ et 0.1 respectivement. Ainsi, les différentes solutions solides étudiées présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur dans le cas de $x=0.06$ et $x=0.07$. Les valeurs du facteur de diffusion δ sont regroupées dans le tableau VI.4 où nous constatons que lorsque le taux en baryum augmente le facteur δ augmente aussi, ce qui implique que la transition devient de plus en plus diffuse donc logiquement la variation de γ devrait évoluer dans le même sens que δ .

Tableau IV-4 Les valeurs de γ et δ en fonction de taux de baryum de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ à 10KHz

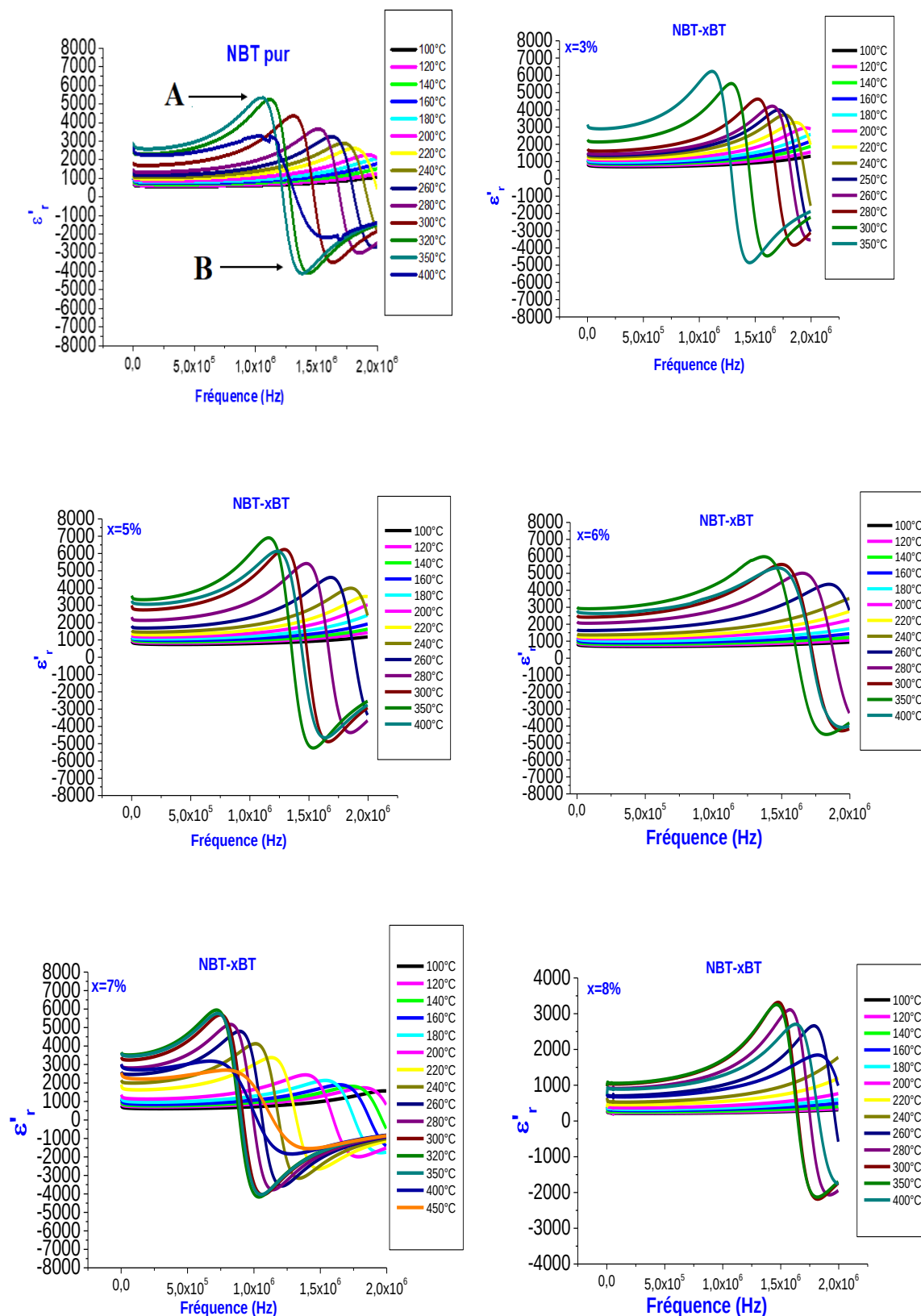
xBT	Les valeurs de γ de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$	Les valeurs de δ de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$
0.00	1.4	95
0.03	1.3	107
0.05	1.4	125
0.06	1.5	132
0.07	1.7	148
0.08	1.4	154
0.1	1.3	130

Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations au sien du site A, qui induit un déséquilibre de charge à cause de la substitution par différente charge au niveau de site-A ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$). Ces résultats appuient ceux des mesures diélectriques déjà reportés dans la littérature. [111][144]

1.6.3. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la fréquence

Dans la suite de cette étude, nous examinons l'évolution des propriétés diélectriques des différentes compositions du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la fréquence pour différentes températures par un pas de 20°C . Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ de diamètre 12mm et d'environ 1mm d'épaisseur, frittées à 1100°C pendant 4 heures. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A et d'un four à température contrôlée. L'ensemble est pilote par un ordinateur.

La figure IV.19 montre les courbes de variation de la constante diélectrique enregistrée pour les échantillons $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ pour différents taux de substitution ($x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$).



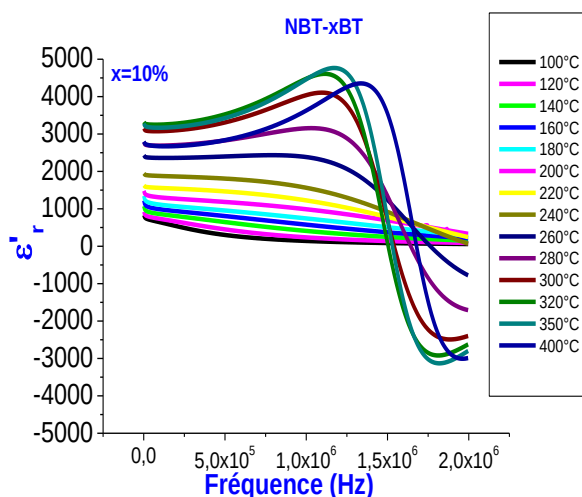


Figure IV-19 Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence du système (1-x)NBT-xBT frittées à 1100 °C durant 4hrs.

Nous observons deux anomalies notées A et B en fonction de la fréquence pour tous les échantillons. Pour le $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ pur, à mesure que la fréquence augmente, la constante diélectrique augmente régulièrement, puis, au voisinage de l'anomalie notée A, elle augmente et passe par un maximum, correspondant à la fréquence dite de résonance (f_r), à cette fréquence pour ensuite décroître rapidement pour une fréquence près de l'anomalie B dite anti-résonance (f_a). La valeur de la fréquence de résonance permet de déterminer la fréquence à laquelle le vecteur moment dipolaire change de direction.[145][146][147] Ce comportement reste similaire pour tous les composés à différentes concentrations de xBa^{2+} . D'autre part, ces anomalies ont été rapportées par EL BASSET et al [148] pour la solution de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Lorsque la température augmente, la position de l'anomalie A se déplace vers les basses fréquences et ce, jusqu'à une température $T=350^\circ\text{C}$ où il y a un déplacement inverse de la fréquence de résonance (f_r) vers les hautes fréquences. On peut également noter que la valeur maximale de la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et atteint une valeur maximale à $T=350^\circ\text{C}$ qui correspond à la température de transition T_m dans laquelle le $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ transite de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Ainsi, à mesure que la température augmente, la position de la fréquence de résonance (f_r) se déplace vers les basses fréquences dans la phase ferroélectrique et vers les hautes fréquences dans la phase paraélectrique.

Lorsque la teneur en xBa^{2+} augmente, on constate une augmentation de la valeur de la permittivité diélectrique. Cependant, au-delà de la zone morphotropique (MPB), la permittivité

diélectrique maximale diminue pour la région riche en $x\text{Ba}^{2+}$ ($x=8\%$ et 10%). En effet, nous constatons que l'ajout du $x\text{Ba}^{2+}$ augmente la constante diélectrique dans la zone morphotrope (MPB) et l'inhibe au-delà de cette zone (MPB).

1.6.4. Etude des propriétés électriques du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Si les matériaux pérovskites sont généralement isolants à basse température, des propriétés de conduction peuvent apparaître à haute température. Pour caractériser ces matériaux, il sera intéressant de tracer les diagrammes de Cole-Cole, représentant la partie imaginaire de l'impédance, Z'' , en fonction de sa partie réelle Z' . Ce diagramme permet, après simulation, de séparer les contributions à la conduction à haute température, liées respectivement aux grains et aux joints de grains. De même, le processus de relaxation électrique dû (aux grains, aux joints de grains et à la contribution de l'interface des électrodes) qui survient à des dimensions microscopiques peut être dévoilé au moyen de circuits équivalents. La réponse peut être présentée sous forme de quatre formalismes via l'impédance complexe (Z^*), la permittivité complexe (ϵ^*), le module électrique complexe (M^*), l'admittance complexe (Y^*) et le facteur de perte ou de dissipation diélectrique ($\tan\delta$), qui sont interdépendants. Afin d'analyser quantitativement les propriétés électriques de la céramique $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, il est généralement suggéré d'utiliser un circuit équivalent pour simuler les données d'impédance expérimentales (figure IV.20).

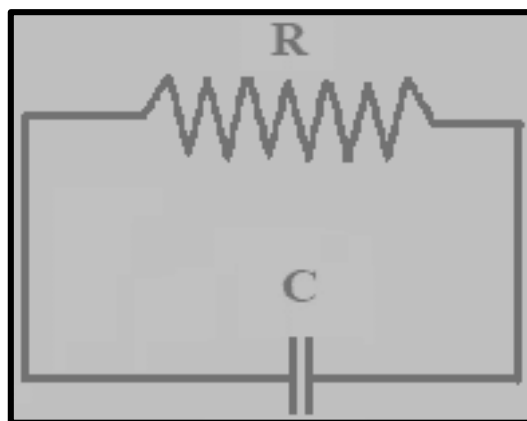


Figure IV-20 Circuit équivalent utilisé lors de la simulation Cole-Cole des céramique de type $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$

Pour de nombreuses céramiques diélectriques polycristallines, des informations utiles peuvent être obtenues à partir de l'impédance (Z^*), où la partie réelle (partie résistive Z'^*) et la partie imaginaire (partie capacitive Z''^*) sont reliées entre eux de la manière suivante :

$$Z^*(\omega) = Z'Z''/(Z' + Z'')$$

$$\begin{aligned}
 Z^*(\omega) &= [1/R + j\omega C]^{-1} \\
 Z^*(\omega) &= (R - j\omega R^2 C) / [1 + (\omega RC)^2] \\
 Z^*(\omega) &= \{R/[1 + (\omega RC)^2]\} - j\{R^2 \omega C/[1 + (\omega RC)^2]\}
 \end{aligned}
 \tag{IV-4}$$

Où

$$\begin{aligned}
 Z^*(\omega) &= Z'^* - jZ''^* \\
 Z'^* &= R/[1 + (\omega RC)^2] \\
 Z''^* &= R^2 \omega C/[1 + (\omega RC)^2]
 \end{aligned}
 \tag{IV-5}$$

Avec $\omega_0 = 1/RC$ on obtient :

$$Z'^* = R / \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]
 \tag{IV-6}$$

Pour les échantillons qui présentent des réponses de grain et de joint de grain et qui sont représentés par le circuit équivalent (R//C), l'impédance peut être représentée comme suit :

$$Z^* = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}
 \tag{IV-5}$$

Où R_g , R_{gb} et C_g , C_{gb} sont les résistances et les capacités des grains et des joints de grains, respectivement. La fréquence maximale est obtenue en dérivant l'équation IV.7. Ainsi, les réponses des grains et des joints de grains sont localisées à $f_{\max} = 1/2\pi R_g C_g$ et $1/2\pi R_{gb} C_{gb}$, respectivement.

- **Variation de la partie réelle de ReZ^* en fonction de la fréquence**

La figure IV.21 montre la variation de la partie réelle de Z^* en fonction de la fréquence pour différentes températures pour le système $(1-x)(Na_{0.5} Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$ avec ($x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$). Comme indiqué sur la figure, les valeurs de Z'^* augmentent lorsque la fréquence croît, affichant un maximum $Z'^*_{\max}$ aux basses fréquences, puis diminuent progressivement pour devenir ensuite relativement indépendantes de la fréquence. De plus, la valeur maximal de $Z'^*_{\max}$ aux basses fréquences indique que tous les types de polarisation sont présents.[149]

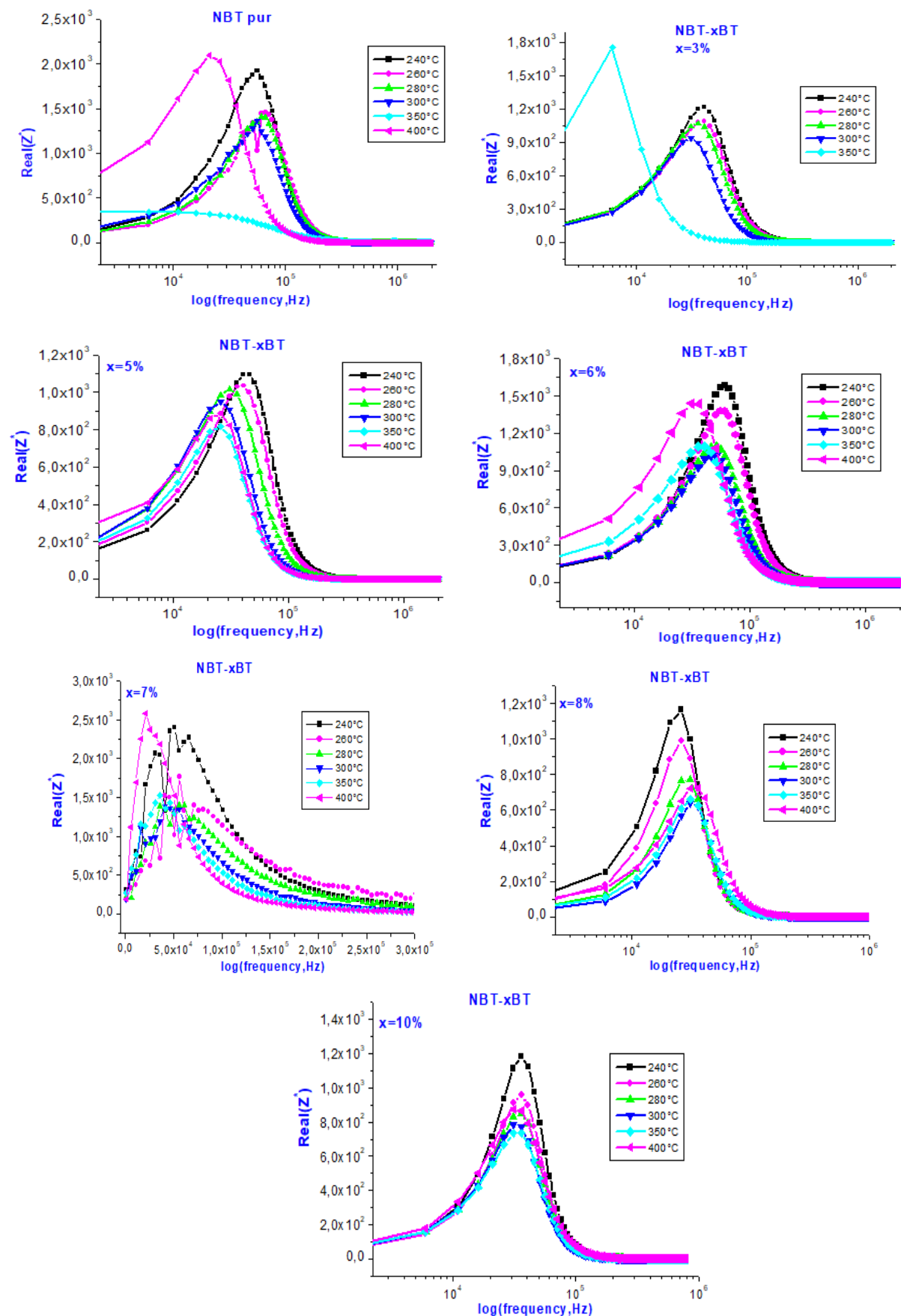


Figure IV-21 Courbes de la partie réelles Z'^* en fonction de la fréquence système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Pour le système $(1-x)(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ avec ($x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$), on note bien une diminution de Z'^*_{max} en fonction de la température de mesure jusqu'à ce qu'une température à $T=350^\circ\text{C}$ soit atteinte. Alors que dans l'intervalle, $T>350^\circ\text{C}$, on a une évolution inverse (il y a une augmentation de la valeur de Z'^*_{max}). La température à $T=350^\circ\text{C}$, correspond à la température de transition T_m à laquelle le $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ transite de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique.

Cette diminution de Z'^*_{max} avec l'augmentation de la température suggère un comportement de conduction à haute température.[149] En plus, pour les céramiques de $(0\% \leq x \leq 7\%)$, on observe un déplacement de la fréquence maximale (f_{max}) de Z'^*_{max} vers les basses fréquences. Toutefois, à $x=8\%$, la fréquence maximale se déplace vers les hautes fréquences.

Lorsque le taux de dopage xBT augmente et pour une température donnée à $T=300^\circ\text{C}$, on constate une diminution de l'amplitude de $\text{Re}Z^*$ avec un décalage de la position (f_{max}) vers les basses fréquences (figure IV.22). Par conséquent, l'ajout de xBT, entraîne une augmentation de la conductivité. [149] [150]

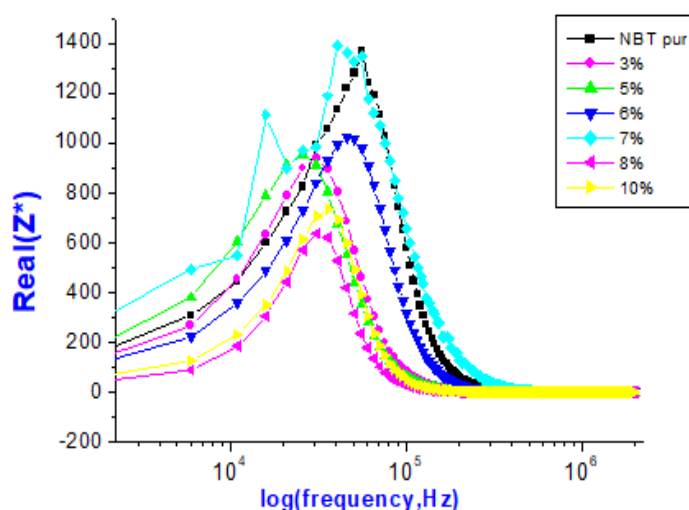


Figure IV-22 variation de Z'^*_{max} en fonction taux de dopage xBT

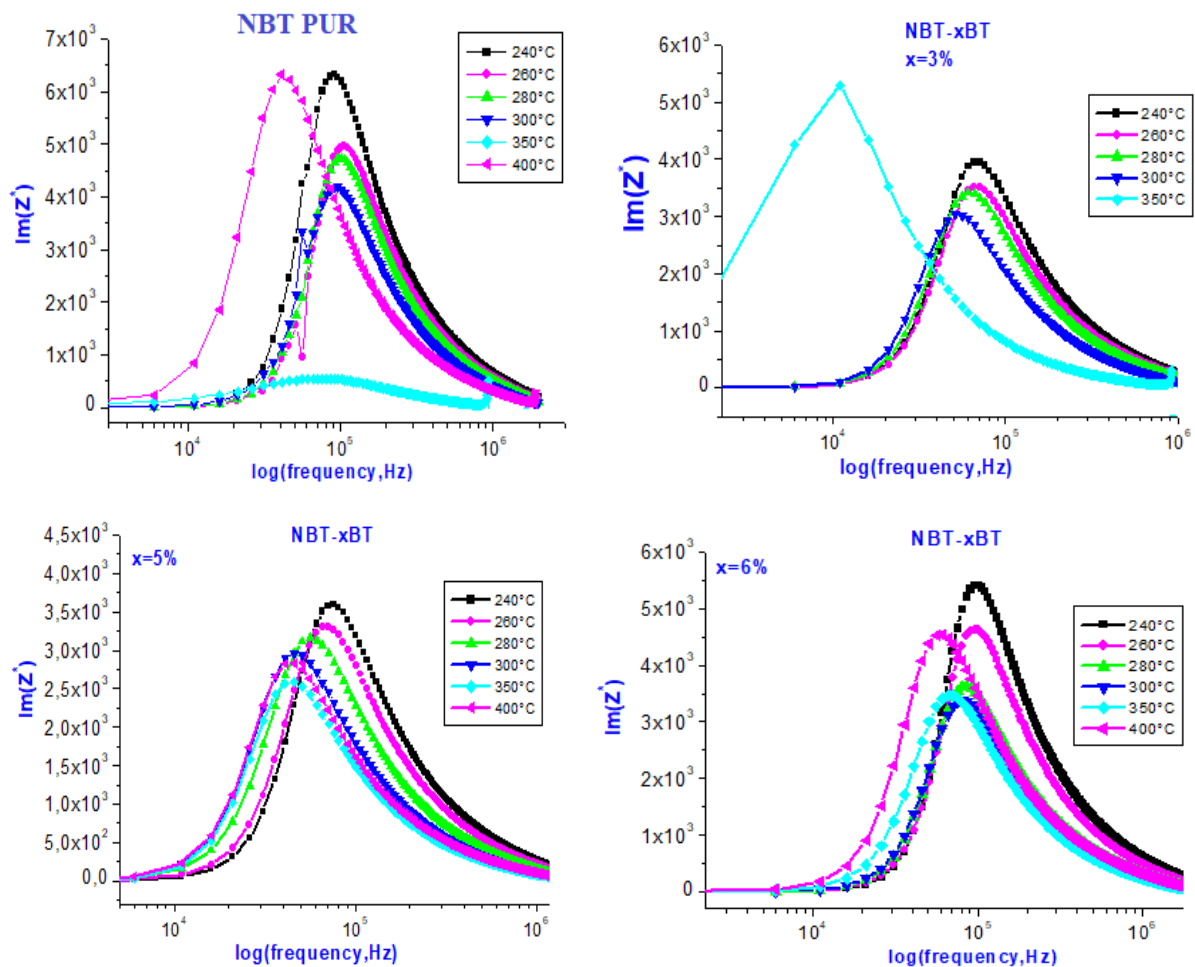
- **Variation de la partie imaginaire de $\text{Im} Z^*$ avec la fréquence**

La figure IV.23 montre la variation de la partie imaginaire de $\text{Im}Z^*$ en fonction de la fréquence pour le système $(1-x)(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ avec ($x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$) à différentes températures. Un comportement similaire vis-à-vis l'évolution de la partie réelle de $\text{Re}Z^*$ en fonction de la fréquence a été observé pour toutes les compositions. La variation de $\text{Im}Z^*$ avec la fréquence présente un maximum (Z''^*_{max}) pour tous les

échantillons. La fréquence à laquelle $Z''^*_{\max}$ est observé est désignée comme étant la fréquence de relaxation ($\omega = 2\pi f_{\max} = 1/\tau$). [149]

Pour une composition donnée ($x=0.0$), on observe que (i) il y a une diminution de la valeur $Z''^*_{\max}$ avec le décalage de la position (fréquence du pic $f_{\max}=1/\tau$) vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température. Cela implique que le temps de relaxation augmente ainsi que le processus de relaxation est activé thermiquement à des températures élevées.[149]

Lorsque le taux de dopage augmente et au-delà de $x=7\%$, le maximum $Z''^*_{\max}$ se déplace vers les hautes fréquences, ce qui suggère un temps de relaxation plus faible. En plus, Ch Sameera Devi et al [151] suggèrent que ce comportement est attribué à l'effet de charge d'espace. En effet, la fréquence de relaxation ($f_{\max}=1/\tau$) dépend à la fois de la température et de la composition en xBT.



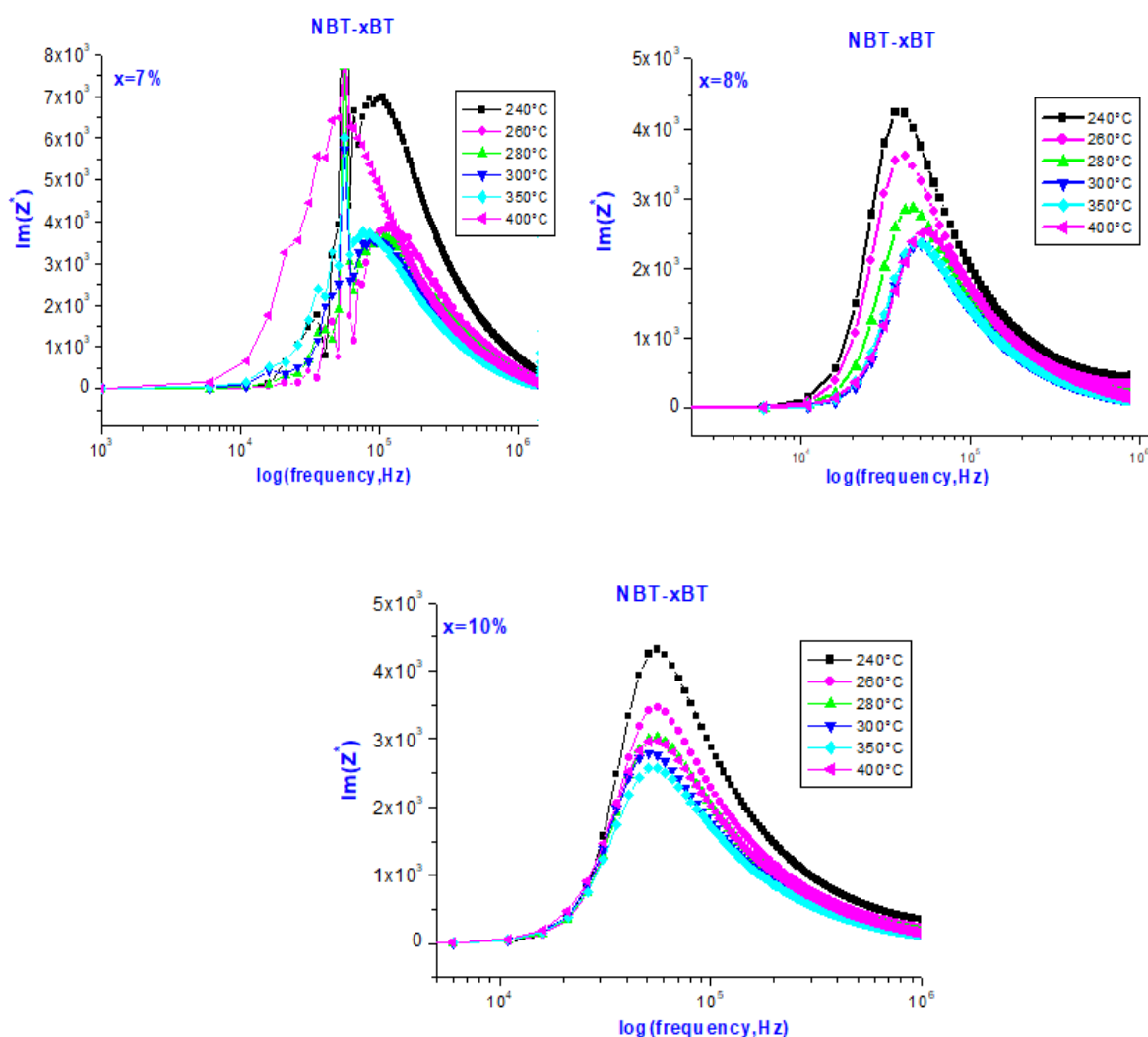


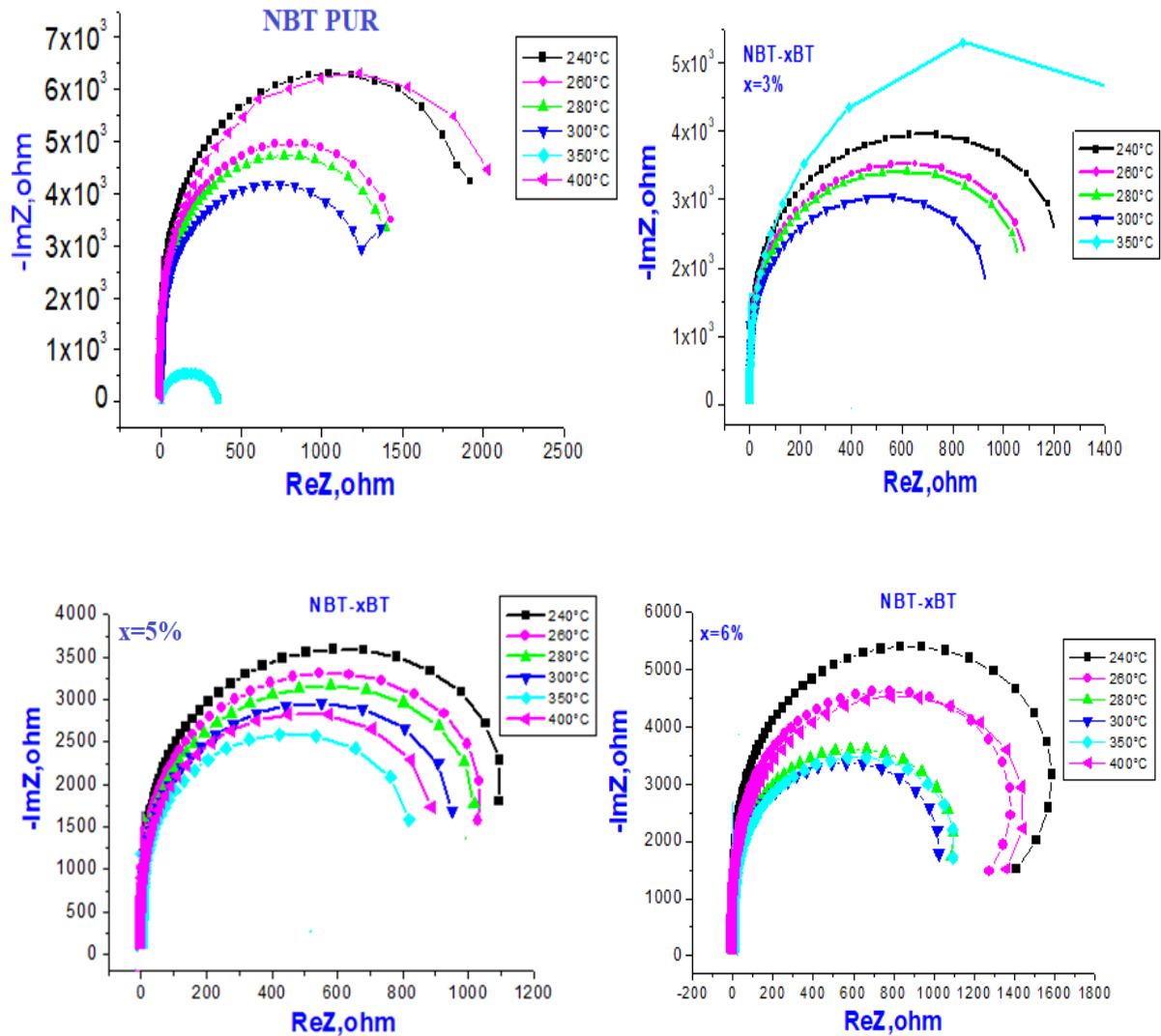
Figure IV-23 Courbes de la partie imaginaires Z''^* en fonction de la fréquence système $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$

- **Variation de de la partie imaginaires de ImZ^* en fonction la partie réelle de ReZ^* des composés $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$**

La Figure IV.24 montre le tracé Cole – Cole (partie imaginaire de l'impédance ($Im Z^*$) en fonction de la partie réelle (ReZ^*)) pour le système $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$ avec ($x = 0,00 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$) à différentes températures (240, 260, 280, 300, 350, 400°C).

Initialement à basse température en raison de la résistivité élevée des échantillons, les mesures d'impédance effectuées pour tous les échantillons en dessous de 240 °C n'ont pas montré un demi-cercle complet ou des arcs de type semi-circulaire. Par conséquent, les données d'impédance pour des températures supérieures ou égale à 240 °C ont été prises en compte pour la modélisation de circuits équivalents afin de séparer les résistances et les capacités des grains et des joints de grains.

Les spectres Cole-Cole sont caractérisés par des arcs semi-circulaires et l'intersection de ces arcs avec l'axe des réels nous a permis de déterminer la résistance du matériau R. Les valeurs de C sont obtenues en appliquant la relation suivant : $\omega RC = 1$. De plus, l'intersection à basse fréquence révèle le comportement du joint de grain (R_{gb}) et à hautes fréquence la réponse des grains (R_g). [152]



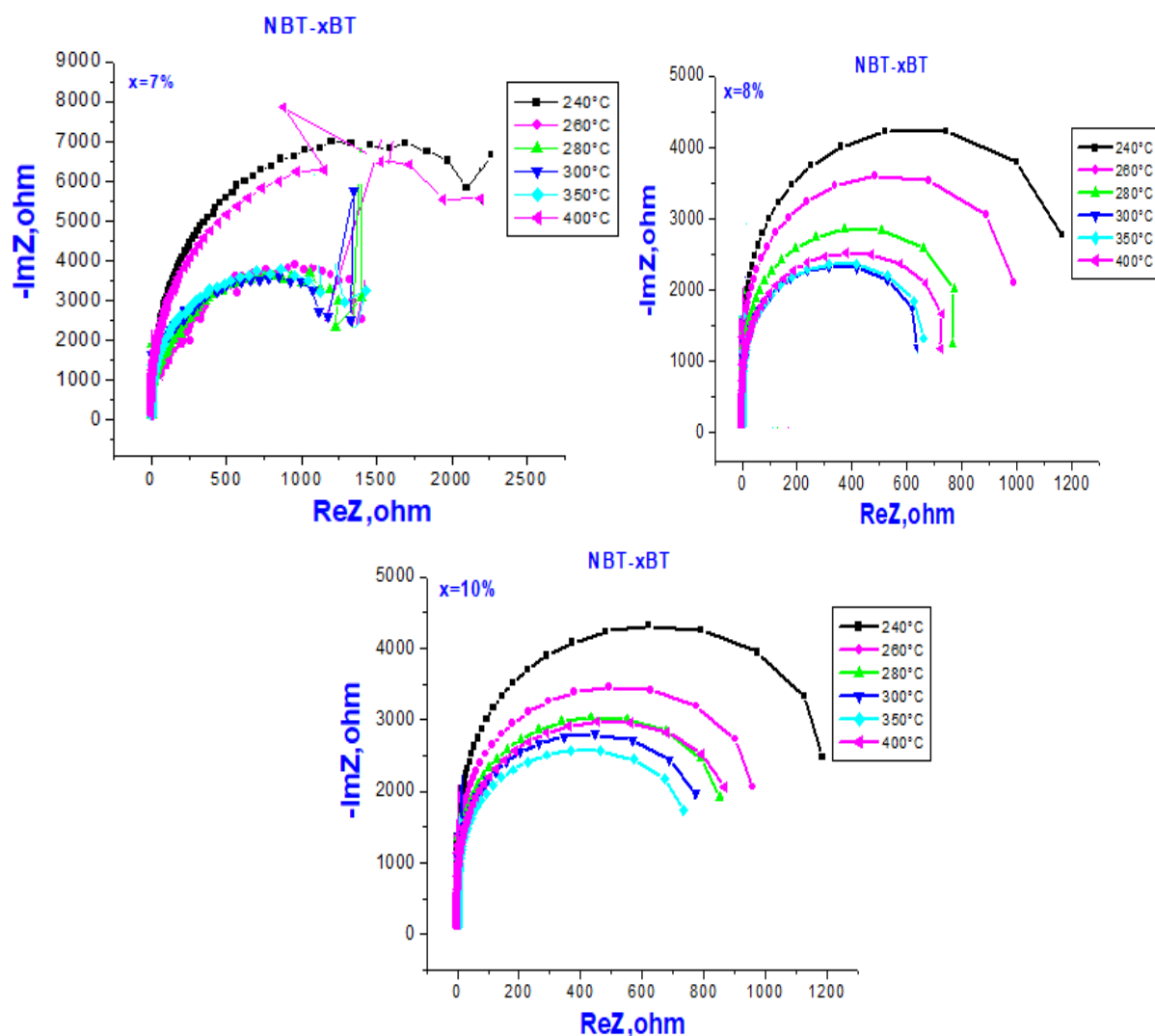


Figure IV-24 Courbes de la partie imaginaire de l'impédance ($\text{Im } Z''^*$) en fonction de la partie réelle (Z'^*) à différentes températures pour $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Les diagrammes Cole-Cole obtenus sont tous des arcs ou des demi-cercles pour tous les échantillons. Ainsi, le centre des demi-cercles est en dessous de l'axe réel, ce qui montre que la relaxation des matériaux n'est pas de type Debye. [153] Cette caractéristique des spectres d'impédance est presque similaire à différentes températures et pour tous les composés, tandis que le rayon des demi-cercles (résistance) diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une température critique à $T=350^\circ\text{C}$.

Ainsi, au-delà de $T=350^\circ\text{C}$, on observe une évolution inverse. Cela indique que la conductivité des échantillons augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à $T=350^\circ\text{C}$. Ces résultats confirment les constatations observées dans les spectres $\text{Re}Z^*$ et $\text{Im}Z^*$ en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Lorsque $T=350^{\circ}\text{C}$ est dépassée, la résistance R des échantillons augmente légèrement, ce qui indique une diminution considérable de la conductivité électrique. [150][154][155]

On constate également que les arcs semi-circulaires diminuent avec la variation de la composition en $x\text{BT}$ pour une température donnée à $T=300^{\circ}\text{C}$ (figure IV.25). Les valeurs des paramètres ajustés (R_b , R_{gb} , C_b et C_{gb}) sont regroupées dans le tableau IV.5 pour tous les échantillons à $T=300^{\circ}\text{C}$. Par conséquent, on observe un changement du rapport résistance/réactance avec l'augmentation de la teneur en BaTiO_3 .

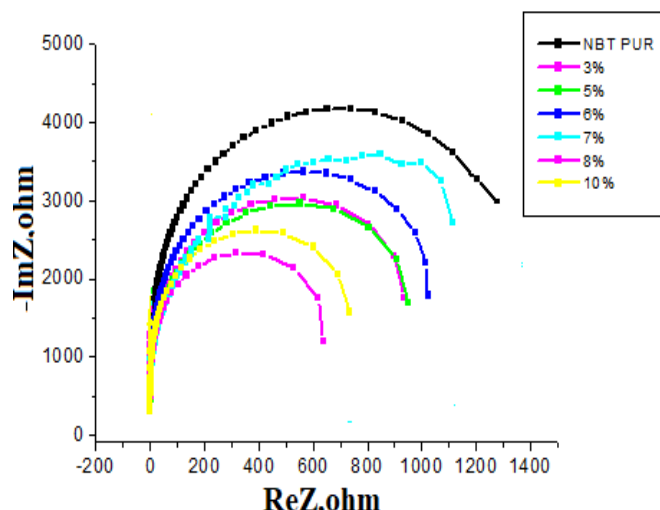


Figure IV-25 Variation de $-\text{Im}Z$ vs $\text{Re}Z$ en fonction du taux de dopage $x\text{BT}$

Tableau IV-5 Valeurs pour la résistance du grain (R_g), la résistance du joint grain (R_{gb}), la fréquence de relaxation (f_r), la capacité du grain (C_g) et la capacité du joint grain (C_{gb}) du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$

Température $^{\circ}\text{C}$	R_g ($\text{K}\Omega$)	R_{gb} ($\text{K}\Omega$)	C_g (pF)	C_{gb} (pF)
NBT	10.45	4.23	1.21	0.09
$x=0.03$	6.51	2.31	1.58	0.44
$x=0.05$	6.17	2.02	1.51	0.34
$x=0.06$	7.89	3.17	1.62	0.56
$x=0.07$	8.73	3.95	1.71	0.93
$x=0.08$	5.29	1.23	1.49	0.25
$x=0.10$	5.97	1.96	1.41	0.29

1.6.5. Propriétés électromécaniques du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$

Afin d'obtenir les paramètres électromécaniques des échantillons on mesure d'abord le module de l'impédance $|Z|$ et de la phase (Thêta). La courbe d'impédance renseigne sur la fréquence de résonance (f_r) et sur la fréquence d'antirésonance (f_a).

La mesure de la phase « Thêta » renseigne sur les pertes diélectriques et les pertes mécaniques du matériau. L'étude se concentrera à la zone MPB dans laquelle la constante diélectrique est améliorée.

les coefficients électromécaniques K_p et K_{31} sont déterminées en mode radial en utilisant les formules proposé par Katiyar et al [156] basé sur le formalisme de Onoe et al [157].

$$K_p = \sqrt{[2.5(f_a - \frac{f_r}{f_a})]} \quad \text{IV-6}$$

Et

$$K_{31} = \sqrt{[0.5(1 - \sigma)K_p]} \quad \text{IV-7}$$

σ désigne le coefficient de Poisson et sa valeur est 0,26.

La figure IV.26 montre l'évolution des coefficients de couplage électromécanique K_p et K_{31} en fonction de la température pour le système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ avec ($x = 0,00$; $0,05$; $0,06$; $0,07$). L'analyse de ces courbes montre une légère diminution des paramètres électromécaniques K_p et K_{31} en fonction de la température.

Cette diminution peut être due à l'agitation thermique qui est responsable du désordre dans le système. [100] Ainsi, on remarque que les valeurs des coefficients K_p et K_{31} augmentent lorsque le taux de dopage en xBT augmente. Ceci indique que le baryum provoque une augmentation des coefficients électromécaniques du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ dans la zone MPB.

Cette augmentation peut être attribuée à une augmentation du nombre de directions de polarisation spontanée pour les compositions de la zone MPB en raison de la coexistence de phases rhomboédriques et tétraogonales.

D'autre part, nous remarquons que les coefficients électromécaniques K_p et K_{31} de notre système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ sont élevés par rapport à ceux de la littérature.[100][158]

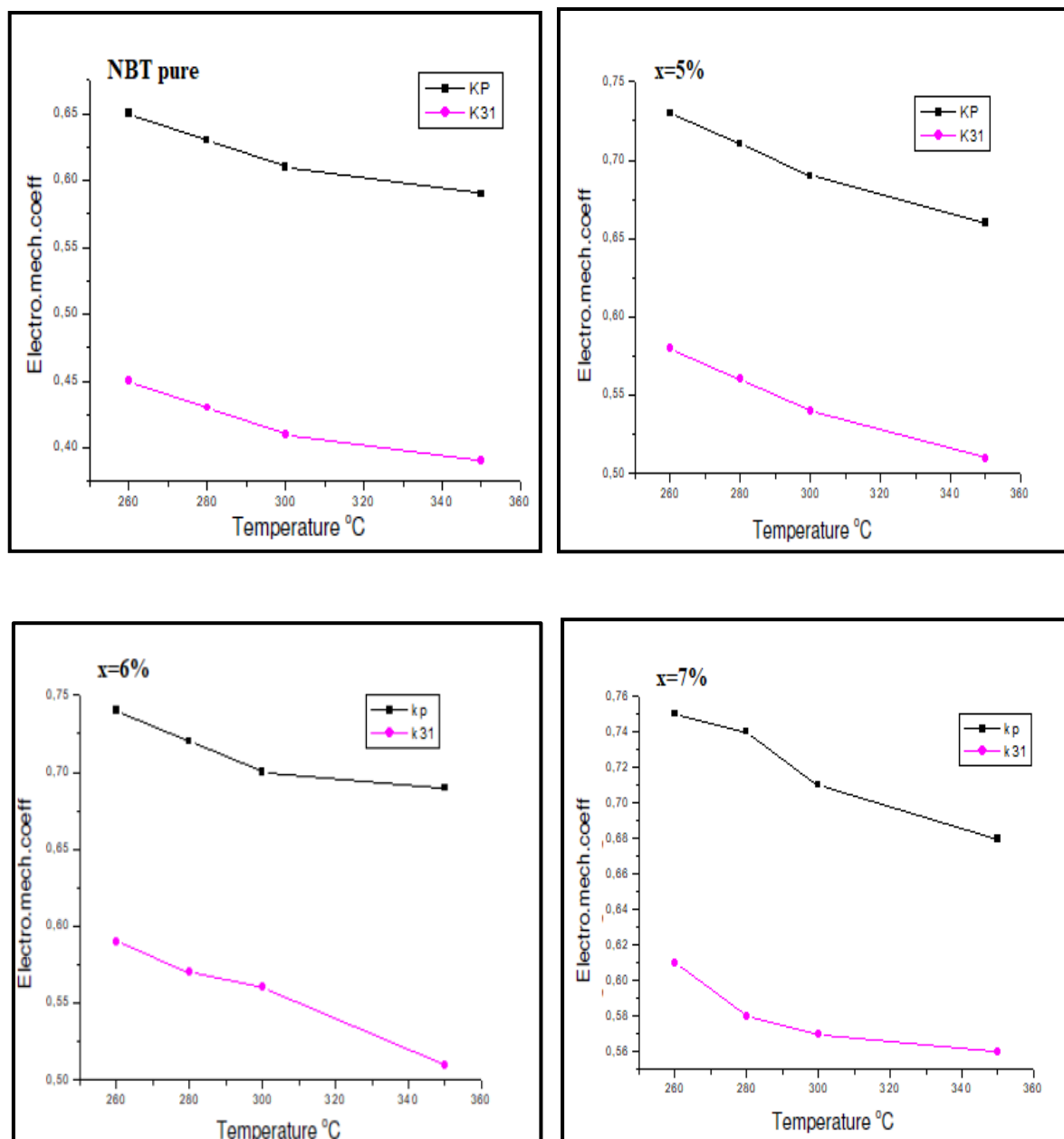


Figure IV-26 Variation de K_p et K_{31} avec la température pour les céramiques de la zone MPB.

PARTIE B. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1. Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie solide

1.1. La sélection du titanate de bismuth et de potassium

Au début des années 60, Smolenskii [51] a décrit pour la première fois la possibilité de former les titanates de bismuth et de potassium $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (KBT). De nombreuses études ont été menées depuis sur ce composé présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques intéressantes, bien qu'inférieures à celle observées pour les composés à base de plomb. De plus, le matériau a d'abord été décrit comme cubique (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$)[52], en désaccord avec les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Plus récemment, Thomas et al [53] ont décrit $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec une légère distorsion quadratique de la maille, qui conduirait au groupe d'espace P4mm [53]. Les paramètres de maille de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont alors : $a=3,9388 \text{ \AA}$ et $c=3,9613 \text{ \AA}$. D'autre part, nos motivations pour utiliser le $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ de symétrie tétragonale à température ambiante, dans la solution solide trouve son intérêt dans l'étude réalisée en 1996 par Elkechai et al [55] dont laquelle les compositions proches d'une limite de phase morphotrope entre structures rhomboédriques et tétraogonales, comme celle trouvée dans le PZT [5], a donné les meilleures propriétés diélectriques et électromécaniques. Cette étude a également révélé une région biphasée entre $0,16 \leq x \leq 0,20$ de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$.

1.2. Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Dans la présente étude, le protocole de synthèse des poudres a été le suivant :

- Les poudres d'oxydes de bismuth (Bi_2O_3), de titane (TiO_2), de potassium (K_2CO_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ont été préalablement séchées à 80°C pendant 12 heures afin d'éliminer tous les éléments adsorbés à leurs surfaces.
- Ces poudres ont ensuite été pesées selon la stœchiométrie désirée afin d'obtenir les compositions $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec ($x = 0.00, 0.12, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20$ et 0.30).
- Les réactifs ont été mélangés et broyés par un mortier en agate pendant une heure pour diminuer la taille des particules, augmenter la réactivité et l'homogénéité des mélanges.
- Les mélanges ainsi obtenus ont été calcinés pendant 4 heures à une température de 1000°C suivant la composition.
- Un broyage final a été ensuite systématiquement effectué afin d'obtenir des poudres fines.

1.3. Procédure expérimentale

1.3.1. Produits de départ

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la voie solide, moyennant le principe de la diffusion présenté dans le chapitre II (§.2.1). La formule chimique des échantillons que nous avons choisie pour cette étude est $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec ($x = 0.00, 0.12, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.30$ et 1). Les précurseurs utilisés sont des carbonates et des oxydes.

Les oxydes et les carbonates de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV-6 Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Na_2CO_3	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi_2O_3	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO_2	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
K_2CO_3	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	891	2,428

1.3.2. Cycle de Calcination

La poudre obtenue est calcinée sous air dans un four programmable (Nabertherm) selon le cycle thermique (Figure IV.27). Le premier palier est réalisé vers 400°C pendant une heure avec une pente de montée en température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces poudres subissent ensuite un deuxième palier de calcination à $T=1000^\circ\text{C}$ pendant quatre heures nécessaire pour l'obtention de la cristallisation complète de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Après calcination, le matériau obtenu est broyé manuellement à sec dans un mortier en agate afin d'éliminer les agglomérats formés et d'homogénéiser la taille des grains dans les poudres.

L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans ce travail est la suivante :

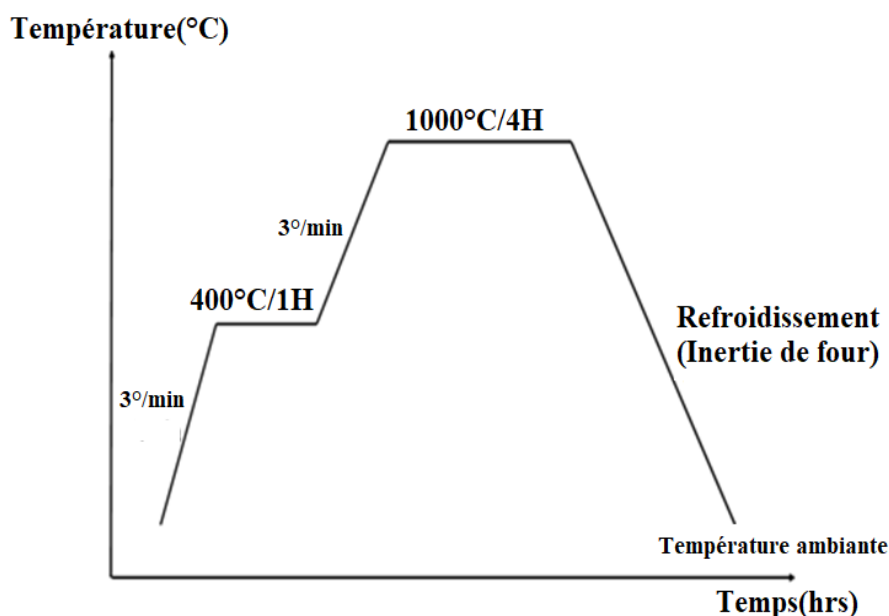
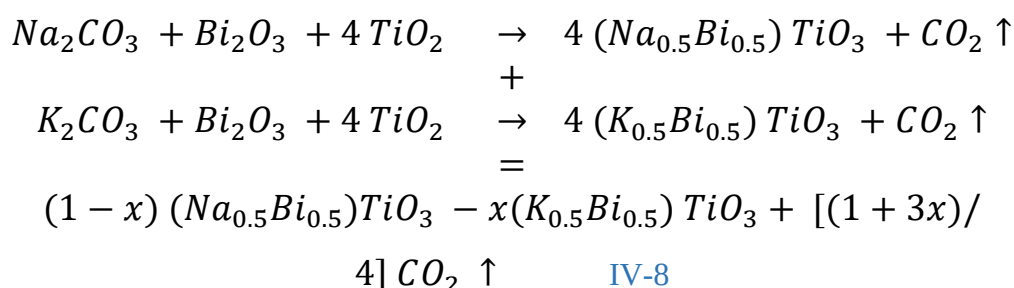


Figure IV-27 Cycle thermique de la calcination de la solution solide (1-x)NBT-xKBT

Les céramiques obtenues sont caractérisées par différentes méthodes.

1.4. Analyses par diffraction des rayons X

L'analyse structurale des différentes solutions solides produites a été menée par diffraction des rayons X en vue d'établir leurs domaines d'existences en fonction de la quantité de potassium introduite. Les diagrammes de DRX des poudres calcinées obtenues pour les différentes compositions du système $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-x(Ka_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ sont présentés dans la figure IV.28.

Le diagramme de DRX montre que la poudre de $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ cristallise dans la phase pérovskite pure ce qui est en bon accord avec la littérature. [159][160] Les diffractogrammes des rayons X des échantillons de $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-x(Ka_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ pour les valeurs de concentration x% étudiées, cristallisent également dans la phase pérovskite sans présence de phase secondaire. On peut donc conclure que la température de calcination de 1000°C

est suffisante pour la cristallisation complète de nos matériaux. Ainsi, plusieurs remarques peuvent être faites:

- Les diffractogrammes indiquent la présence d'une structure pérovskite pure et bien cristallisée en raison de la bonne définition des pics de diffraction ;
- Certains pics de diffraction sont légèrement décalés par rapport à ceux du NBT. C'est notamment le cas de la raie (110) qui se déplace légèrement vers la gauche, suggérant une évolution du paramètre de maille (figure IV.29).

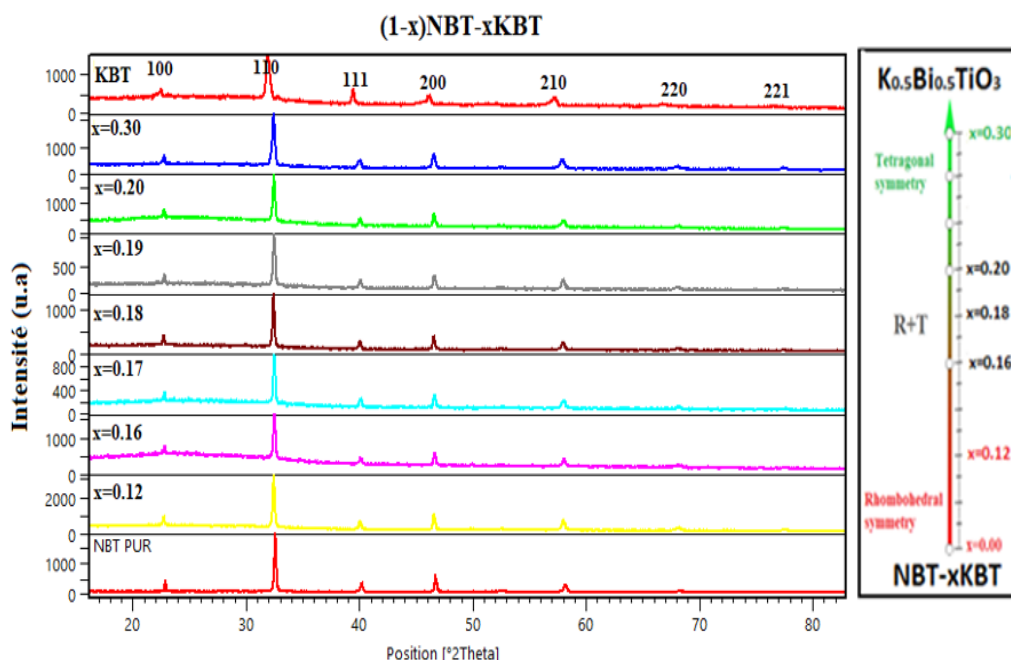


Figure IV-28 Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres synthétisées par voie solide de : NBT, KBT et Tous les composés des solutions solides (1-x)NBT-xKBT calcinés à 1000°C. (b) échelle asymptotique

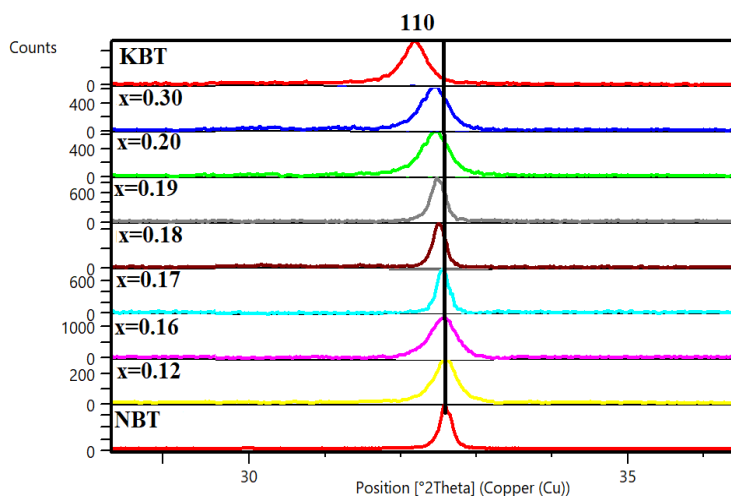


Figure IV-29 Zoom de la raie la raie (110) au voisinage de 2θ (30°-35°)

Une analyse de la phase a été menée à l'aide du logiciel HighScore de X'pert [161]. À partir des fiches ICDD, les structures des deux composés extrêmes NBT et KBT sont indexées respectivement en phase rhomboédrique (01-074-9525) et tétragonale (1532924.cif). Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature. [159][160][162]

En vue de comprendre le comportement structural et de cerner la zone de transformation morphotropique (MPB), un affinement de Rietveld est appliqué.

1.4.1. Raffinement Rietveld

Les diffractogrammes ont été analysés en utilisant la méthode de Rietveld. Grâce au mode séquentiel implémenté dans WinPLOTR. Le bruit de fond a été modélisé initialement sur les données à température ambiante et a ensuite été traité itérativement par la méthode de filtrage de Fourier (Fourier filtering) implémentée dans FullProf [88].

Le profil des pics de diffraction a été ajusté en utilisant la fonction pseudo-Voigt. Les profils ont été affinés de manière isotrope et anisotrope à basse température pour les compositions dans la zone de transformation morphotropique MPB.

L'affinement Rietveld en mode séquentiel pourrait donc se faire en utilisant deux phases : une phase rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ et l'autre tétragonale de symétrie $P4mm$ en vue de déterminer correctement les limites de la zone du MPB.

La figure IV.30 montre l'affinement Rietveld des différentes compositions du système $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-x(Ka_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$. Pour les compositions contenant de faibles pourcentages en potassium ($x=0.0$ et $x=0.12$) les pics sont indexés dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$, alors que les échantillons contenant des pourcentages en potassium élevés ($x=0.30$ et $x=1$) sont indexés dans une maille tétragonale de groupe d'espace $P4mm$.

Le mélange des phases (rhomboédrique plus tétragonale) est décelé dans la zone suivante : $0.16 \leq x \leq 0.20$. Les paramètres cristallins sont listés dans le tableau IV.7. La valeur de R_{wp} est bien inférieure à 4% pour la plupart des diffractogrammes, Ce qui traduit la qualité du fit obtenu.

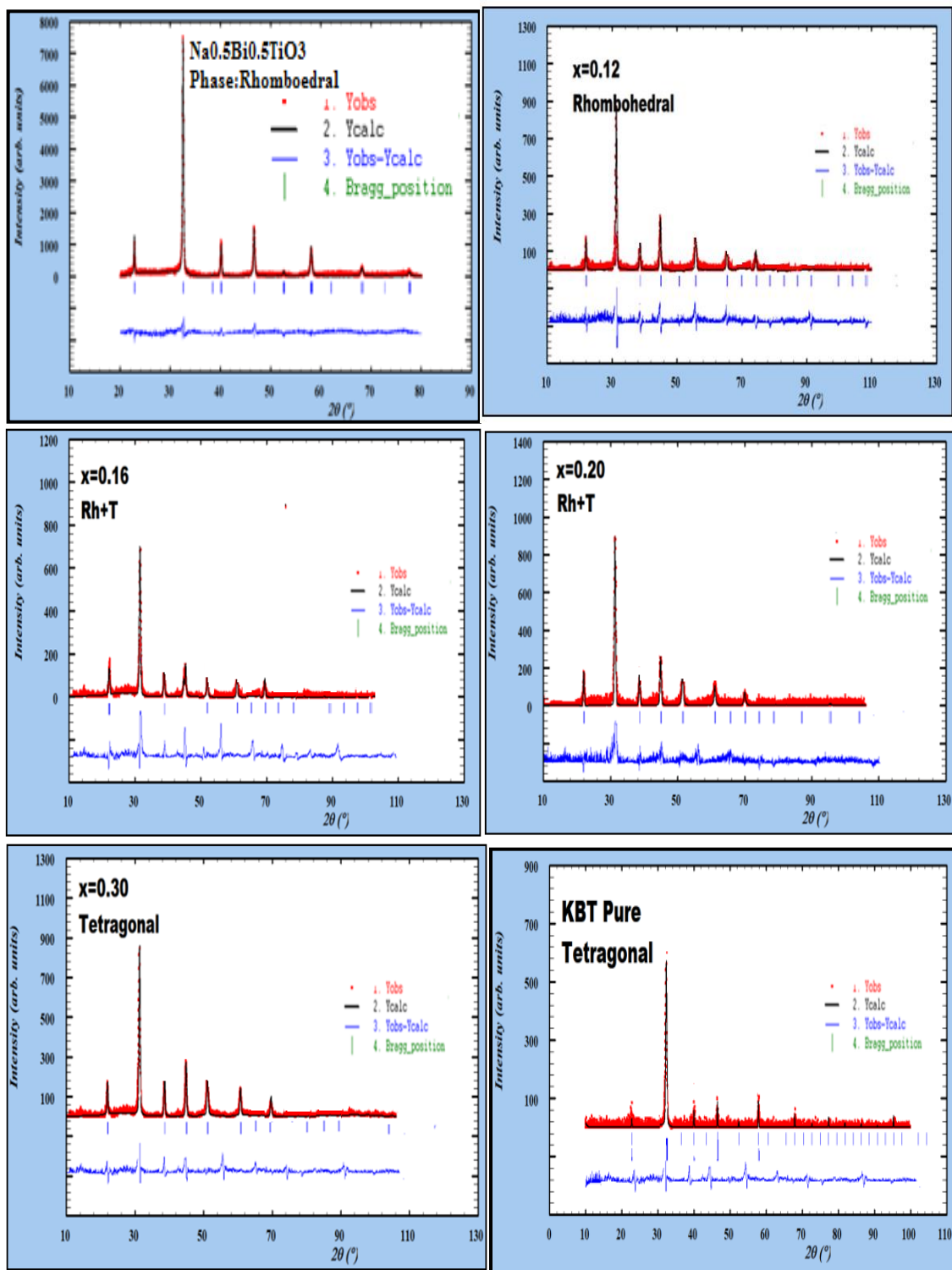


Figure IV-30 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ synthétisé par la voie solide

❖ Evolution des paramètres de maille (a) et (c) en fonction de la teneur en potassium

- Le paramètre (a) présente une augmentation moyenne de 0.37% entre le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur et l'échantillon à $x=16\%$, puis une augmentation relativement faible de 0.066% entre $x=16\%$ et $x=20\%$, et enfin une diminution importante du paramètre (a) jusqu'à $x=30\%$ en fonction de la teneur en potassium.
- le paramètre (c) enregistre une augmentation moyenne de 0.29% entre l'échantillon à $x=0\%$ et $x=16\%$ en fonction du taux de dopage xKBT, ensuite une décroissance rapide jusqu'à $x=30\%$, enfin une quasi-stabilisation entre $x=30\%$ et le KBT pur.

Tableau IV-7 Paramètres de maille du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld

xKBT (%)	Composition	Paramètres de maille			V ($\text{\AA}^3$)	Rwp (weighted profile)
		a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)		
0	R3c 100 %	5.4856	5.4856	13.5402	352.86	3.15 %
0.12	R3c 100 %	5.4963	5.4963	13.5718	355.08	5.73 %
0.16	R3c 73%	5.5023	5.5023	13.5830	356.090	3.10 %
	P4mm 27%	3.8911	3.8911	3.9298	59.50	
0.20	R3c 71.13%	5.5059	5.5059	13.5878	356.74	4.15 %
	P4mm 28.87%	3.8897	3.8897	3.9425	59.65	
0.30	P4mm 100%	3.9005	3.9005	3.9504	60.10	4.71 %
1	P4mm 100 %	3.9247	3.9247	3.9844	61.37	3,23 %

❖ Evolution du volume en fonction de la teneur en potassium

La figure IV.31 montre la variation du volume de la maille en fonction de xKBT. L'analyse de ces courbes montre une légère augmentation du volume de la phase rhomboédrique qui passe de $V=352.86 \text{ \AA}^3$ à $x=0.0$ jusqu'à $V= 356.74 \text{ \AA}^3$ à $x=0.20$.

Par ailleurs, on note une quasi-stabilité du volume de la phase tétragonale dans l'intervalle de $[x=0.16 (V= 59.50 \text{ \AA}^3).$ et $x=0.20 (V= 59.65 \text{ \AA}^3)]$, puis une légère augmentation du volume est constaté jusqu'à KBT pur ($V= 61.37 \text{ \AA}^3$).

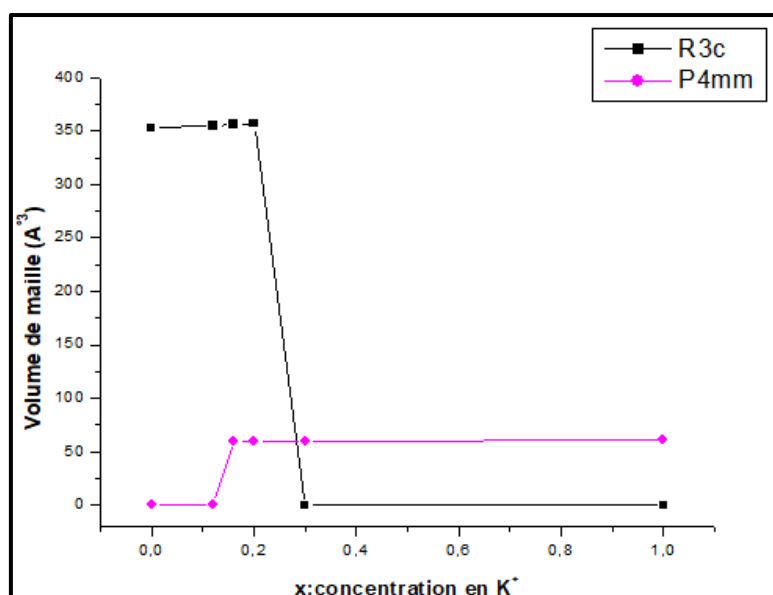


Figure IV-31 Variation du volume de la maille unitaire rhomboédrique et tétragonale en fonction de x (%) à température ambiante.

Par conséquent, nous pouvons conclure qu'à mesure que le taux de dopage au potassium augmente, la quadracité de la maille augmente à partir de $x=16\%$ jusqu'à $x=20\%$. Ainsi, lorsque le taux de dopage dépasse 20%, on observe uniquement la phase quadratique pure. Cela confirme que l'insertion du potassium a provoqué une transition dans la symétrie cristalline.

Un schéma récapitulatif de l'évolution de système est proposé pour décrire l'état structural des différentes solutions solides à température ambiante (figure IV.32).

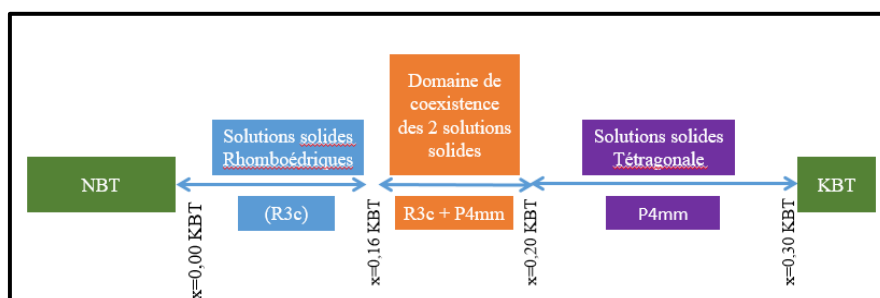


Figure IV-32 Domaines d'existence des solutions solides du système (1-x)NBT-xKBT

1.5. Analyse des poudres par diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman des échantillons de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ont été enregistrés à température ambiante, comme présenté sur la figure IV.33. la phase $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ présente des larges bandes qui peuvent être classées en trois gammes de fréquences: Dans les gammes de nombre d'ondes basses ($100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$), moyennes ($200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) et hautes ($450\text{--}900\text{ cm}^{-1}$). Ainsi, la bande située à basse fréquence est associée à la symétrie

A_1 qui est affectée à la vibration de la liaison Na–O [97], tandis que la bande large centrée vers 286 cm^{-1} est attribuée aux vibrations Ti–O.[96] Les modes qui apparaissent sous forme de chevauchement de deux bandes à haute fréquence sont essentiellement dus à la vibration de l'octaèdre TiO_6 .[97][163]

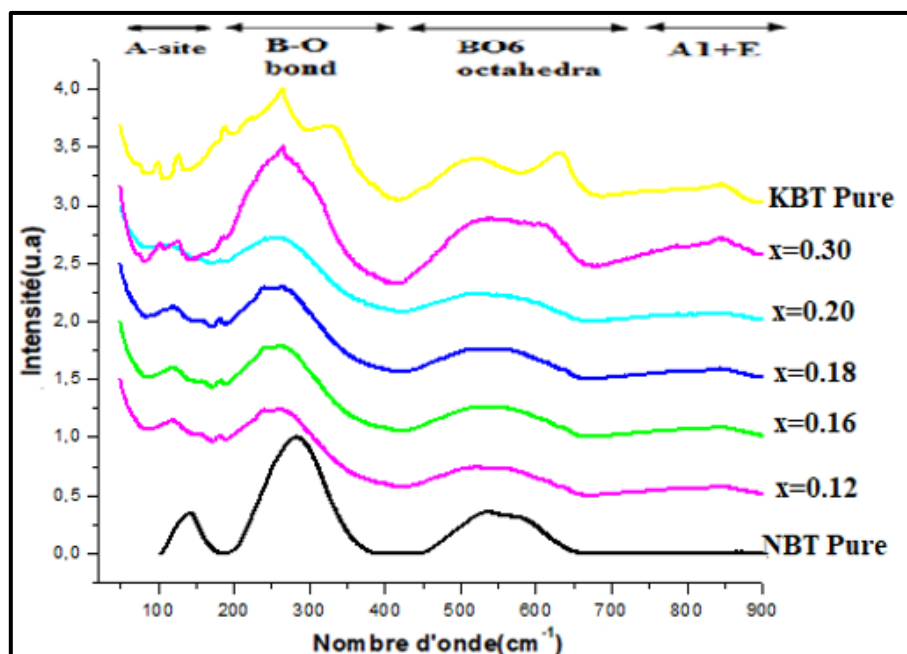


Figure IV-33 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ enregistrés à la température ambiante.

Les bandes Raman pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et le $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont également relativement larges (ce qui rend difficile la distinction entre les différents modes), ce qui est principalement dû au désordre du site A, mais résulte également du chevauchement des modes Raman.[164] À mesure que la concentration de K^+ augmente, les pics Raman se déplacent vers des nombres d'ondes plus élevés.

Comme les spectres Raman de NBT et de KBT sont sensiblement différents, des changements de la forme des pics ont été observés pour la bande centrée à 300 cm^{-1} par rapport au KBT pur avec l'apparition de pic supplémentaire comme un épaulement sur le côté droit (le mode à 329 cm^{-1}), ce qui signifie une transition vers la phase tétragonale.[165]. On observe également une évolution notable à partir de $x = 0,16$ dans les spectres Raman, ce qui signifie, selon Huidong et al. [166], à la transition de la phase rhomboédrique vers la phase tétragonale.

Tout changement dans la structure cristalline va entraîner une variation dans le comportement des phonons, l'intensité et la largeur des raies. Afin de mieux illustrer ces changements avec l'augmentation de x , les spectres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur et de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur sont déconvolués avec la fonction Gaussienne plus Lorentzienne en utilisant le logiciel Peakfit (figure IV.34). [139]

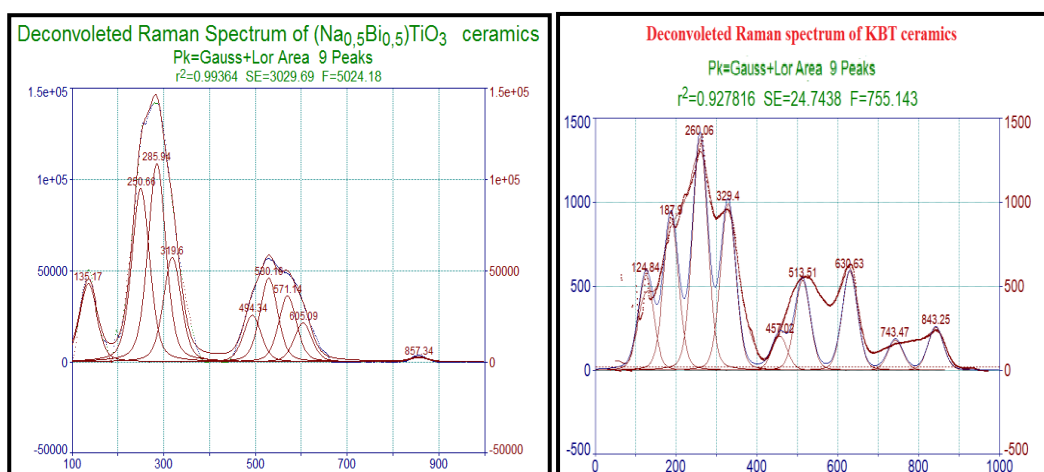


Figure IV-34 Déconvolution du spectre Raman des systèmes NBT et KBT

À des fréquences inférieures à 180 cm^{-1} , on voit que le pic centré à 137 cm^{-1} associé à la vibration de liaison (Na-O) s'élargie graduellement et subit un déplacement vers des basses fréquences. L'allure de ce pic commence de changer à partir de $x=0.12$ avec un mode supplémentaire qui apparaît à 190 cm^{-1} . Cette évolution peut être liée aux changements du contenu des phases rhomboédriques et tétraгонаles.

La présence de deux vibrations de liaisons différentes (Na-O et K-O) augmente le désordre dans cette zone ce qui entraîne un élargissement des bandes qui lui sont associées.[167][168] La région qui s'étend de 450 à 650 cm^{-1} présente un changement dans la forme des bandes en fonction de la composition en x , et cette bande montre également un élargissement causé par l'augmentation du désordre cationique pour toutes les solutions solides.

En effet, la solution solide de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ présente une séquence de transition structurale entre les phases rhomboédrique et tétraгонаle pour les échantillons à $x=0.16$ et $x=0.30$.

1.6. Contrôle de la morphologie par MEB

1.6.1. La mise en forme des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Les pastilles de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenues sont frittées sous air selon le cycle de frittage de la figure IV.35. Ce cycle commence par une montée en température jusqu'à 600°C à la vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, puis il est suivi d'un palier d'une heure permettant d'éliminer complètement l'APV.

Une autre montée en température est effectuée à la même vitesse jusqu'à la température de frittage de 1100°C , maintenue pendant quatre heures.

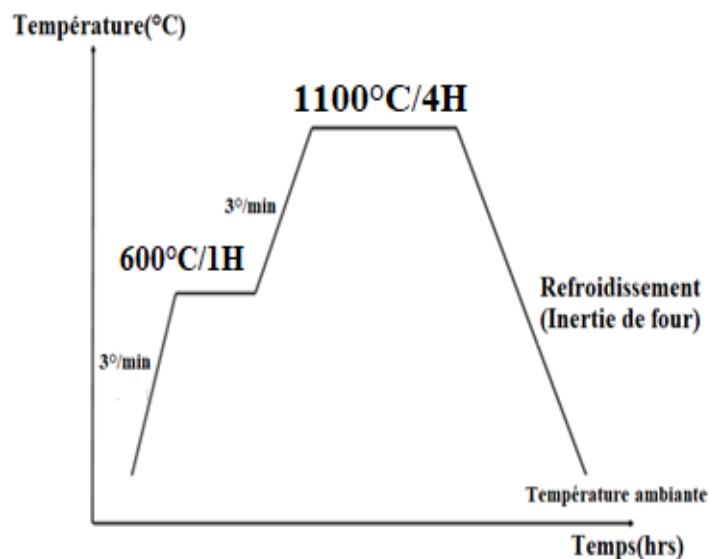


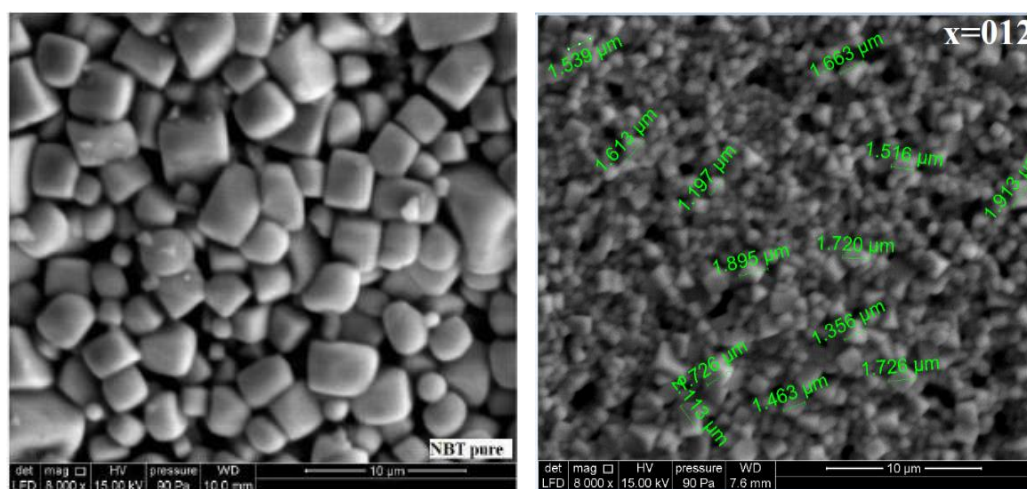
Figure IV-35 Cycle thermique de frittage du système (1-x)NBT-xKBT

1.6.2. Micrographies MEB

Les clichés du MEB pour chaque céramique de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ frittées à 1100°C pendant 4 heures sont présentés sur la figure IV.36'.

Les images MEB obtenues montrent que les grains formés sont de taille moyenne relativement homogène, assez régulières et présentent une forme quasi-quadratique pour l'ensemble des échantillons.

Cependant, le dopage du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec du potassium affecte la taille moyenne des grains. De plus, on peut observer des changements morphologiques notables entre le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur et les différentes compositions de la solution solide.



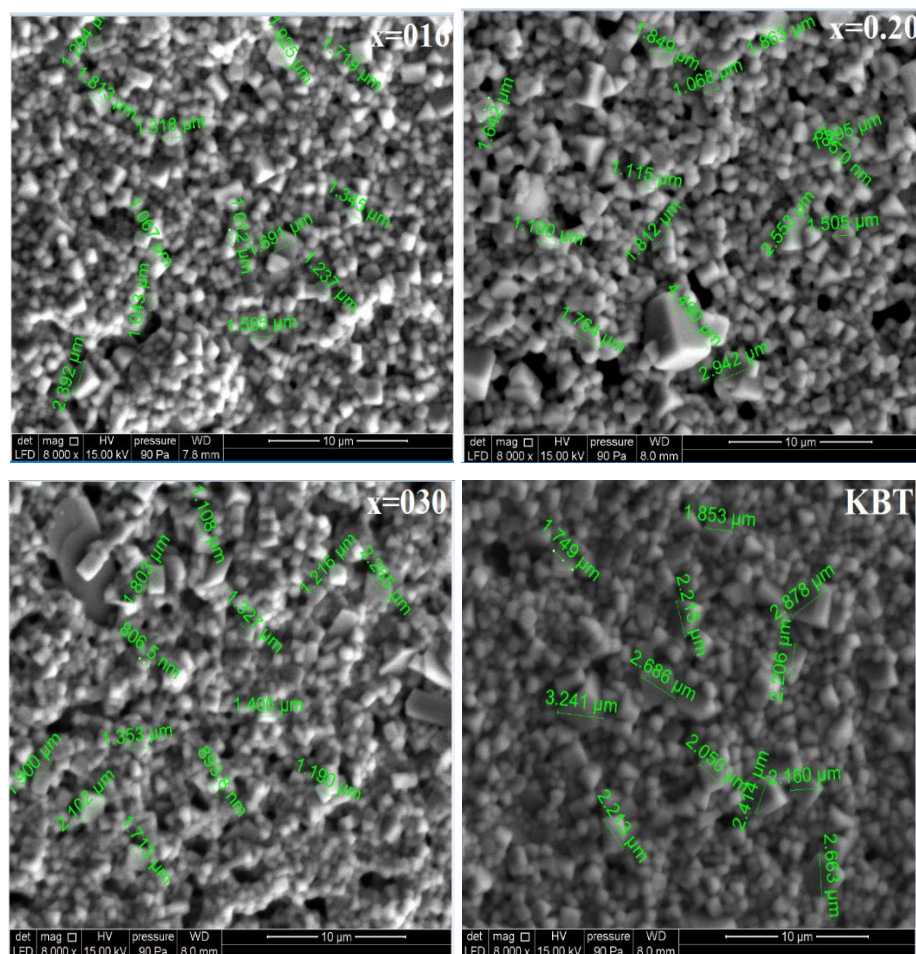


Figure IV-36 Clichés de MEB pour les céramiques du système (1-x)NBT-xKBT

La taille moyenne des grains varie avec le taux en potassium. En effet, la taille moyenne des grains des poudres NBT est de l'ordre de 5.83µm (Tableau IV.8), qui décroît et atteint une taille moyenne d'environ 1.52µm quand le taux du potassium augmente à 20%.

Tableau IV-8 Taille moyenne des grains de la solution solide du système (1-x)NBT-xKBT

xKBT	Taille des grains (µm)
x=0.00	5.83
x=0.12	1.61
x=0.16	1.57
x=0.20	1.52
x=0.30	1.92
x=1	2.35

Nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne des grains des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ frittés 1100°C en fonction du taux en potassium (figure IV.37).

L'analyse de la courbe montre une diminution de la taille moyenne jusqu'à $x=20\%$ suivie d'une augmentation à partir de $x=30\%$. D'autre part, il semble qu'il existe un seuil de potassium autour de $x=0,20$, au-delà duquel l'augmentation de la taille des grains devient importante, ceci peut être expliqué par le passage d'une région biphasé à une symétrie tétragonale qui se stabilise pour $x=0.30$. Cette analyse qualitative confirme les résultats obtenus en DRX présentés précédemment.

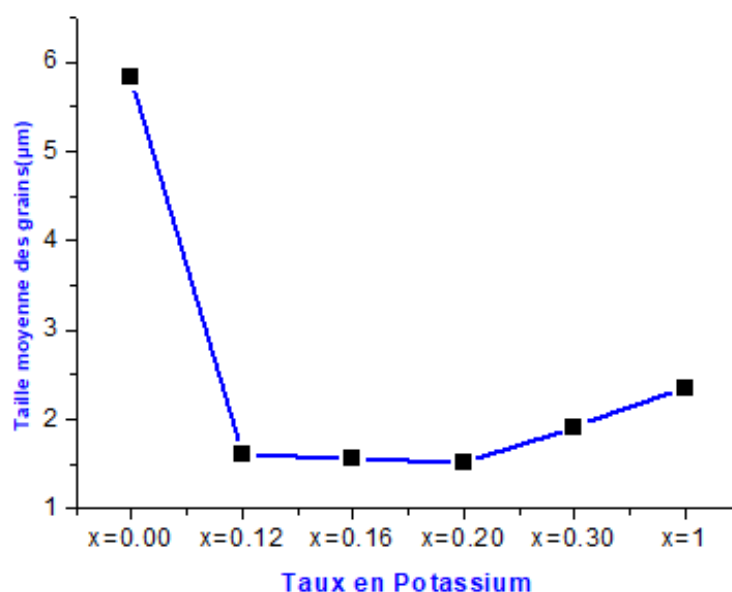


Figure IV-37 Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C (4hrs) de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1.7. Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1.7.1. Évolution de la permittivité relative en fonction de la température

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur des pastilles de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec ($x = 0.00, 0.12, 0.16, 0.20$ et 0.30) d'un diamètre de 12 mm et d'une épaisseur d'environ 1 mm, frittées à 1100°C pendant 4 heures.

Ces pastilles ont été polies avec un papier abrasif très fin, puis métallisées par une fine couche conductrice de laque d'argent. Ces mesures ont été effectuées dans un four de type Nobertherm avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et pour différentes fréquences (1KHz -1MHz), à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A. L'ensemble est piloté par un ordinateur.

La figure IV.38 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la température, comprise entre l'ambiante et 600°C.

Pour $x=0,0$, l'évolution thermique de la permittivité diélectrique a mis en évidence la présence de deux anomalies diélectriques. Cela nous amène à considérer que ce matériau contient trois phases distinctes qui transitent à des températures nettement différentes.

- La première anomalie observée vers 220°C pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ se déplace vers les basses températures avec l'augmentation des taux de potassium.
- La deuxième anomalie traduite par un maximum diffus de la permittivité est observée vers la température de $T_m=345^\circ\text{C}$ (5KHz), et se déplace à haute température lorsque le taux de potassium augmente.
- Une troisième anomalie est constatée dans les cinq composés de ($x=0.12, 0.16, 0.20$ et 0.30) aux alentours de 230°C. Dorcet et al. [169] ont clarifié l'origine de cette anomalie en utilisant une étude TEM in situ dépendant de la température. Ainsi, au cours de cette étude des feuilles orthorhombiques (Pnma) apparaissent dans la phase rhomboédrique (R3c).
- Lorsque la fréquence augmente dans l'intervalle (1kHz-100kHz) (voir NBT pur), le maximum de la permittivité diélectrique diminue puis, au voisinage des hautes fréquences (500KHz-1MHz), ce maximum (ϵ_{rmax}) croît fortement. Ce comportement est aussi observé pour tous les échantillons de $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$. Ainsi, à des fréquences élevées, on observe un processus de polarisation complètement différent par rapport à ce que l'on trouve dans les basses fréquences.
- La transition de phase ferroélectrique-paraelectrique s'étend sur une large région de température (transition de phase diffuse).[170] Ce qui suggère, un comportement dépendant de la fréquence. Ce comportement dispersif est du même type que celui observé dans les composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$.

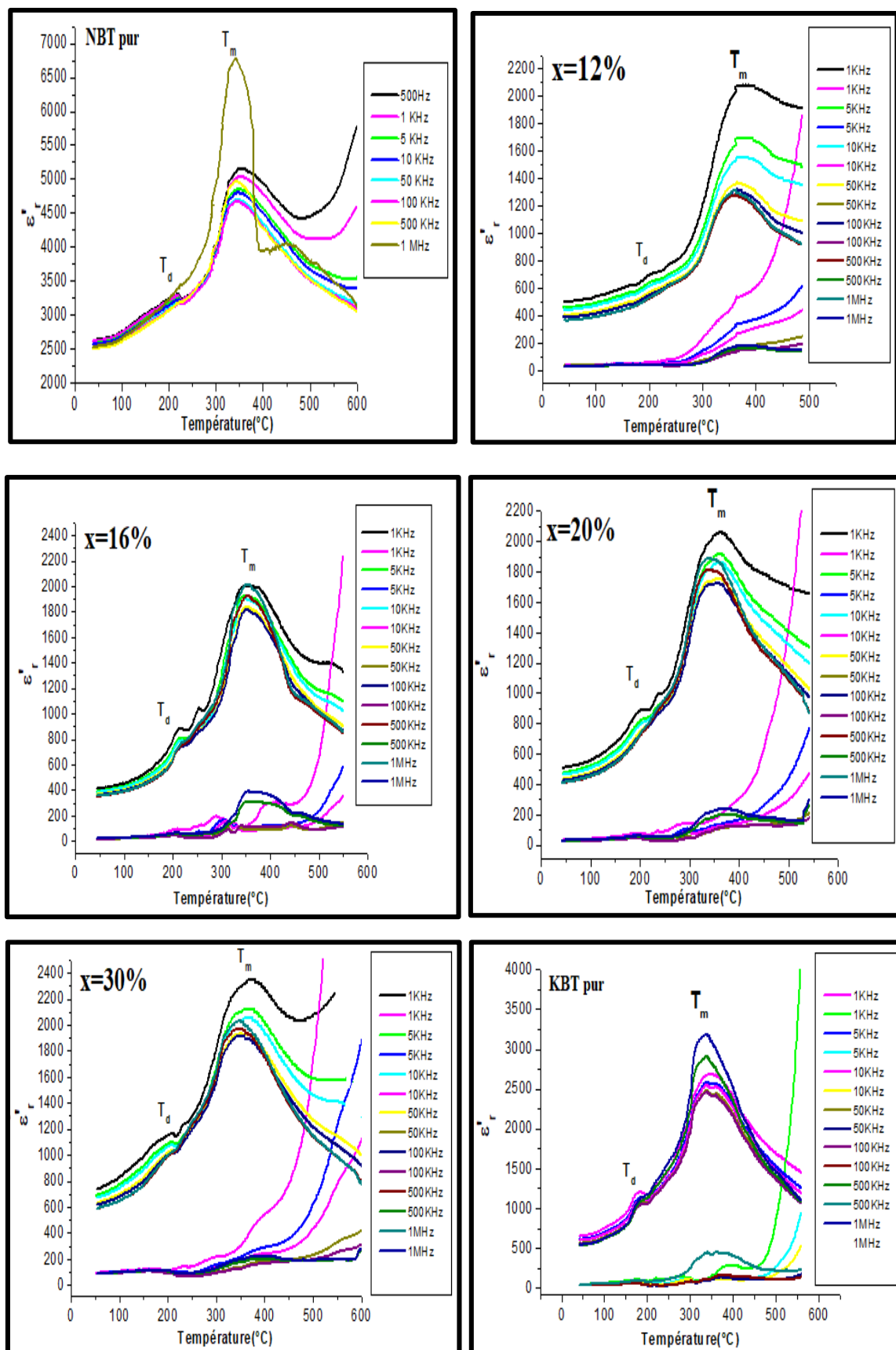


Figure IV-38 Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons de $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ à différentes fréquences.

Les courbes ci-dessus montrent aussi que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure, quelle que soit le taux de xKBT. Ainsi, l'apparition des deux premières anomalies diélectriques est attribuée aux transitions des phases électriques: La première à basse température, elle correspond à la transition de phase ferroélectrique-anti ferroélectrique (correspond à la température de dépolarisation (T_d))[163].

Ainsi, le comportement antiferroélectrique du NBT dans cette gamme de température (200°C-300°C) peut s'expliquer par la réorientation du vecteur polaire en raison de l'apparition d'une nouvelle phase orthorhombique. [169][171]

La seconde transition de phase est antiferroélectrique-paraélectrique où la permittivité (ϵ_{rmax}) atteint le maximum.[172] La température associée à cette anomalie (T_m) varie entre 345°C (NBT pur, 5KHz) et 354°C ($x=20\%$, 5KHz) dépendamment du taux de dopage en potassium. Cela montre que le potassium affecte la température de transition T_m .

Ainsi, ce décalage peut être attribué au changement de phase précédemment observé par le DRX. Les pertes diélectriques sont faibles entre la température ambiante et 300°C. A haute température, on remarque une augmentation rapide des pertes diélectriques, ce qui peut être due à l'augmentation de la conductivité électrique.

La figure IV.39 montre la variation de T_m-T_d en fonction du taux de dopage en potassium pour tous les échantillons de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec ($x = 0.00, 0.12, 0.16, 0.20$ et 0.30) à 5KHz. L'analyse de ces courbes montre que la valeur de T_m-T_d croît de 125°C pour le NBT pur à 162 pour $x=0.12$ et ce, pour une fréquence de 5kHz, puis elle devient pratiquement quasi-stable pour les différents échantillons. En effet, l'augmentation du taux de dopage entraîne l'élargissement de la phase anti-ferroélectrique.

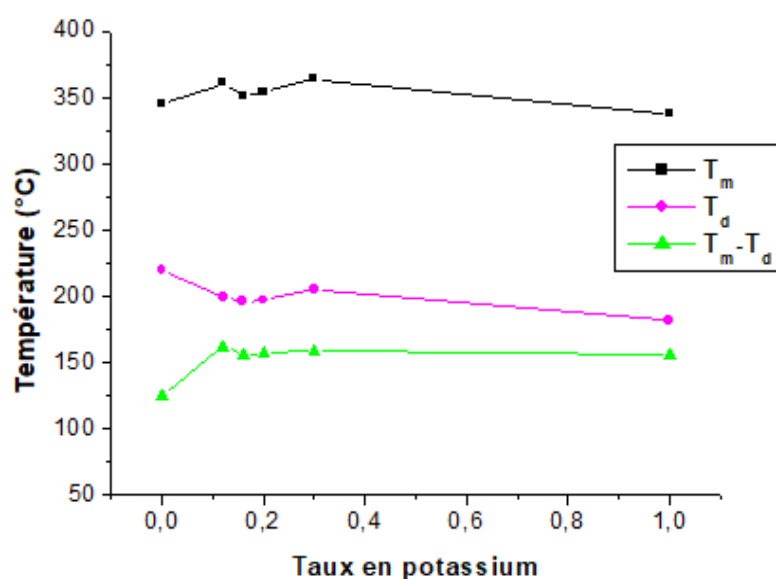


Figure IV-39 Variation de T_m-T_d en fonction du taux de dopage en xKBT

Le tableau IV.9 présente les valeurs de la constante diélectrique à T_m en fonction de l'augmentation du taux de dopage en potassium; le maximum de la constante diélectrique passe de ($\epsilon_{rmax}=4321$) pour le $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ pur à ($\epsilon_{rmax}=1913$) pour $x=0,12$ pour une fréquence de 5kHz, puis une augmentation de ϵ_{rmax} pour l'échantillons de $x=0,20$ ($\epsilon_{rmax}=2824$), ensuite le KBT pur atteint une valeur de l'ordre de 2937.

En outre, on peut déduire que l'échantillon dopé avec 20% de potassium affiche la meilleure valeur de la constante diélectrique ($\epsilon_{rmax}=2824$) par rapport aux autres échantillons de la zone MPB. Cette évolution peut s'expliquer par l'influence de la taille des grains sur les propriétés diélectriques, en particulier dans la zone du MPB.

Tableau IV-9 Variation du maximum de la constante diélectrique ϵ_{rmax} , de la température maximale T_m et des pertes diélectriques $\tan\delta$ du système $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-x(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ à 5KHZ

xKBT	$\tan \delta$ à T°/amb	$T_d(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	ϵ_r à T_m
x=0.00	0.015	220	245	4321
x=0.12	0.023	199	361	1913
x=0.16	0.014	196	351	2172
x=0.20	0.019	197	354	2824
x=0.30	0.024	205	364	2107
x=1	0.021	182	338	2937

1.7.2. Caractère diffus

La figure IV.40 présente l'évolution de $(\epsilon_{rmax}/\epsilon_r)$ en fonction de $(T-T_{max})^\gamma$ à 100kHz. Elle regroupe les résultats de mesures pour les échantillons de $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ pur et dopés en potassium ($x=0,12, 0,16, 0,20$ et $0,30$). Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite, ce qui montre que ces composés suivent bien cette loi de puissance modifiée, dont l'approche théorique permet de déterminer le coefficient γ qui caractérise la diffusivité de la transition de phase (ferro-paraélectrique) dans les matériaux ferroélectriques.

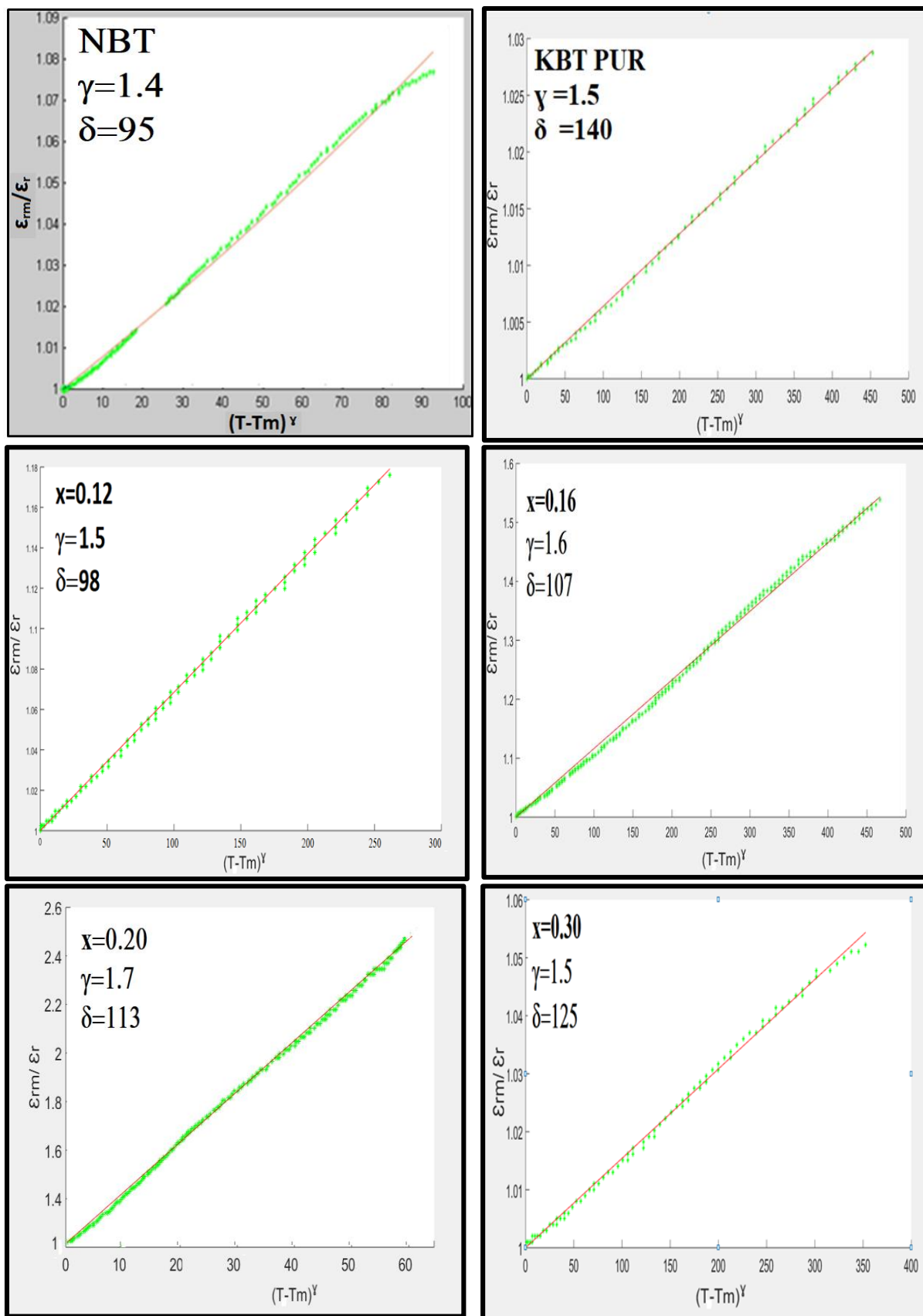


Figure IV-40 Modélisation du comportement diffus des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Les valeurs de γ et de δ sont égales à (1.4 et 95, 1.5 et 98, 1.6 et 107, 1.7 et 113, 1.5 et 125, 1.5 et 140) pour les compositions (1-x)NBT-xKBT avec ($x = 0.00, 0.12, 0.16, 0.20$ et 0.30) respectivement. Ainsi, les différentes solutions solides étudiées présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur. Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans le site A de la structure pérovskite, qui induit un déséquilibre de charge au niveau de ce site ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{K}^+$), par conséquent, le trouble cationique dans le site A peut-être une raison du caractère dispersif, qui peut engendrer un comportement de relaxation.[175] Ces résultats appuient ceux des mesures diélectriques déjà reportés dans la littérature. [173][174]

1.7.3. Etude des propriétés électriques (mesures d'impédance)

Une étude de la spectroscopie d'impédance complexe (Z^*) correspondant aux différents effets comme l'effet de grains, de joint de grain et de la contribution d'électrode a été réalisée à l'aide du diagramme Cole-Cole.[107][176]

La figure IV.41 présente la variation de la partie imaginaire ($\text{Im}Z''$) de l'impédance en fonction de la partie réelle ($\text{Re}Z'$) pour différentes températures (allant de 300°C à 600°C) et ce, pour tous les composés synthétisés.

Les courbes du diagramme Cole-Cole montrent des arcs ou des demi-cercles pour tous les échantillons. Ainsi, on peut aussi constater que le centre des demi-cercles est en dessous de l'axe réel, ce qui indique l'existence de temps de relaxation et un comportement de relaxation de type non-Debye. [153] [177]

Le rayon des arcs semi-circulaires diminue à mesure que la température augmente, ce qui implique que la résistance R diminue et donc la conductivité augmente avec la température. Pour M. Benyoussef et al.[171], ce résultat confirme le comportement NTCR (Negative Temperature Coefficient of Resistivity) des matériaux et reflète la nature semi-conductrice des céramiques. D'autre part, le rétrécissement asymétrique des demi-cercles en fonction de la température suggère une distribution non homogène du temps de relaxation ($\tau = 1/\omega$).[135] [176]

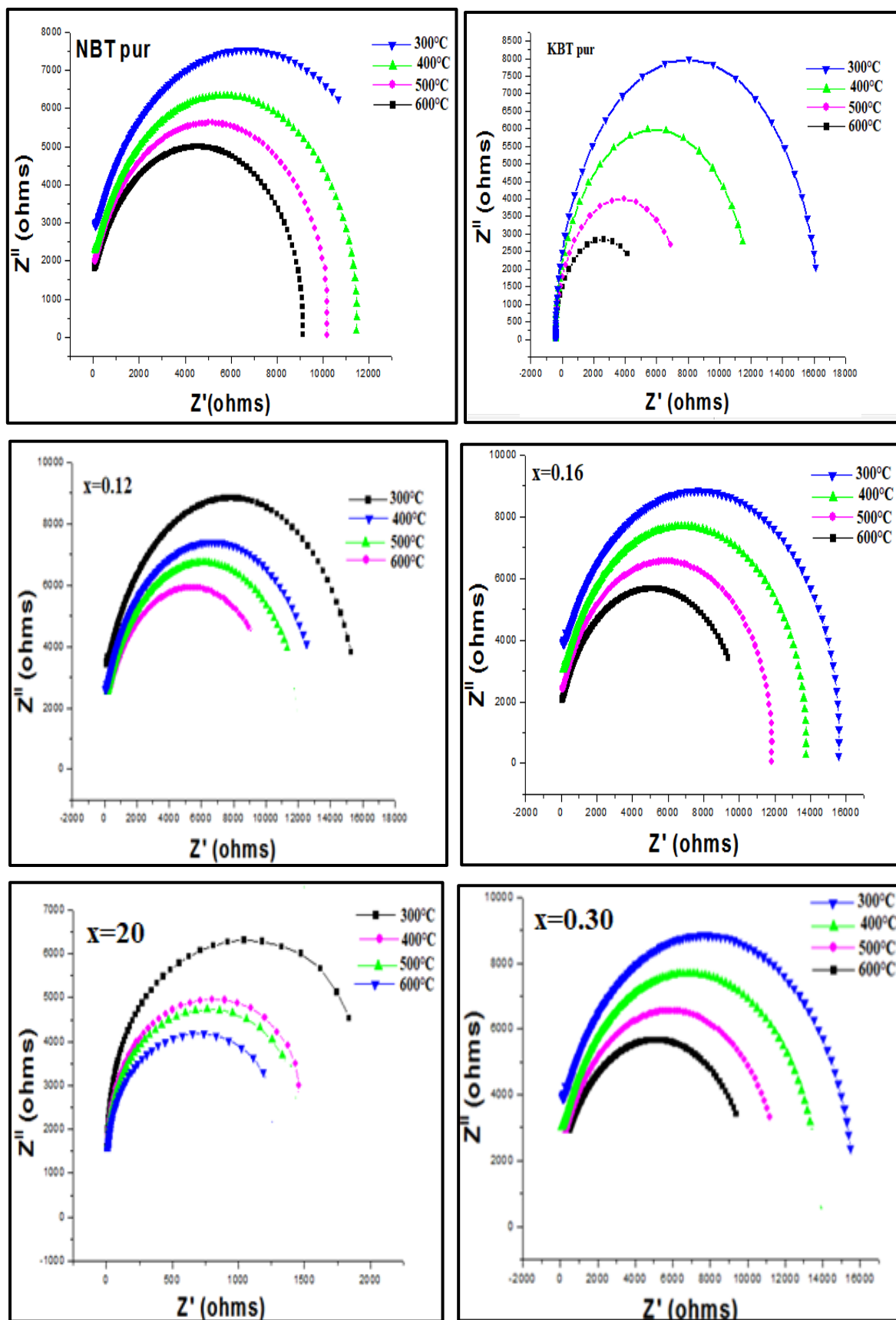


Figure IV-41 Courbes de la partie réelle de l'impédance (Z') du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ en fonction sa partie imaginaire

Le tableau IV.10 regroupe les valeurs des paramètres ajustés (R_b , R_{gb} , C_b et C_{gb}) pour tous les échantillons à 400°C, via un circuit équivalent contenant une résistance et une capacité en parallèle.

Une analyse du tableau révèle une diminution de R_g et une augmentation de C_g du système (1-x)NBT-xKBT en fonction du taux de dopage par le potassium. On observe aussi que la résistance aux joints de grains augmente en fonction du taux de dopage (K^+).

Cela peut être expliqué par la diminution de la taille des grains causée par l'introduction de potassium qui entraîne une augmentation de la quantité de joints de grains. Ce même comportement a été signalé par Christie et al.[178] et Badwal et al.[179] pour les pérovskites dopées aux terres rares.

Tableau IV-10 Valeurs pour la résistance du grain (R_g), la résistance du joint grain (R_{gb}), la capacité du grain (C_g) et la capacité du joint grain (C_{gb}) du système (1-x)NBT-xKBT

Température °C	R_g (KΩ)	R_{gb} (KΩ)	C_g (pF)	C_{gb} (pF)
NBT	10.45	1.23	0.78	0.21
x=0.12	9.78	1.89	0.87	0.11
x=0.16	7.59.	2.74	0.92	0.48
x=0.20	7.90	3.24	1.16	0.52
x=0.30	7.47	5.38	1.78	0.67
KBT	6.13	2.11	1.98	0.81

PARTIE C. Élaboration et caractérisation physico-chimique du composé (1-x-y)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃-y(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃

1. Synthèse de la solution solide (1-x-y)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃-y(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ par la voie solide

1.1. Le choix du système ternaires

Depuis Jaffe et al [180] ont trouvé que les céramiques Pb (Zr_x, Ti_{1-x}) nommées PZT avaient un potentiel élevé en tant que transducteurs électromécaniques à proximité de la zone de transformation morphotrope MPB, de nombreux travaux s'intéressent dès lors au système binaire (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ et ternaire associé (1-x-y)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃-y(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃, la suite de cette étude se focalise donc sur ce dernier.

En se centrant sur les travaux récents de Chen et al [181] qui ont défini les limites approximatives de la zone de transformation morphotropique MPB entre 0,94NBT-0,06BT , 0,84NBT-0,16KBT et 0,93NBT-0,07BT et 0,80NBT-0,20KBT; notre choix s'est donc porté sur les couples suivants ($x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.08$ et $y=0.30$). Ainsi, la présence de deux phases différentes (Rh+T) peuvent conduire une réorientation optimale de la polarisation.[182]

Plusieurs synthèses du système ternaire, localisées sur ces deux frontières ont été réalisées.[181][183] En effet, l'existence d'une zone de transformation morphotropique du MPB améliore les propriétés diélectriques et piézoélectriques. La figure IV.42 propose une représentation schématique du système ternaire et récapitule les constats précédents.

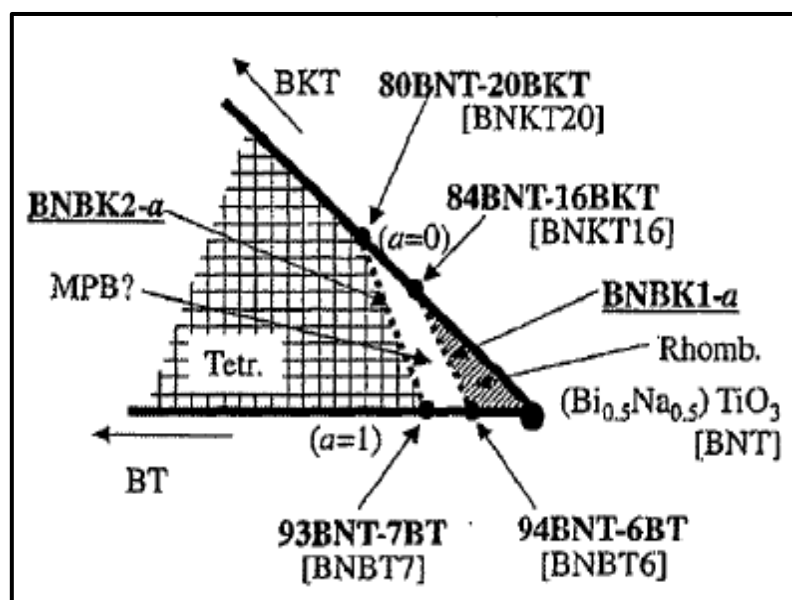
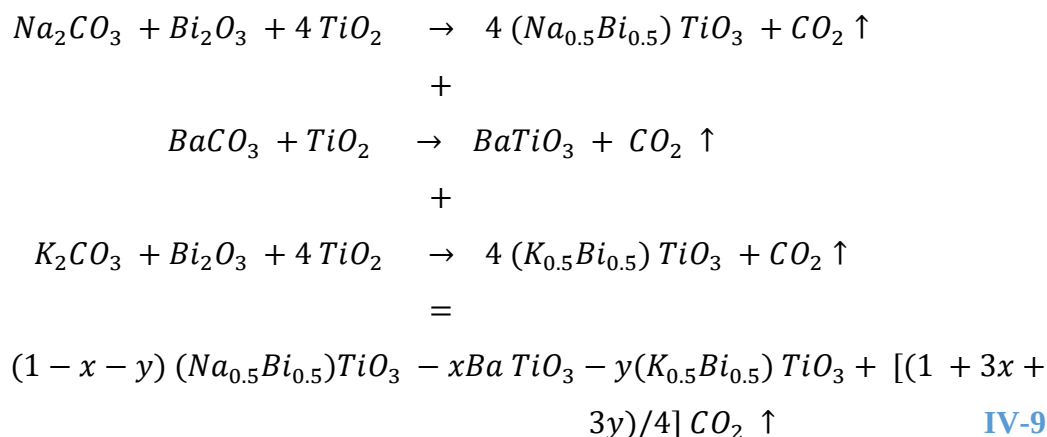


Figure IV-42 Estimation de la zone de transformation morphotropique dans le système ternaire $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [181]

Dans cette partie en cours, notre objectif est d'explorer les frontières du système MPB dans le système ternaire $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{BKT}$.

1.2. Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Les échantillons de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide à partir d'un mélange d'oxydes Bi_2O_3 , TiO_2 , et des carbonates Na_2CO_3 , BaCO_3 et K_2CO_3 , selon le même mode opératoire détailler dans le chapitre II. L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans ce travail est la suivante :



Les différentes étapes du procédé d'élaboration des poudres sont présentées brièvement dans la figure IV.43.

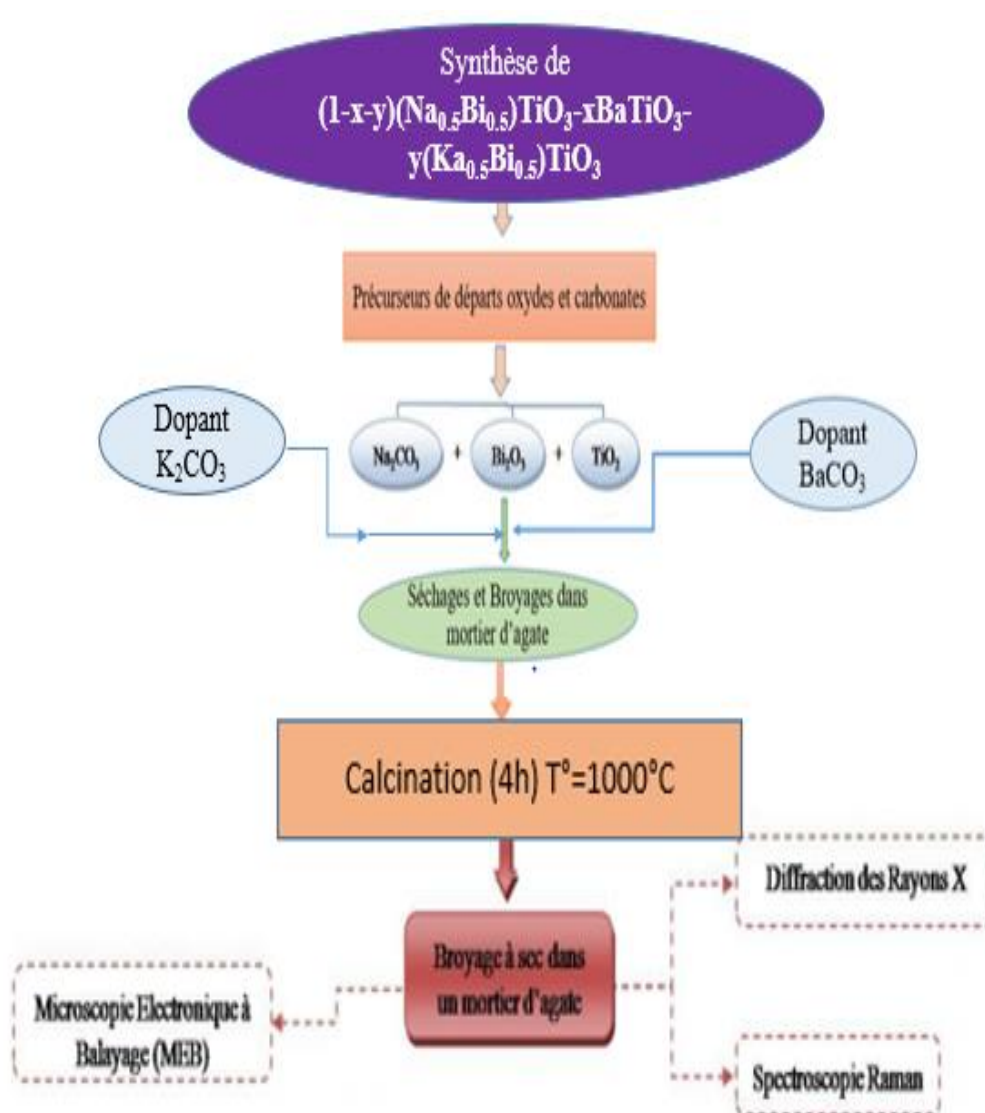


Figure IV-43 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres $(1-x-y)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3-y(Ka_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ par la méthode solide classique.

Cette technique se fait en deux étapes principales :

Le mélange des éléments réactifs, dont le protocole et le principe utilisé ont été décrits au chapitre II (§2.2). Les caractéristiques des précurseurs commerciaux sont rassemblées dans le tableau IV.11. La poudre obtenue subit ensuite un traitement thermique de calcination. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans le cycle de la figure IV.44.

Tableau IV-11 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité g·cm ⁻³
Na ₂ CO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi ₂ O ₃	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO ₂	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
K ₂ CO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	891	2,428
BaCO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1300	4,43

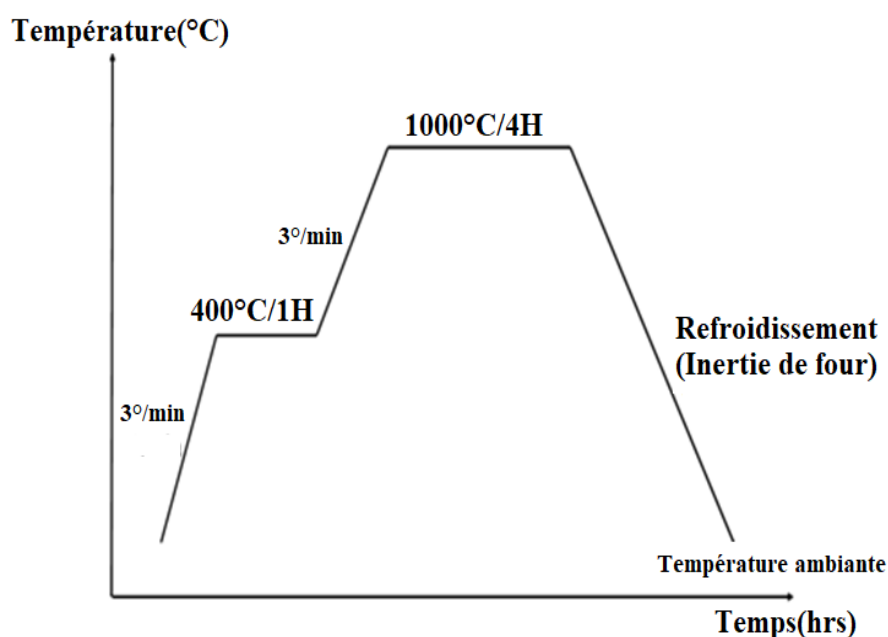


Figure IV-44 Cycle thermique de la calcination de la solution solide (1-x-y)NBT-xBT-yKBT

À l'issue de la calcination, le matériau obtenu est broyé manuellement à sec dans un mortier en agate afin d'homogénéiser les poudres.

1.3. Analyses par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide du logiciel X'pert HighScore [161] pour identifier les phases présentes dans l'échantillon à l'aide de la base de données cristallographiques ICDD.

Les diagrammes de diffraction des poudres $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec les couples de $(x=0.03 \text{ et } y=0.12, x=0.05 \text{ et } y=0.16, x=0.06 \text{ et } y=0.18, x=0.07 \text{ et } y=0.20, x=0.08 \text{ et } y=0.30)$ obtenus par la méthode de la voie solide après calcination à 1000°C pendant quatre heures, enregistrés et reportés dans la figure IV.45 (a), révèlent que tous les échantillons ont une structure de type pérovskite sans phase secondaire détectable, à l'exception du couple $(x=0,10 \text{ et } y=0,30)$ où la raie 110 présente un dédoublement de pic qui peut être une indication de la présence d'un pic secondaire (figure IV.45(b)). Or, ce couple $(x=0,10 \text{ et } y=0,30)$ est indexé en tant que phase quadratique selon la littérature [162][184].

Cette évolution marque la transition structurale entre la symétrie rhomboédrique et la symétrie quadratique. On peut donc conclure que la température de calcination de 1000°C est suffisante pour la cristallisation complète de nos matériaux.

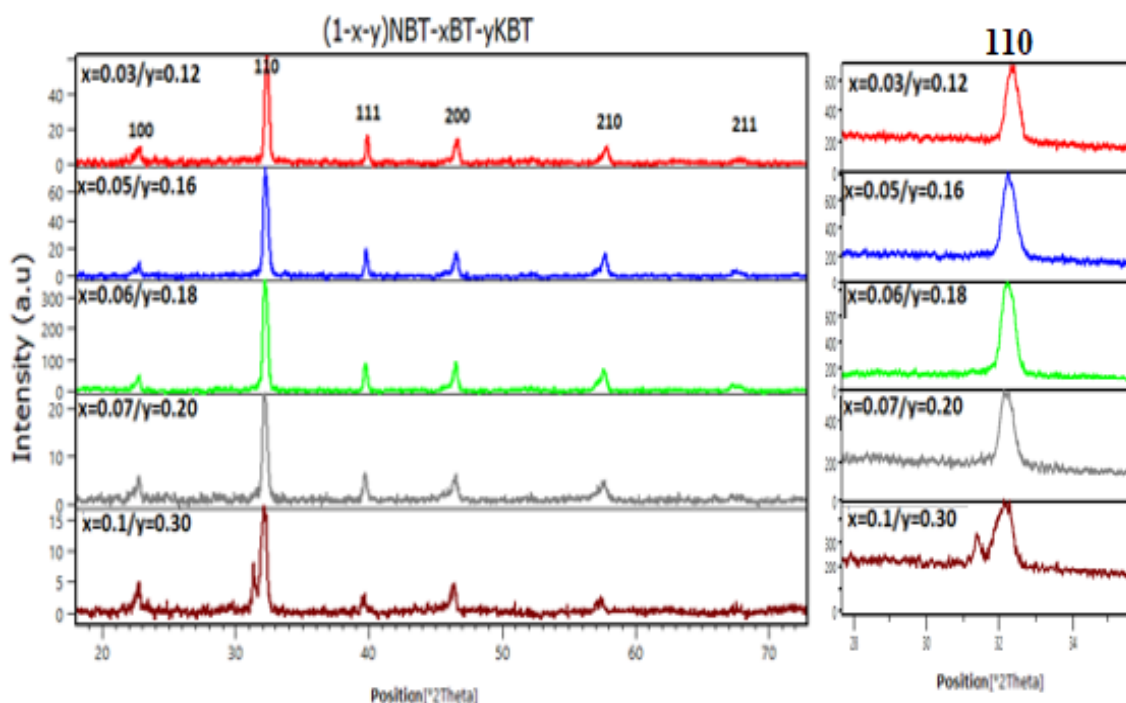


Figure IV-45 (a) Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres synthétisées par voie solide de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ calcinés à 1000°C (b) Évolution de la position de la raie (110)

Afin de mettre en évidence les transitions structurales pour les composés de $(1-x-y)$ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ - $y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, des affinements du diffractogramme par la méthode Rietveld ont été entrepris.

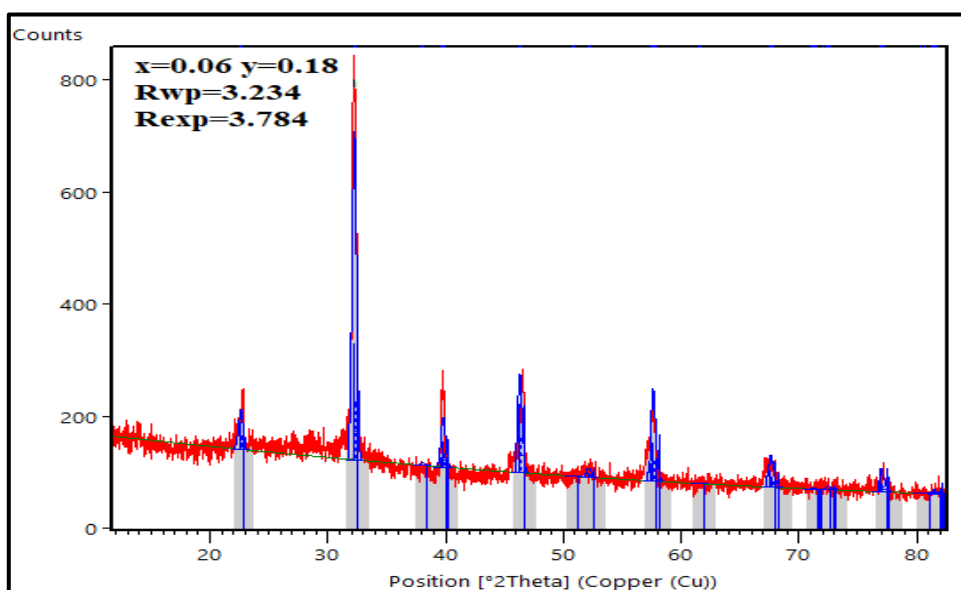
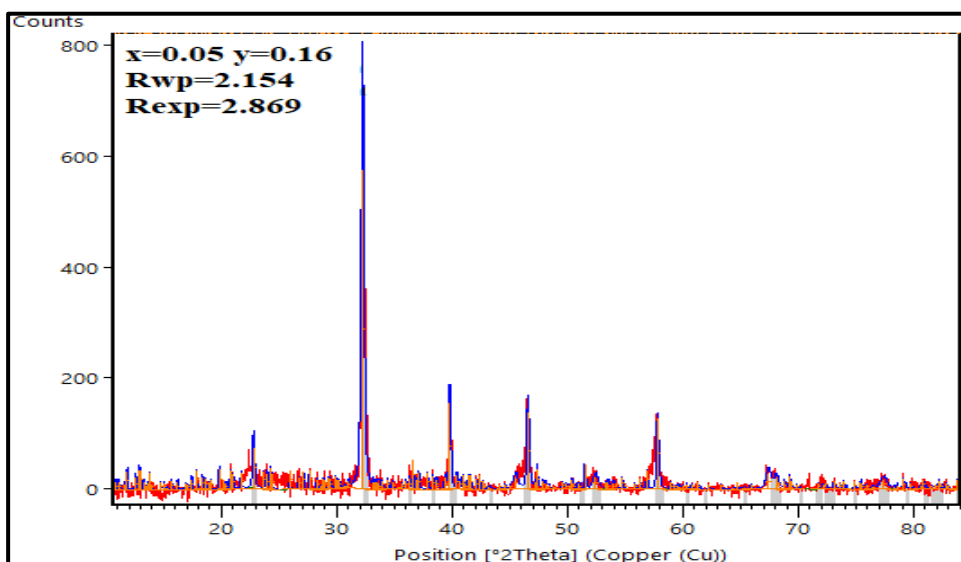
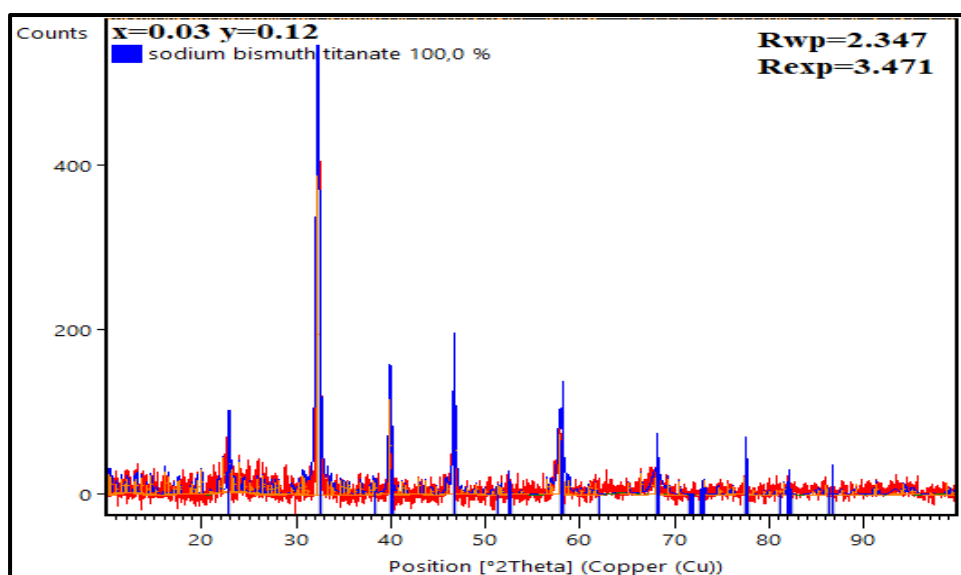
Les groupes d'espace relatifs aux différentes phases de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 et $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont utilisés comme une base de départ pour tous les affinements, ce qui a permis un ajustement global satisfaisant du profil des diffractogrammes. La figure IV.46 présente les diffractogrammes du rayon X simulés par le logiciel d'affinement de Rietveld (X'pert High Score Plus Plus de PANalytical) [161].

L'affinement est appliqué sur la plage d'angle de diffraction ($15-80^\circ/2\theta$) en mode semi-automatique. La fonction de profil utilisée est « pseudo voigt ». Les paramètres affinés au départ sont : le bruit de fond, les coefficients des phases et les paramètres de maille. Une deuxième séquence d'affinement était nécessaire en tenant en compte d'autres paramètres : le paramètre de Cagliotti (W), le 1^{er} paramètre de forme de pics et les orientations préférentielles pour quelques phases de l'échantillon.

Les résultats obtenus montrent une bonne superposition entre le diffractogramme observé ou théorique (en rouge) et celui calculé ou expérimental (en bleu). R_{wp} et R_{exp} représentent les paramètres d'accord.

D'après l'affinement Rietveld, le composé de $(x=0.03$ et $y=0.12)$ adopte une symétrie rhomboédrique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a=5,51 \text{ \AA}$, $b=5,51 \text{ \AA}$, $c=13,56 \text{ \AA}$, $V=356,714 \text{ \AA}^3$ et d'une densité théorique égale à $5,917 \text{ g/cm}^3$. Pour les composés de $(x=0,05$ et $y=0,16$, $x=0,06$ et $y=0,18$, $x=0,07$ et $y=0,20)$, nous constatons la coexistence des deux phases rhomboédrique et tétragonale dans cette région qualifiée de zone MPB.

En outre, la proportion des deux phases varie en fonction de la teneur en baryum et en potassium. L'augmentation en teneur du baryum et de potassium pour le composé $(x=0.10$ et $y=0.30)$ entraîne une transition vers la phase quadratique confirmée par Rietveld. Les résultats des différents tests sont rassemblés dans le Tableau IV-12.



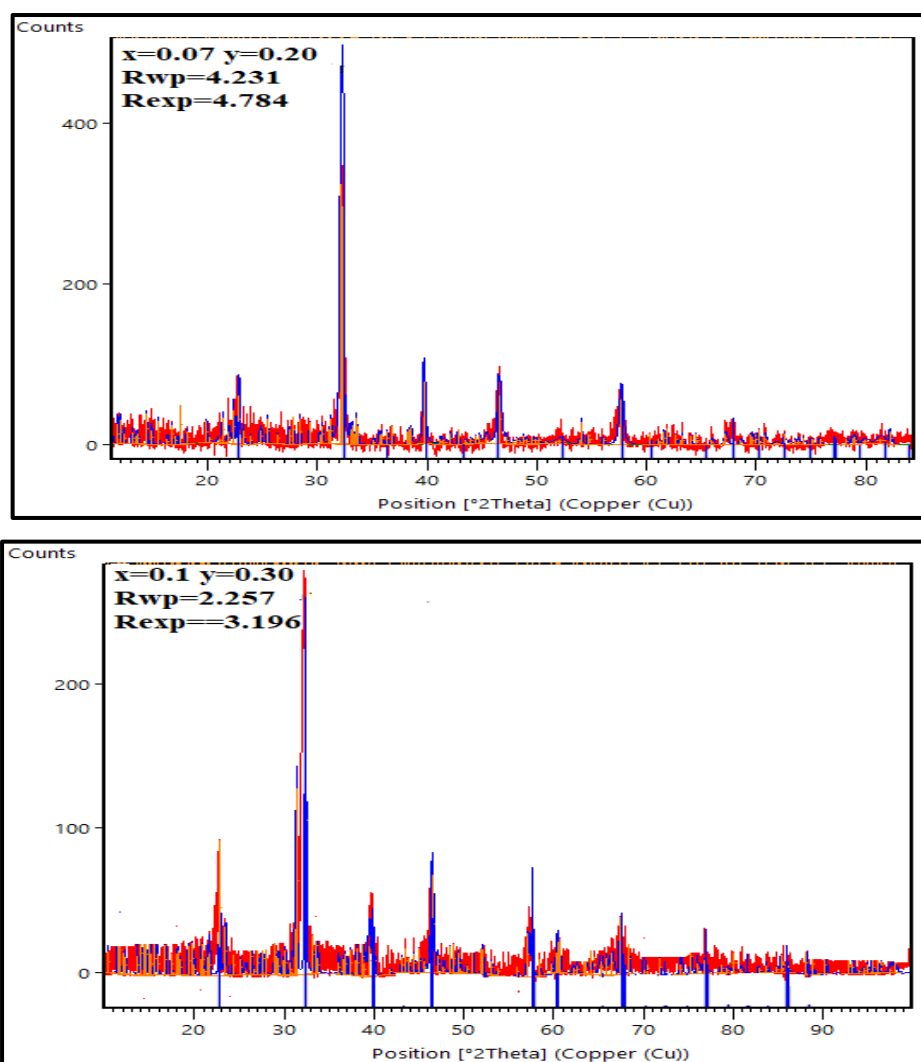


Figure IV-46 Affinement Rietveld. pour les composés de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie solide

Tableau IV-12 Paramètres de maille du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld

Composi- tion	Rwp (%)	Groupe de symé- trie	Phase (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)
x= 0.03 y=0.12	2.347	R 3 c	100	5.5115	5.5115	13,56	159.24
x= 0.05 y=0.16	2.154	R 3 c P4bm	59.28 41.72	5.4960 5.487	5.4960 5.487	13.502 3.896	167.52
x= 0.06 y=0.18	3.234	R 3 c P 4bm	54.325 45.675	5.5080 5.4975	5.5080 5.4975	13.516 3.9001	168.94
x= 0.07 y=0.20	4.231	R 3 c P 4bm	50.087 49.913	5.5130 5.5149	5.5130 5.5149	13.516 3.9001	174.32
x= 0.10 y=0.30	2.257	P4bm	100	5,532	5,532	3.962	180.46

À partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases tétragonale et rhomboédrique coexistent. Cette région est détectée pour les compositions comprises entre ($x=0,05$ et $y=0,16$, $x=0,06$ et $y=0,18$, $x=0,07$ et $y=0,20$). De plus, la localisation de la zone de transformation morphotropique MPB du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ corrobore les travaux de Wei et al et d'autre part qu'elle est plus étendue que ce que prévoient Li et al [185].

1.4. Analyse des poudres par diffusion Raman

La Figure IV.47 illustre les spectres Raman de nos compositions : $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, mesurés dans la plage des longueurs d'onde de $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ à température ambiante.

Les bandes de vibration Raman des matériaux à base de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ peuvent être divisés en trois régions principale: (1) une plage de nombres d'onde inférieure à 200 cm^{-1} associée aux vibrations du site A [186], impliquant des cations Na^+ , Bi^{3+} , Ba^{2+} et K^+ dans les céramiques du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$; (2) une plage de nombres d'onde moyenne de $200\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations Ti-O [186]; (3) la haute fréquence supérieure à 450 cm^{-1} associée aux vibrations de l'octaèdre TiO_6 [187].

La figure montre aussi que les bandes Raman sont relativement larges (ce qui rend difficile la distinction entre les différents modes de vibration), ce qui est principalement dû au désordre du site A et découle également du chevauchement des modes Raman.[116]

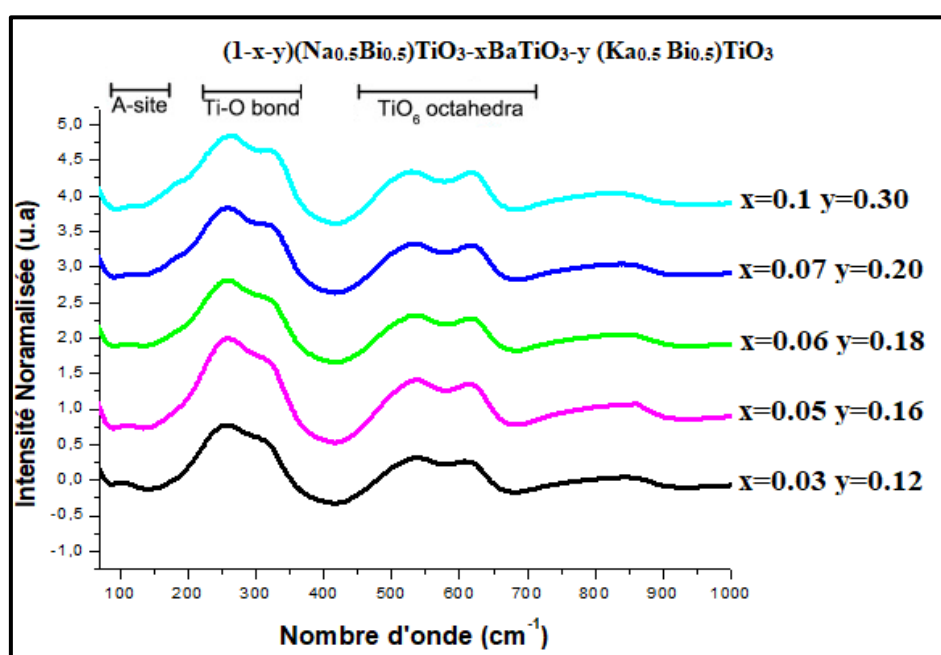
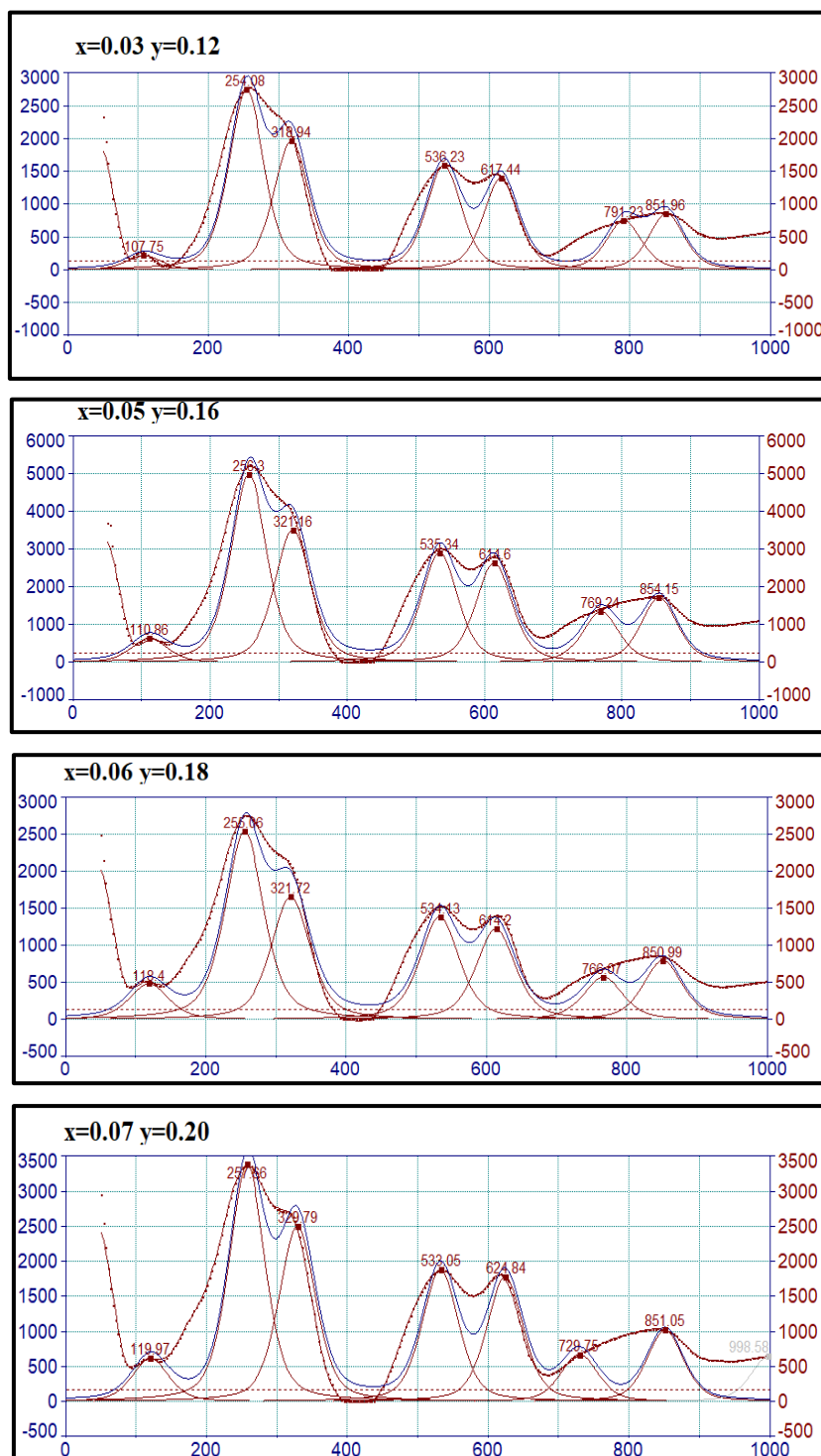


Figure IV-47 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ enregistrés à la température ambiante

Pour mieux illustrer les changements des modes Raman avec la teneur en composition de x et y, les spectres Raman à température ambiante ont été déconvolués par la fonction de forme (Gauss and Lorentzian), et les spectres Raman sont représentés sur la figure IV-48.

Il convient de noter que les spectres Raman pour une température donnée ont été ajustés en utilisant un nombre minimum de pics pour obtenir un bon ajustement. Les spectres de Raman ajustés et les modes de phonon associés dans ce travail sont similaires aux travaux déjà publiés. [187][188]



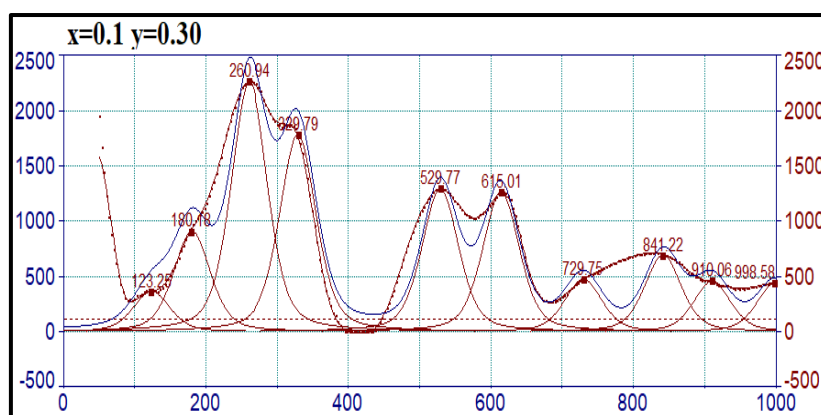


Figure IV-48 Déconvolution du spectre Raman du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{Ka}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

En analysant la figure.IV.48, on peut constater que l'évolution des spectres Raman présente des modifications importantes:

- La bande à environ 107cm^{-1} augmente en intensité et affiche un décalage vers les hautes fréquences (jusqu'à environ 118cm^{-1} pour $x = 0,06$ $y=0,18$),
- La bande à environ 300cm^{-1} se divise en deux modes à 254 et 318cm^{-1} . Le mode à 318cm^{-1} augmente en intensité pour ($x = 0,10$ $y=0,30$). Simultanément apparaît une nouvelle raie à environ 180cm^{-1} dont l'intensité augmente initialement et devient visible pour ($x = 0,10$ $y=0,30$), confirmant une transition structurale d'une zone biphasée MPB vers une structure quadratique.[186]
- La bande autour de $450\text{--}650\text{cm}^{-1}$ est constituée de deux modes (environ : 536cm^{-1} et 617cm^{-1}), le mode à 536cm^{-1} diminue en intensité dont la fréquence décroît à environ 529cm^{-1} pour ($x = 0,10$ $y=0,30$).
- Les modes à haute fréquence (pour le $x = 0,10$ et $y=0,30$ à environ : 790cm^{-1} et 854cm^{-1}) se chevauchent dans la large bande, résultant du déplacement d'oxygène.[116]

La position et la forme des bandes autour de 107cm^{-1} révèlent des changements lorsque le contenu du mélange est modifié, ce qui devrait probablement être associé aux vibrations du sous-réseau du site A. De plus, ces changements mettent en évidence la transition structurale associée à un changement de symétrie en sites A attribué à un déplacement cationique. [186]

D'autre part, le décalage observé de ce mode vers les hautes fréquences peut être principalement causé par l'augmentation de la masse des cations du sous-réseau. Ainsi, l'élargissement de cette bande est dû probablement à l'augmentation du degré de désordre dans ce sous-réseau. [167]

En conclusion, la synthèse des solutions solides de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, par la voie solide dont la température de calcination est de 1000°C , a permis d'obtenir des poudres pures sans aucune phase secondaire. Ce qui est confirmé par des analyses de diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman.

D'autre part, plusieurs études sur la même famille de pérovskites n'avaient pas permis la synthèse de matériaux purs dépourvus de phases secondaires en utilisant la même température de calcination [189][155]. En outre, la substitution cationique en sites A par des cations (Na^+ , Bi^{3+} , Ba^{2+} et K^+) a été obtenue avec succès ; elle a conduit à la formation des solutions solides de structure pérovskite et, ce, quelle que soit la concentration choisie.

Une séquence de transitions de phase a été établie à température ambiante en fonction de la teneur en x et y. Le système transite d'une structure rhomboédrique (R3c) vers une structure tétragonale (P4bm) en passant par une zone biphasée particulière MPB. En effet, cette zone dans laquelle le solide obtenu contient simultanément deux phases, l'une de symétrie rhomboédrique (R3c) et l'autre de symétrie tétragonale (P4bm).

1.5. Contrôle de morphologie par MEB

1.5.1. Frittage des échantillons

Le cycle de frittage, dont le processus et le choix de la température sont détaillés au chapitre II. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans le cycle de la figure IV.49.

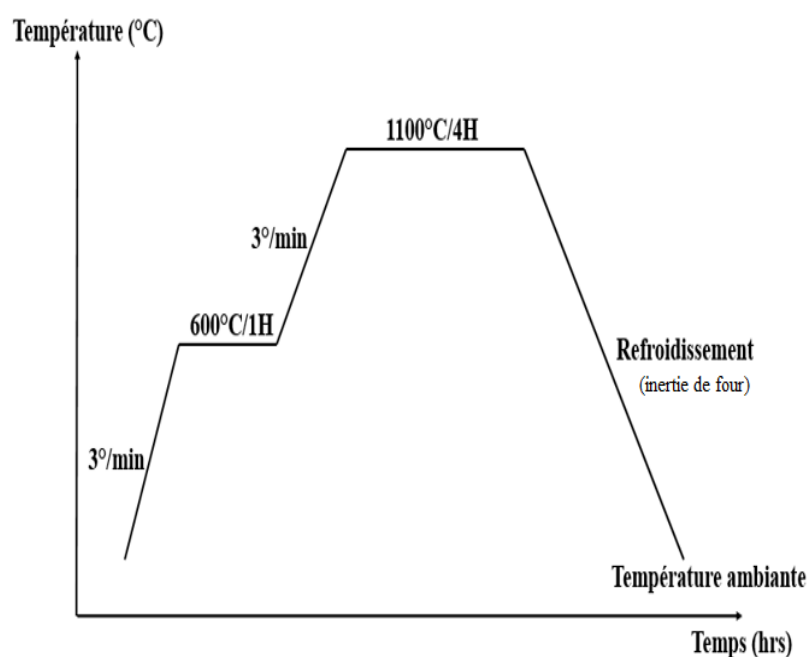
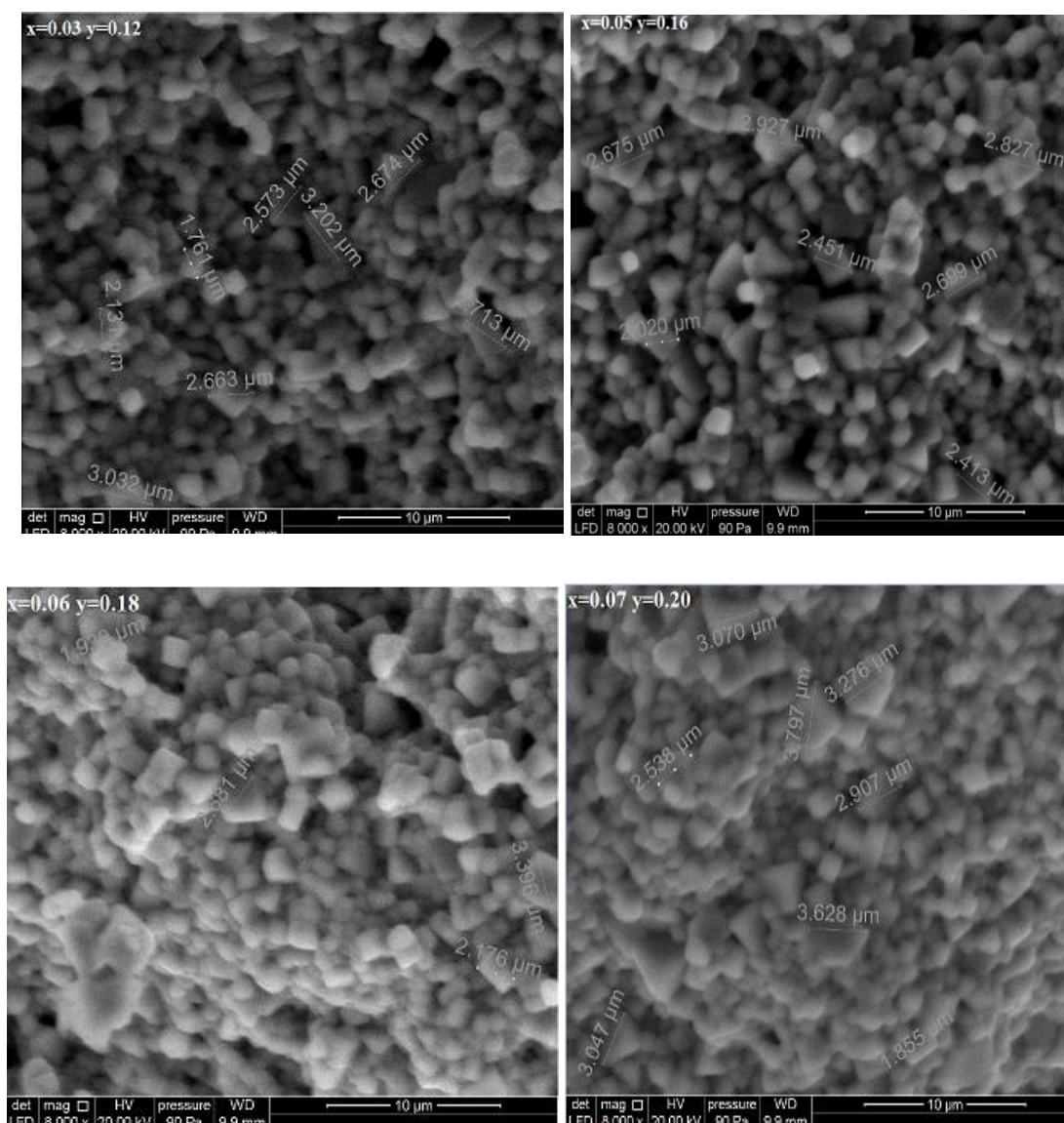


Figure IV-49 Cycle thermique de frittage du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1.5.2. Analyse de la surface par MEB

L'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage de la solution solide a permis de déterminer l'état de la surface des différents échantillons. Les observations sont faites sur la surface d'échantillons compactés et frittés à 1100°C.

La figure IV.50 montre les clichés MEB de cinq composés de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec ($x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.08$ et $y=0.30$). A première vue, les compositions semblent homogènes, ont une forme quasi-quadratique et légèrement poreuse. En plus, les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage.



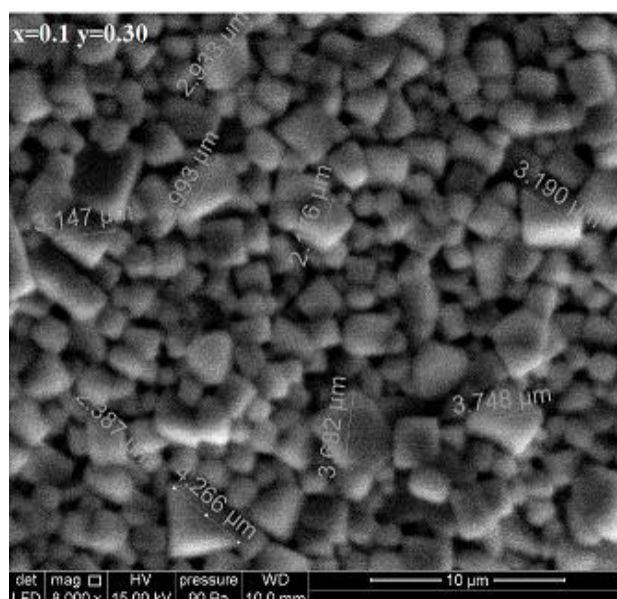


Figure IV-50 Photographie de Microscopie électronique des échantillons de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

La taille moyenne des grains varie en fonction des taux de baryum et de potassium. En effet, la taille moyenne des grains pour l'échantillon de $(x=0.03 \text{ et } y=0.12)$ est de l'ordre de $2,131\mu\text{m}$, qui croît et atteint une taille moyenne d'environ $2,92\mu\text{m}$ pour l'échantillon de $(x=0.07 \text{ et } y=0.20)$ appartenant à la zone MPB. (Tableau IV.13).

Tableau IV-13 Taille moyenne des grains de la solution solide du système $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$

$(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$	Taille des grains (μm)
$x=0.03 \text{ et } y=0.12$	2,13
$x=0.05 \text{ et } y=0.16$	2.62
$x=0.06 \text{ et } y=0.18$	2,68
$x=0.07 \text{ et } y=0.20$	2.92
$x=0.08 \text{ et } y=0.30$	3.19

Nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne des grains des composés $:(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de l'augmentation des taux de baryum et de potassium (Figure IV.51).

L'analyse de la courbe montre une légère augmentation de la taille moyenne des grains. Ainsi, pour les échantillons de la zone MPB, une quasi-stabilité de la taille peut être observée. Au-delà de cette zone, la taille moyenne des grains augmente jusqu'à 3,19µm. Ceci montre que, l'augmentation de taux de dopage provoque l'augmentation de la taille moyenne des grains.

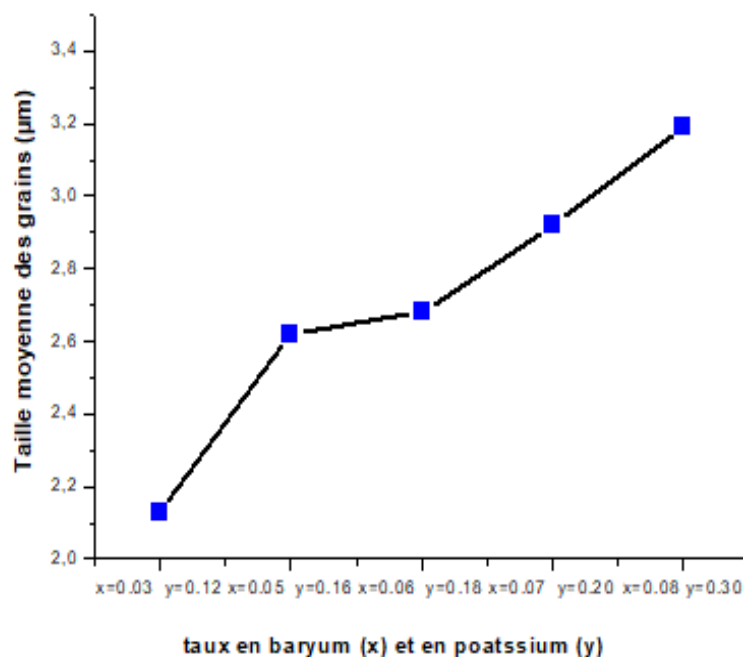


Figure IV-51 Variation de la taille des grains des pastilles frittées à 1100°C (4hrs) de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1.6. Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Dans cette partie, nous étudions l'évolution des propriétés diélectriques des différentes compositions du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de (x et y) et, cela, en fonction de la température (ambiante-600) et pour différentes fréquences. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable avec une vitesse de chauffage de 5°C /min.

La figure IV.52 montre la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences.

Pour (x=0,03 et y=0,12), lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente jusqu'à la première anomalie à $T_1 = 130^\circ\text{C}$ et passe par un maximum puis diminue de sorte qu'au voisinage de $T_2 = 200^\circ\text{C}$ un épaulement apparaît puis la constante diélectrique augmente à nouveau vers les hautes températures en affichant un second épaulement à $T_3 = 320^\circ\text{C}$.

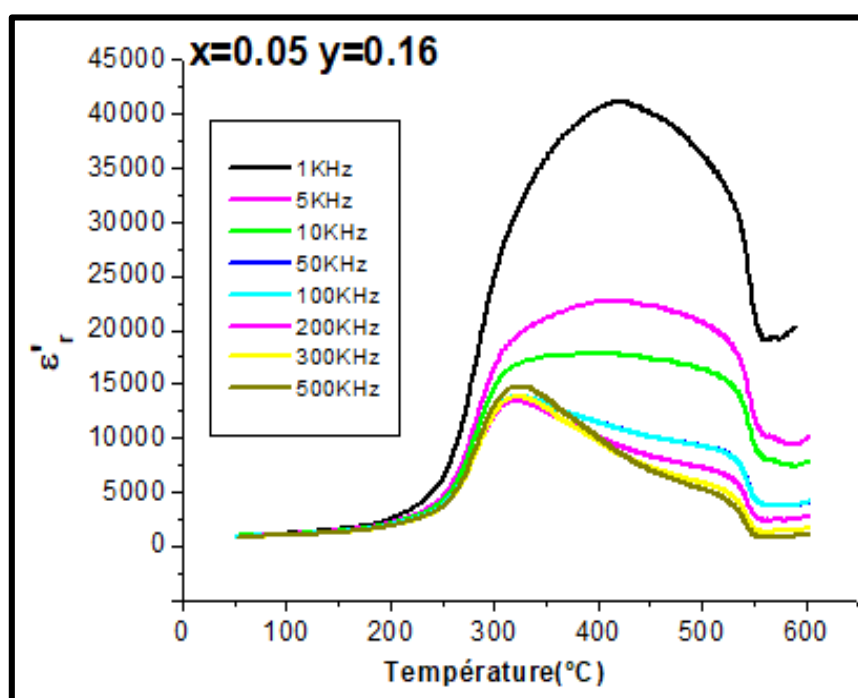
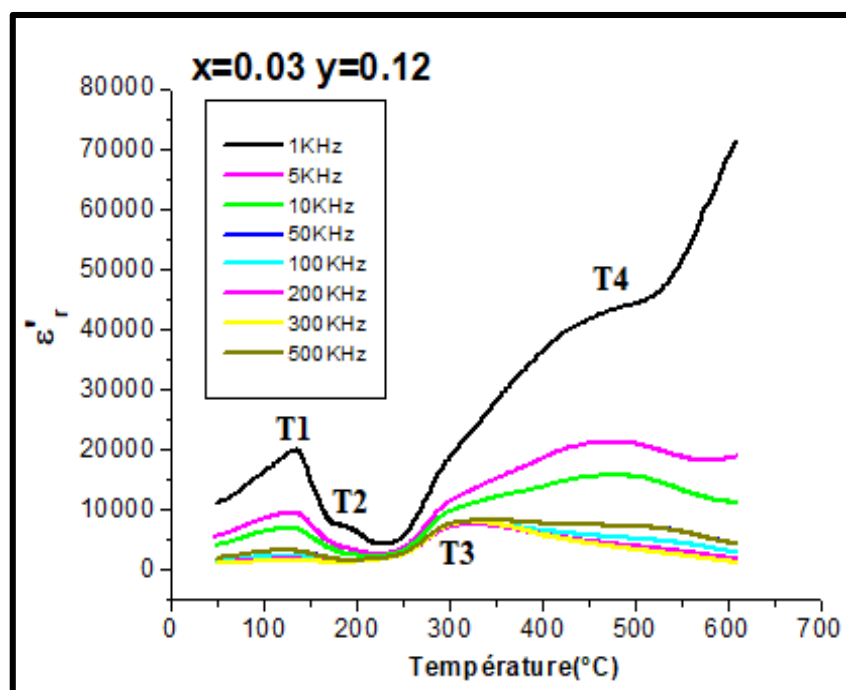
Ainsi, à $T_4=470$ C, une dernière anomalie est observée. Les courbes obtenues révèlent quatre anomalies diélectriques. Ces dernières peuvent être attribuées à des transitions de phase. La première anomalie à $T_1=130^\circ\text{C}$ et sur la base des travaux effectués dans notre laboratoire où le BT a une température T_c à environ 120°C , cette anomalie peut être associée au BaTiO_3

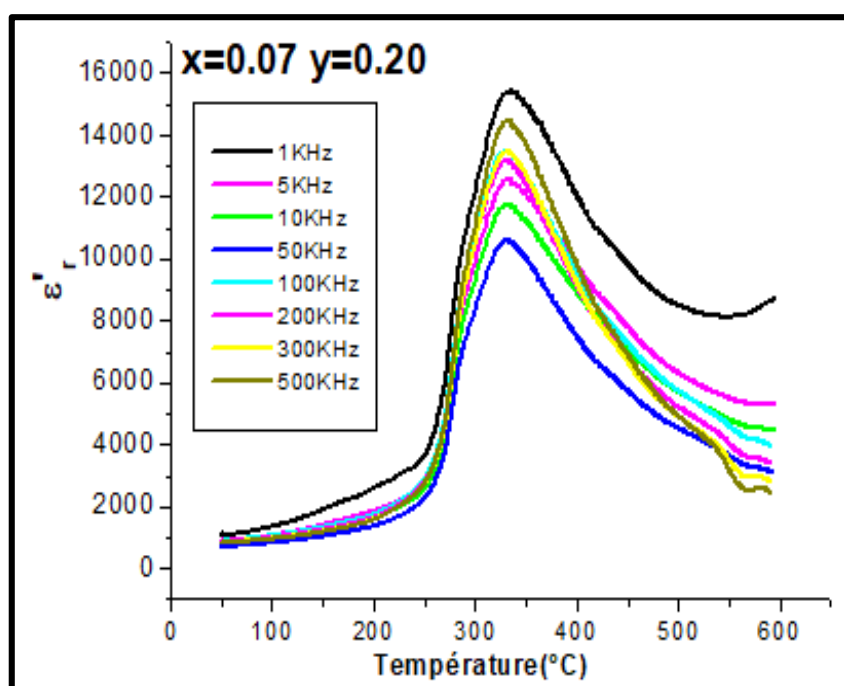
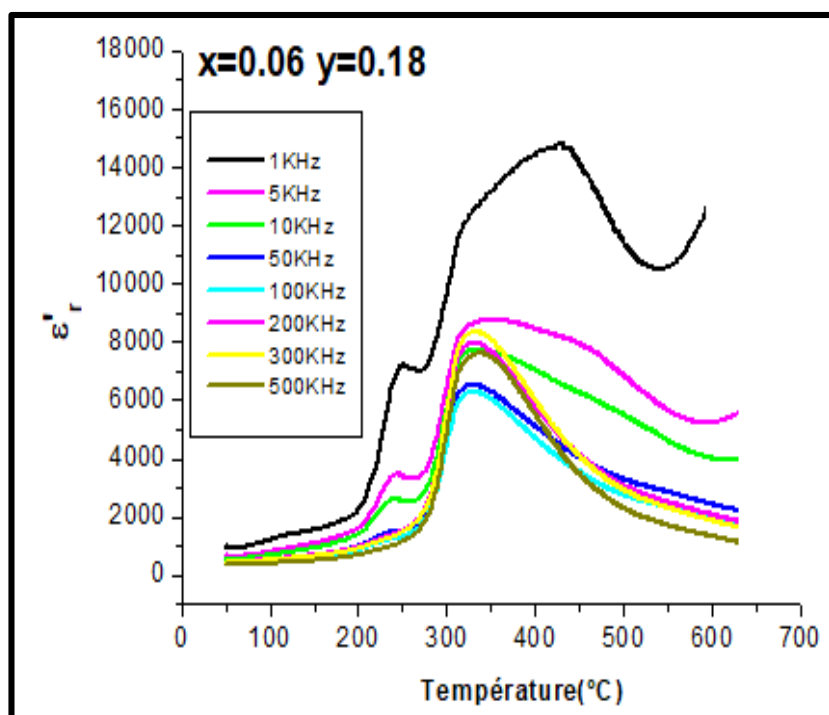
La deuxième anomalie traduite par un épaulement, observée vers 200°C qui correspond à la transition (ferroélectrique- antiferroélectrique) [135]. La température correspondant à cette transition est appelée la température de dépolarisation (T_d).

La troisième anomalie observée à environ de $T_3=320^\circ\text{C}$ correspond au maximum de la constante diélectrique. Ainsi, la température associée au maximum de la constante diélectrique est appelée température maximale (T_m) et elle correspond à la transition anti-ferroélectrique-paraelectrique. [99][104] Un troisième épaulement, autour de 470°C , est un large pic reflétant la transition tétragonale-cubique. [128][181]

Lorsque la fréquence augmente dans l'intervalle (1kHz-100kHz) (voir $x=0.03$ et $y=0.12$), le maximum de la permittivité diélectrique diminue puis, au voisinage des hautes fréquences (à partir de 300KHz), ce maximum ($\epsilon_{r\max}$) croît fortement. Ce comportement est aussi observé pour tous les échantillons de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$. Ainsi, à des fréquences élevées, on observe un processus de polarisation complètement différent par rapport à ce que l'on trouve dans les basses fréquences.

D'autre part, la transition de phase ferroélectrique-paraelectrique s'étend sur une large région de température (transition de phase diffuse).[170] Les courbes obtenues révèlent également une valeur colossale de la constante diélectrique ($\epsilon_{r\max}$) de l'ordre de 20000 à basses fréquences (c'est-à-dire 5KHz).





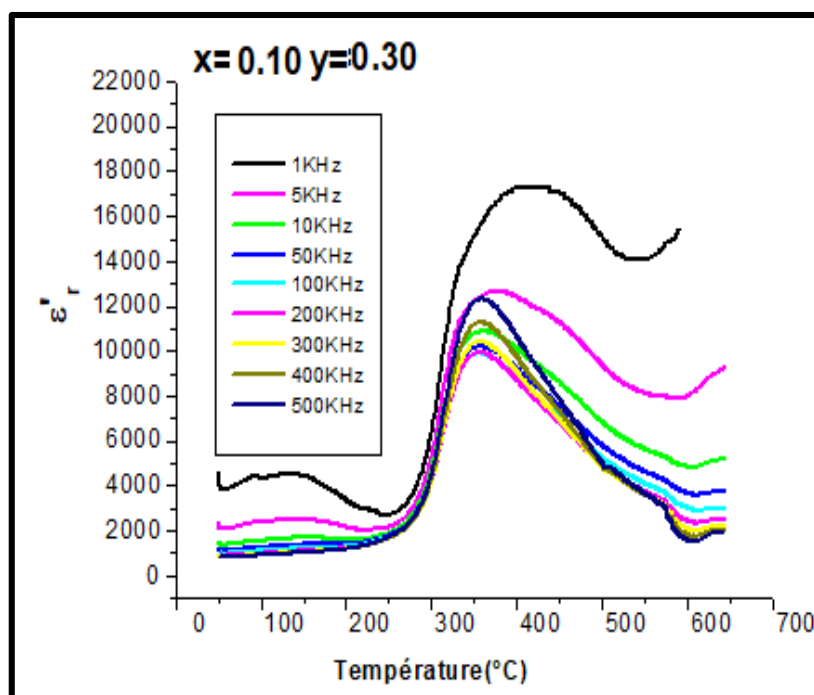


Figure IV-52 Evolution de la permittivité diélectrique de la composition $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différentes fréquences.

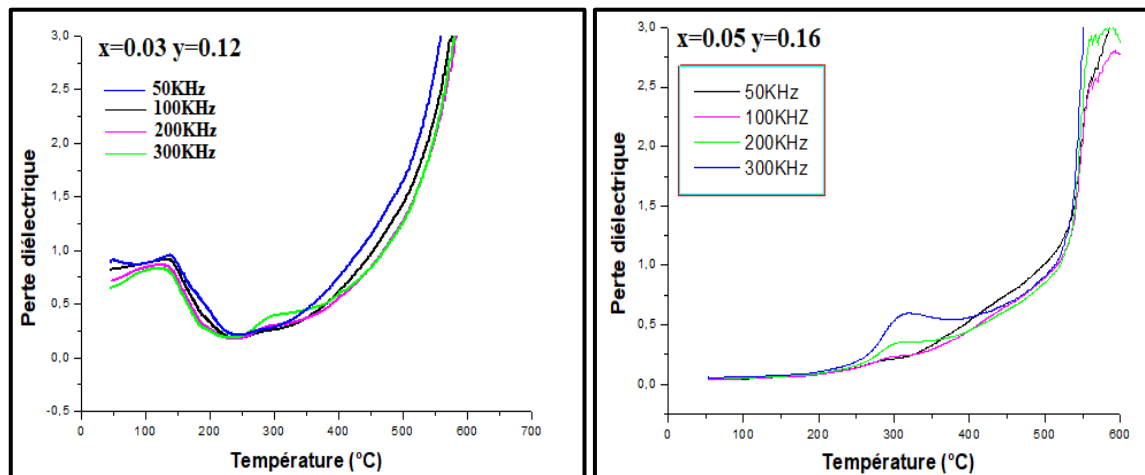
Les courbes de la permittivité diélectrique, ϵ_r , pour les différents échantillons montrent une évolution distincte à l'exception des deux dernières anomalies à T_m et T_4 , qui sont toujours présentes pour toutes les compositions. Nous avons choisi la fréquence à 100KHz pour suivre l'évolution de ces anomalies en fonction du taux de dopage.

On note que la température de transition à (T_m) se déplace vers des températures plus élevées à mesure que la composition en xBT et yKBT augmente (jusqu'à environ 352°C pour le couple de $x = 0,07$ et $y=0,20$) à 100KHz. Cela montre que la teneur en baryum et de potassium influence la température de T_m (tableau IV.14). Nous pouvons remarquer que les compositions de la zone morphotrope MPB, coexistence de la phase rhomboédrique et tétragonale, possèdent des propriétés diélectriques importantes. Ainsi, le maximum de la permittivité $\epsilon_{r\max}$ augmente en fonction du taux de dopage, x et y, dans la zone MPB ($x=0,05$ et $y=0,16$, $x=0,06$ et $y=0,18$, $x=0,07$ et $y=0,20$) pour une fréquence de 100KHz, la permittivité diélectrique relative est de l'ordre de 13532 pour l'échantillon de ($x=0,07$ et $y=0,20$), puis elles diminuent pour les taux de substitution plus élevés (i.e, $x=0,10$ et $y=0,30$). Cette amélioration est attribuée à une augmentation du nombre de direction possible de la polarisation spontanée pour la composition de la phase morphotrope MPB.

Tableau IV-14 Variation du maximum de la constante diélectrique $\epsilon_{r \max}$, de la température maximale T_m et des pertes diélectriques $\tan \delta$ du système $1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pour une fréquence de 100KHz

xBT	ϵ_r à T°/amb	$\tan \delta$ à T°/amb	T_d (°C)	T_m (°C)	ϵ_r à T_m
x=0.03 y=0.12	980	0.6	120	340	7800
x=0.05 y=0.16	1041	0.23	210	346	13800
x=0.06 y=0.18	1038	0.38	220	344	8050
x=0.07 y=0.20	1017	0.14	180	352	13532
x=0.10 y=0.30	985	0.27	150	351	10121

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 350-400°C (figure IV.47).



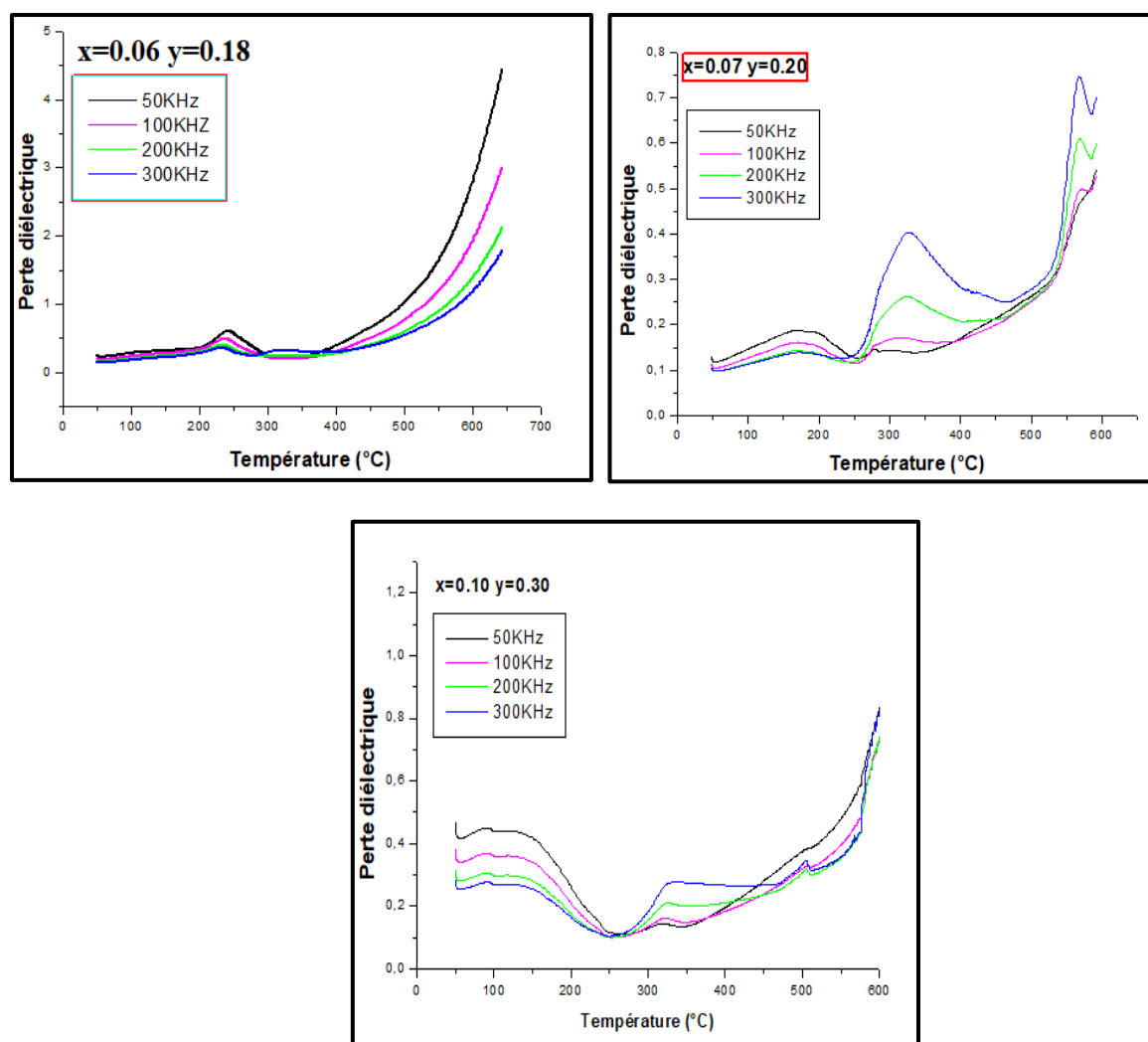
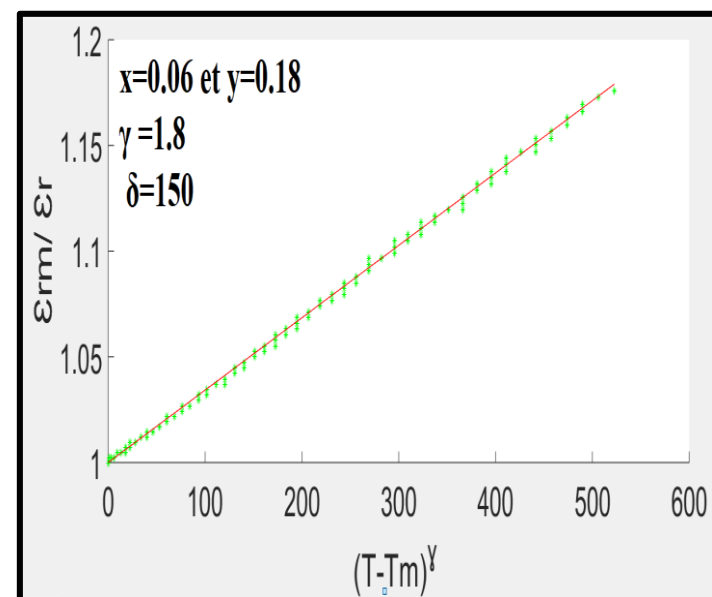
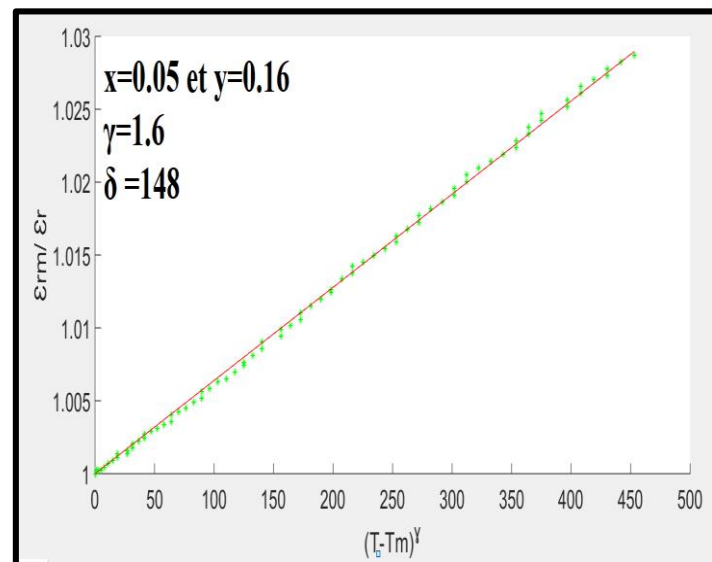
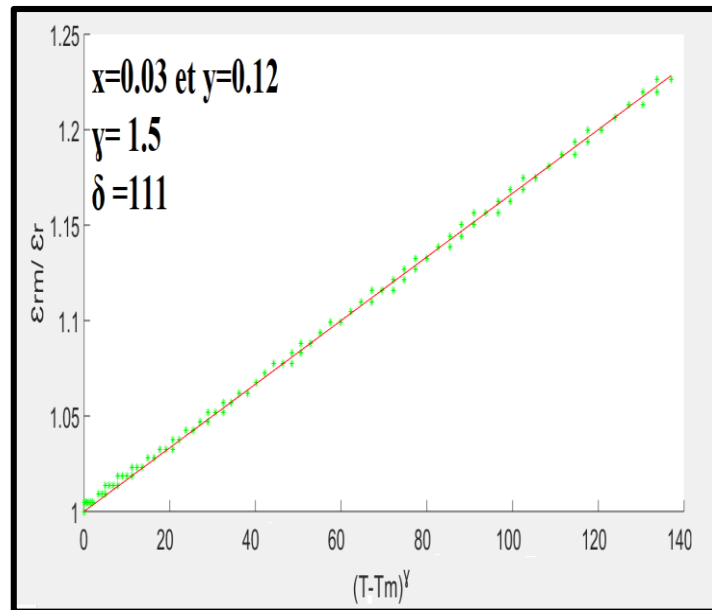


Figure IV-53 Evolution de la perte diélectrique de la composition $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différentes fréquences.

1.6.1. Caractère diffus

Nous avons constaté que le système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ présentent un comportement diélectrique non classique. Ce comportement se traduit par une déviation des points expérimentaux par rapport à la loi standard de Curie -Weiss.

La figure IV.18 présente l'évolution de $(\epsilon_{r\max}/\epsilon_r)$ en fonction de $(T-T_{\max})^\gamma$ à 100kHz, dans le domaine de température $T > T_{\max}$ température de maximum de permittivité, pour toutes les céramiques de type $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec les couples de $(x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.08$ et $y=0.30$). Les valeurs obtenues de γ et de δ sont indiquées dans le tableau IV.15.



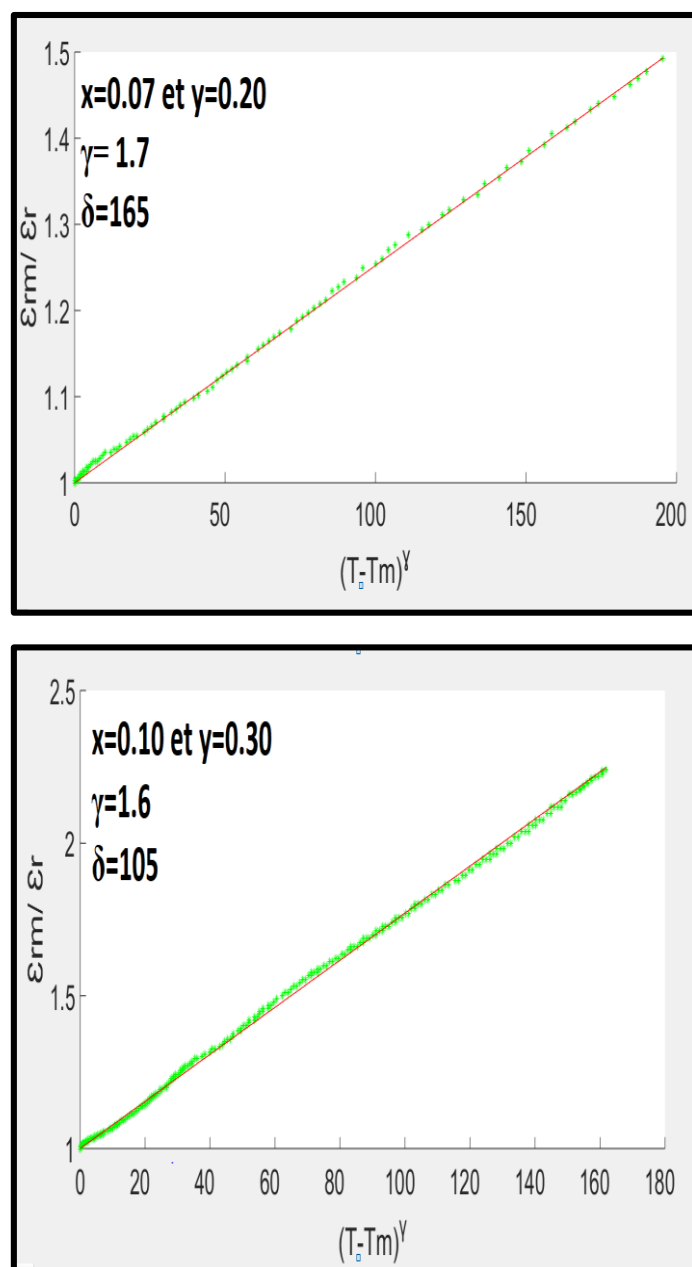
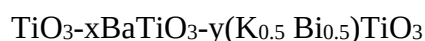


Figure IV-54 Modélisation du comportement diffus des composés $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})$



Les points expérimentaux sont bien alignés sur une droite. Cela prouve que ces échantillons ont parfaitement suivi cette loi de puissance modifiée, et dont l'approche théorique permet de déterminer le coefficient γ qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi de Curie-Weiss standard (En cas $\gamma = 1$, nous revenons à la loi de Curie-Weiss standard). Lorsque le taux de dopage augmente les différentes solutions solides présentent une transition de phase très diffuse (pour $x=0.06$ et $y=0.18$; $\gamma=1.8$) qui s'approche du comportement relaxeur. En effet, dans la zone de transformation morphotropique MPB, la transition de

phase devient fortement diffuse (tableau IV.15). D'autre part, ce caractère diffus peut être attribué à la distribution aléatoire des cations dans les sites A de la structure pérovskite, qui induit un déséquilibre de charge à cause de la substitution différente de charge au niveau de site-A ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ et K^+). Ces résultats confirment ceux des mesures diélectriques déjà évoquées précédemment.

Tableau IV-15 Les valeurs de γ et δ en fonction du taux de xBT et yKBT à 100KHz

xBT et yKBT	Les valeurs de γ de (1-x-y)NBT-xBT-yKBT	Les valeurs de δ de (1-x-y)NBT-xBT-yKBT
x=0.03 et y=0.12	1.5	111
x=0.05 et y=0.16	1.6	148
x=0.06 et y=0.18	1.8	150
x=0.07 et y=0.20	1.7	165
x=0.10 et y=0.30	1.6	105

2. Conclusion

Dans ce chapitre, notre travail est consacré à l'élaboration des céramiques de type (1-x) NBT-xBT, (1-y)NBT-yKBT et (1-x-y)($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 -x BaTiO_3 -y($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 par voie solide, ainsi que leurs caractérisations de point de vue structurale et microstructurale et aussi l'étude de leurs propriétés diélectriques.

- L'analyse par diffraction des rayons X montre que les systèmes (1-x) NBT-xBT, (1-y) NBT-yKBT et (1-x-y)($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 -x BaTiO_3 -y($\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 présentent une phase morphotrope (MPB) pour $0.05 \leq x \leq 0.07$, $0.12 \leq y \leq 0.16$ et ($0.05 \leq x \leq 0.07$ et $0.16 \leq y \leq 0.20$) respectivement, dans cette zone, coexistent deux phases, l'une rhomboédrique de groupe d'espace R3c et l'autre tétragonale de groupe d'espace P4bm. Toutefois, pour les plus faibles valeurs de x ainsi que pour les plus fortes valeurs de x on observe une structure monophasée.
- Par spectroscopie Raman, nous avons cherché à approfondir la caractérisation des compositions dans la zone morphotrope. Les spectres réalisés montrent l'existence de bandes larges dues au caractère désordonné de la répartition des cations ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ et K^+) dans ces phases. La séquence des transitions obtenues entre les

groupes d'espace des phases observées est la suivante : $R3c \rightarrow R3c + P4bm \rightarrow P4bm$.

L'analyse microstructurale des céramiques montre que les zones MPB sont formées de grains micrométriques et dont la taille augmente légèrement avec l'augmentation du dopage.

Les caractéristiques diélectriques mesurées sur des céramiques de $(1-x)$ NBT- x BT, $(1-y)$ NBT- y KBT et $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - x BaTiO₃- y (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ obtenus par voie solide présentent une augmentation de la permittivité diélectrique pour la phase morphotropique MPB par rapport à celles obtenues au $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure. Cette augmentation est attribuée à une augmentation du nombre de direction possible de la polarisation spontanée pour la composition près de la phase morphotropique MPB en raison de la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale. Une étude des caractères diffus a été faite pour bien comprendre la variation du comportement diélectriques et sa relation avec la zone MPB.

CHAPITRE V : Élaboration et caractérisation des céramiques de type $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse des céramiques en utilisant la méthode hydrothermale. Ainsi, ce travail sera divisé en trois parties, selon le système étudié : $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Pour chaque partie, la synthèse des produits se fait en utilisant le protocole standard décrit au chapitre II. Dans un second temps, des analyses thermiques et structurales ont permis de déterminer précisément la température de traitement thermique afin de bien contrôler la synthèse des phases. L'objectif principal de ce chapitre est de produire des céramiques avec une phase pérovskite pure à partir des oxydes et des carbonates et d'étudier l'influence de la méthode de synthèse sur la microstructure, la densification et les propriétés diélectriques.

PARTIE A. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé

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

1. Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ par la voie hydrothermale

1.1. Procédé d'élaboration de la solution solide

1.1.1. Choix des précurseurs

Les réactifs de départ utilisés sont l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), de titane (TiO_2) et le carbonate de baryum (BaCO_3) ainsi que le carbonate de sodium (Na_2CO_3). Les caractéristiques des réactifs commerciaux sont rassemblées dans le tableau V.1.

Tableau V-1 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité g/cm ³
Na_2CO_3	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi_2O_3	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO_2	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
BaCO_3	99,5	Sigma-Aldrich	1,00	1300	4,43

Les étapes utilisées pour la synthèse des poudres de type $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sont schématisées dans l'organigramme de la figure V.1. Ainsi, le mode opératoire est détaillé dans le chapitre II (§4.3.2).

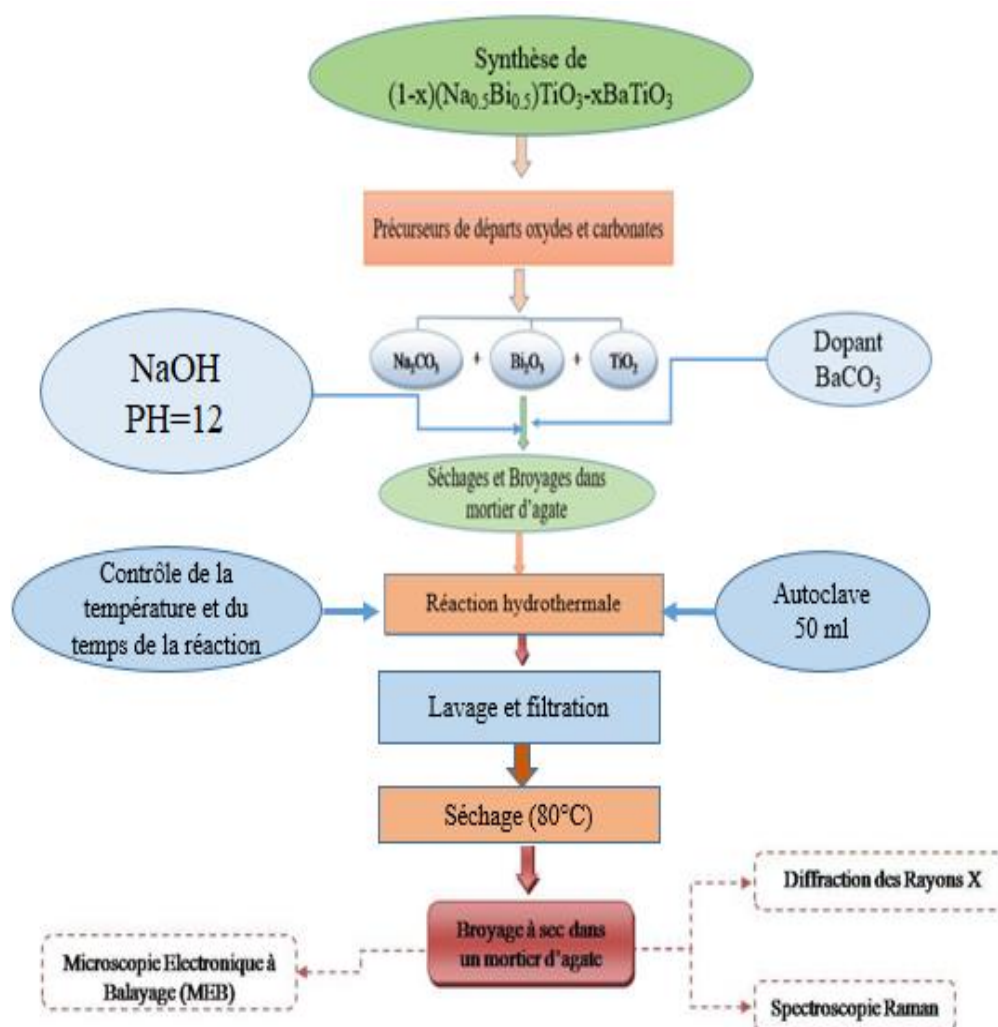


Figure V-1 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale

1.1.2. Traitement thermique

En se basant sur l'étude de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur synthétisé par la voie hydrothermale (chapitre III (§10)). Le mélange, des précurseurs de départ, est traité thermiquement à une température de 200°C pendant 24 heures dans un milieu basique (pH=10). Il est important de noter que la pression générée par le système est liée au taux de remplissage de la cuve et à la température de chauffage. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans le cycle de la figure V.2.

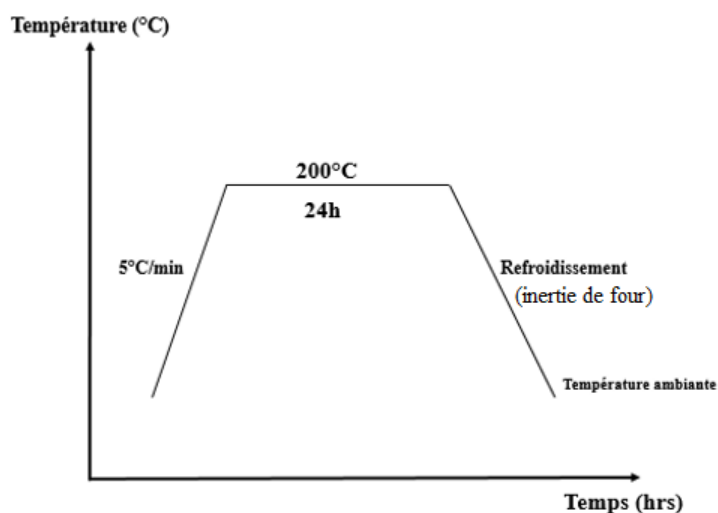
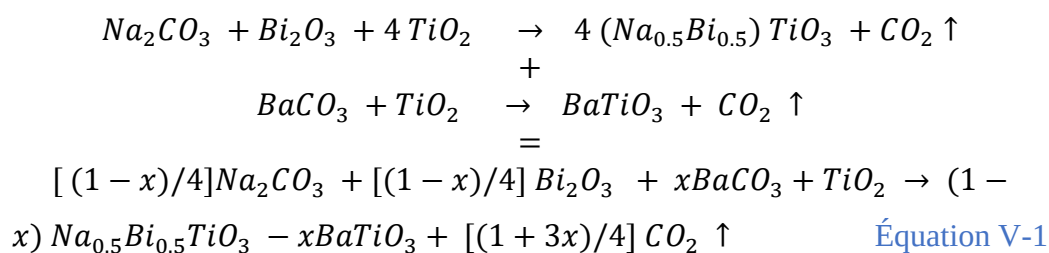


Figure V-2 Cycle de traitement thermique du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans le procédé hydrothermale est la suivante :



1.2. Caractérisation structurale par diffraction X

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° et un temps de 1s/pas. La plage de mesure choisie est de 10° à 80° .

La figure V.3(a) montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les composés de type $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ à des différentes compositions ($x=0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.06 ; 0.07 ; 0.08 et 0.1), traités à la température 200°C pendant 24 heures. Ces diffractogrammes mettent en évidence la présence d'une phase pure de structure pérovskite pour tous les échantillons sans aucune détection de phase secondaire. La température du traitement thermique à 200°C était suffisante pour la cristallisation complète de nos matériaux. L'identification de ces échantillons se fait en comparant les diagrammes expérimentaux aux données de référence du fichier standard JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards N°32-0118). Cette étude montre que les raies de diffraction de l'échantillon de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur sont indexées dans la phase rhomboédrique (groupe d'espace R3c) avec un léger déplacement des angles de diffraction par rapport à la voie solide, ce qui influe directement sur les paramètres

cristallins. La substitution du couple ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$) par le baryum dans le réseau cristallin a eu lieu pendant la réaction, ce qui a conduit à la formation de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ avec succès. Ainsi, l'insertion progressive du baryum (Ba^{2+}) dans le réseau cristallin du $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ peut être liée à des valeurs proches des rayons cationiques (r_{Na} , r_{Bi} et r_{Ba}). [82] [107]

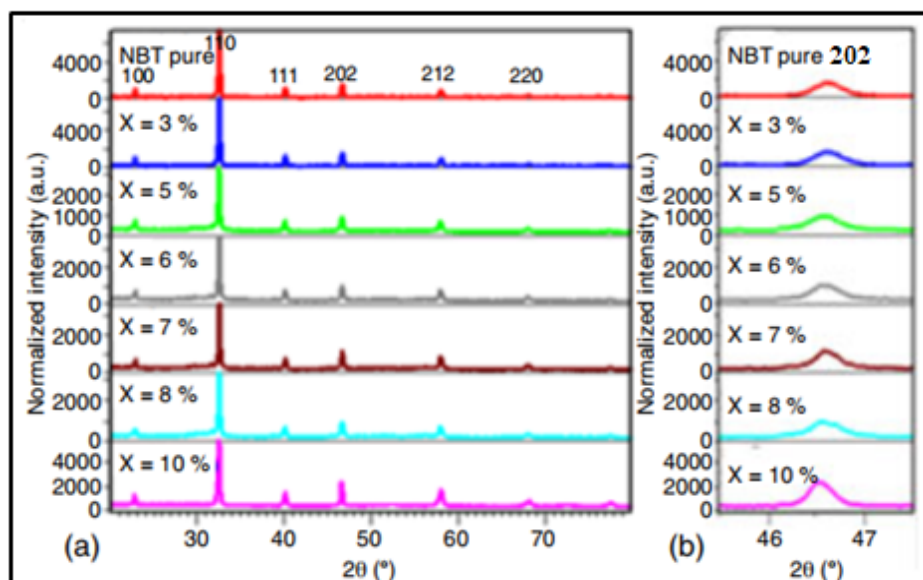


Figure V-3 (a) Diagramme de diffraction des rayons X des composés $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale avec 2θ ($10^\circ - 80^\circ$) et (b) Zoom de la raie la raie (202) au voisinage de ($46^\circ-47^\circ$)

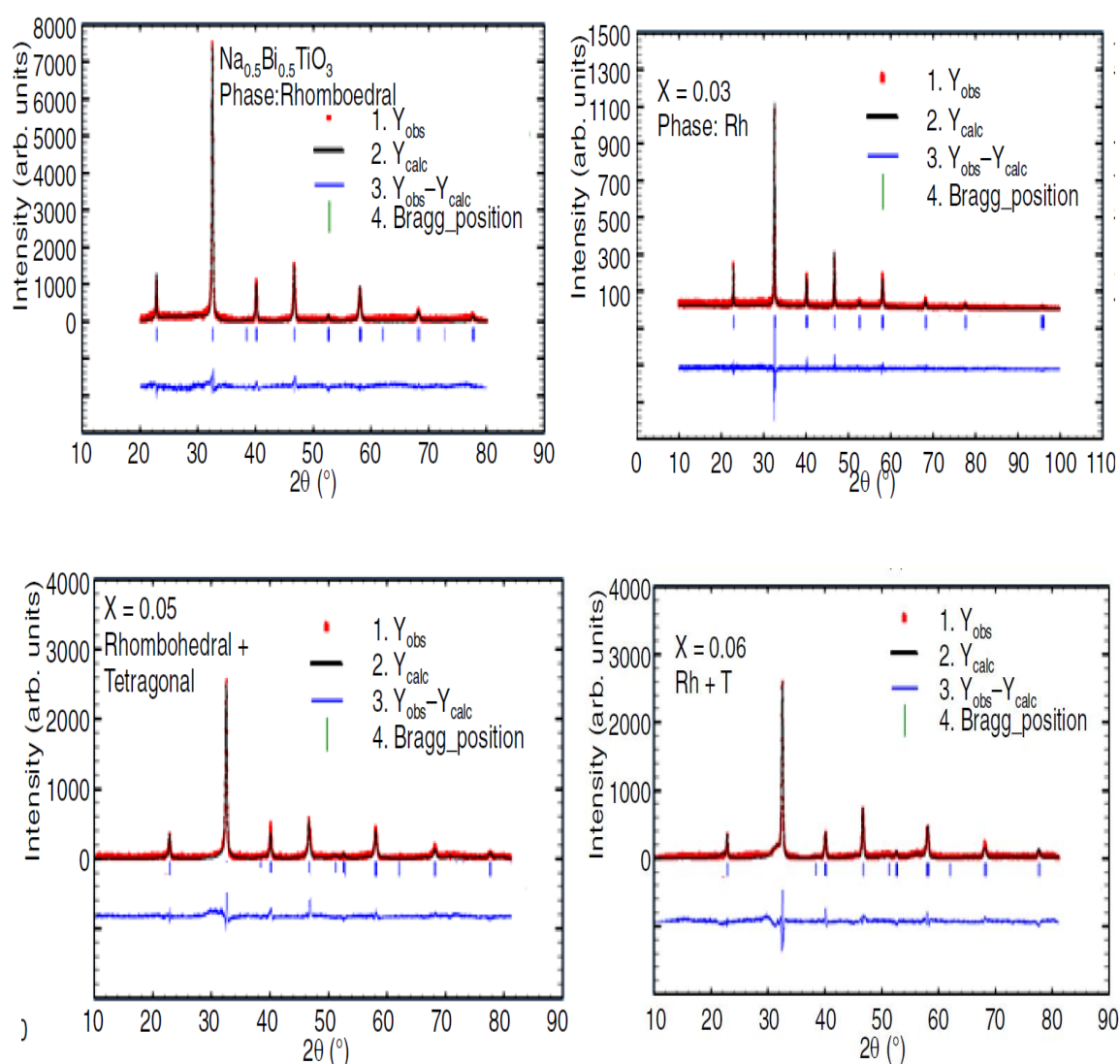
Selon la littérature, la raie au voisinage de $2\theta = 46^\circ \sim 47^\circ$ nous permettra de détecter la présence d'un mélange des phases rhomboédrique et tétragonale coexistant dans la zone morphotrope MPB. Ainsi, dans notre cas, il n'est pas toujours faciles de détecter ce mélange (Rh+T) car les raies se chevauchent et apparaissent comme une seule large raie (figure V.3(b)), ceci est dû à une légère différence entre les paramètres cristallins des deux phases ; rhomboédrique (a_R et α_R) et tétragonal (a_T et c_T) de la structure pérovskite.[126]

Afin de mieux caractériser la zone de transformation morphotrope MPB et de mettre en évidence les transitions structurales pour les différents composés, l'affinement Rietveld a été entrepris.

La figure V.4 montre les résultats du raffinement relatif de tous les composés du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ avec ($x=0 ; 0.03 ; 0.05 ; 0.06 ; 0.07 ; 0.08$ et 0.1). Les résultats obtenus sont les suivants :

- Pour $x=0.00$ et 0.03 ; les composés ont une structure de groupe de symétrie $R3c$, de paramètre de maille: $a= 5.487\text{\AA}$, $b= 5.487\text{\AA}$ et $c= 13.474\text{\AA}$. (tableau V.2)
- Pour $x=0.05$, 0.06 et 0.07 ; La solution solide présente un mélange de deux phases, rhomboédrique et tétragonale, la composition des deux phases (Rh+T) varie avec la teneur en $x\text{Ba}$.
- Pour $x=0.08$ et 0.10 ; les composés présente une structure monophasée de groupe de symétrie $P4bm$. En outre, une transition vers la phase tétragonale est confirmée.

Les résultats des différents tests sont rassemblés dans le tableau V.2.



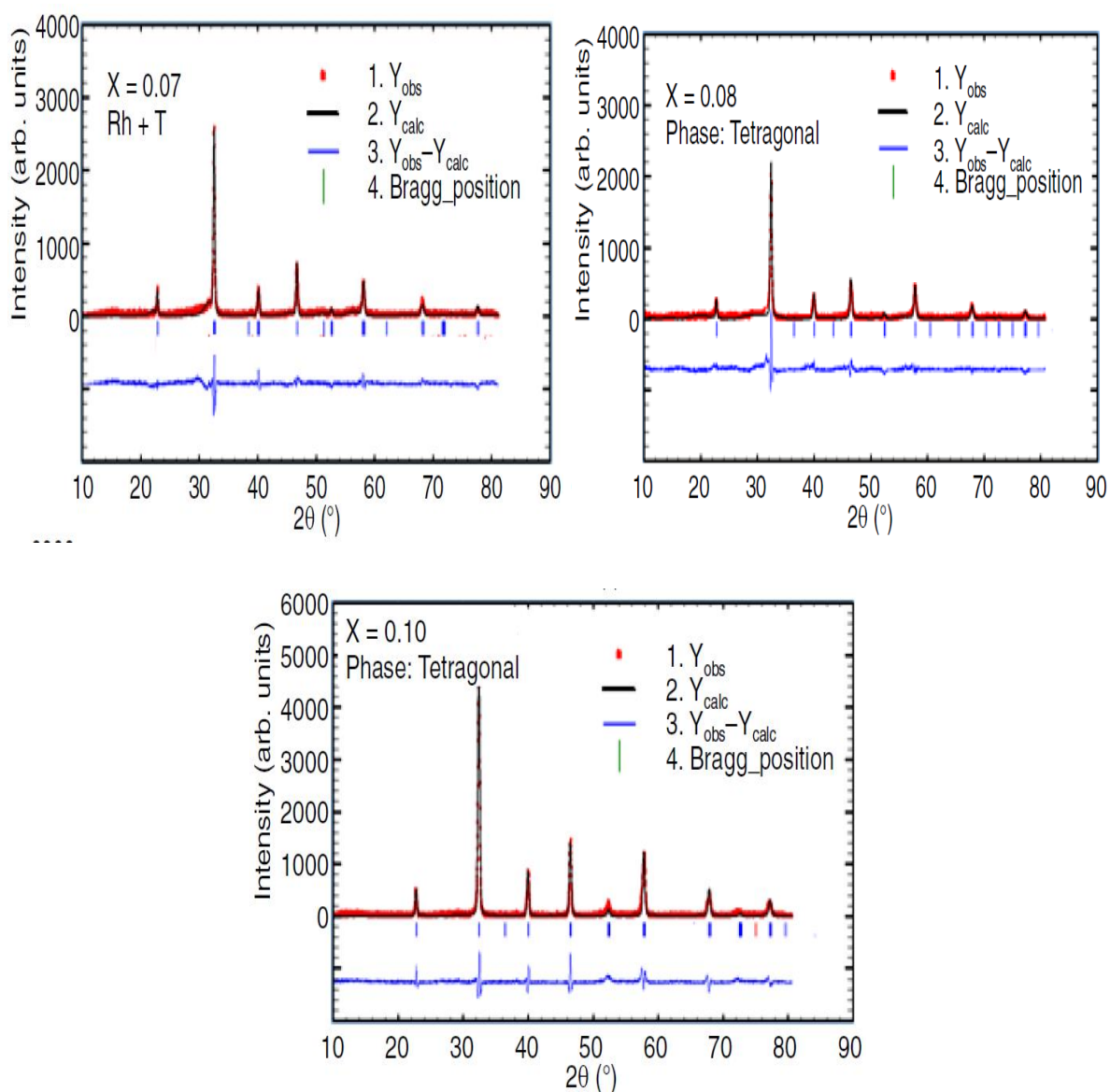


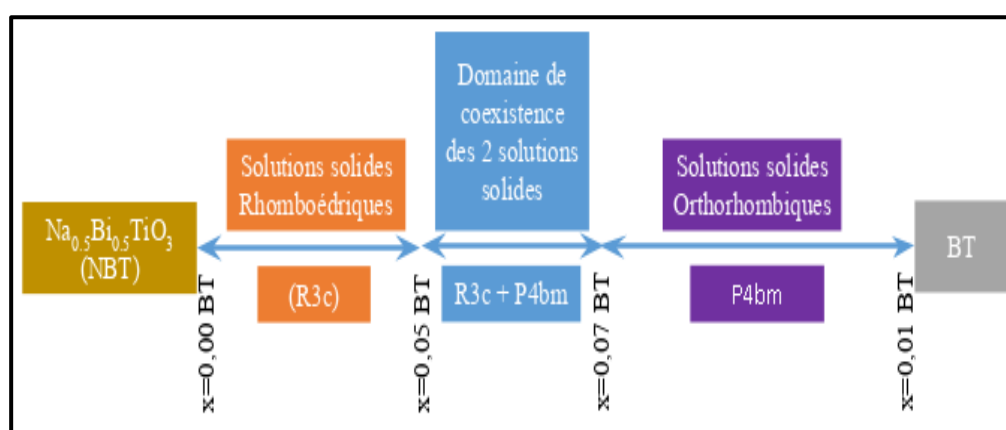
Figure V-4 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-}x\text{BaTiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale

D'autre part, nous constatons que les limites de la zone morphotropique pour le système binaire $(1-x)\text{NBT}\text{-}x\text{BT}$ sont inchangées par rapport à la voie solide, ainsi le système présente de légères modifications dans les paramètres de maille (tableau V.2).

Tableau V-2 Paramètres de maille du système (1-x)NBT-xBT obtenus à partir du raffinement de Rietveld

xBT (%)	Composition de Phase %	Paramètres de maille			R (weighted profile) %
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
0.00	R3c 100%	5.487	5.487	13.474	4.65
0.03	R3c 100%	5.494	5.494	13.482	4.63
0.05	R3c 70.125%	5.501	5.501	13.488	4.26
	P4bm 29.875 %	5.498	5.498	3.910	
0.06	R3c 68.267%	5.514	5.514	13.492	3.15
	P4bm 31.733 %	5.514	5.514	3.930	
0.07	R3c 69.763 %	5.519	5.519	13.514	3.32
	P4bm 30.237 %	5.515	5.515	3.941	
0.08	P4bm 100%	5.519	5.519	3.902	4.33
0.1	P4bm 100%	5.522	5.522	3.894	4.73

En conclusion, nous pouvons confirmer que le système (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)-x BaTiO₃ subit une transition de phase depuis la phase rhomboédrique vers la phase tétragonale en passant par un domaine biphasé pour les pourcentages de (x=0.05, 0.06 et 0.07). Un schéma récapitulatif de l'évolution du système est proposé pour décrire l'état structural des différentes solutions solides à température ambiante (figure V.5).

Figure V-5 Domaines d'existence des solutions solides du système (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ à température ambiante.

1.3. Contrôle de morphologie par MEB

1.3.1. Mise en forme et frittage

La mise en forme et le frittage sont détaillés dans les paragraphes suivants :

- Pressage uniaxial

La poudre cristallisée est mélangée à un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV) pour faciliter le compactage de la poudre. Le liant enrobe les grains pour former des ponts plastiques (agglomérats mous) facilement déformable qui facilitent l'arrangement des particules. Le mélange APV-poudre est ensuite séché à 80°C pendant deux heures et désaggloméré manuellement dans un mortier d'agate. La poudre obtenue est ensuite pressée sous forme de cylindre de 6 mm de diamètre, à l'aide d'une presse uniaxiale sous une pression de 3 tonnes.

- Frittage

Le traitement thermique a été effectué selon le cycle de frittage conventionnel (défini au chapitre III), illustré à la figure V.6 :

- Un chauffage à la vitesse de 3°C/min
- Un premier palier de l'ambiante jusqu'à la température (600°C/1 h).
- Un deuxième palier pendant quatre heures à 1000°C.
- Un refroidissement naturel en descente libre jusqu'à l'ambiante.

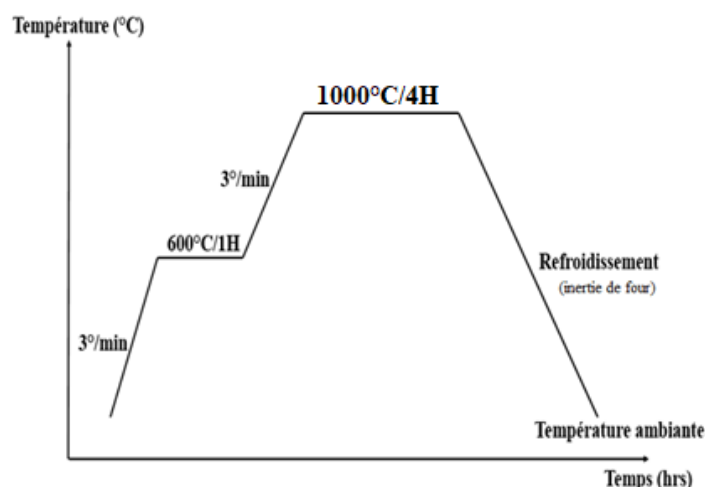
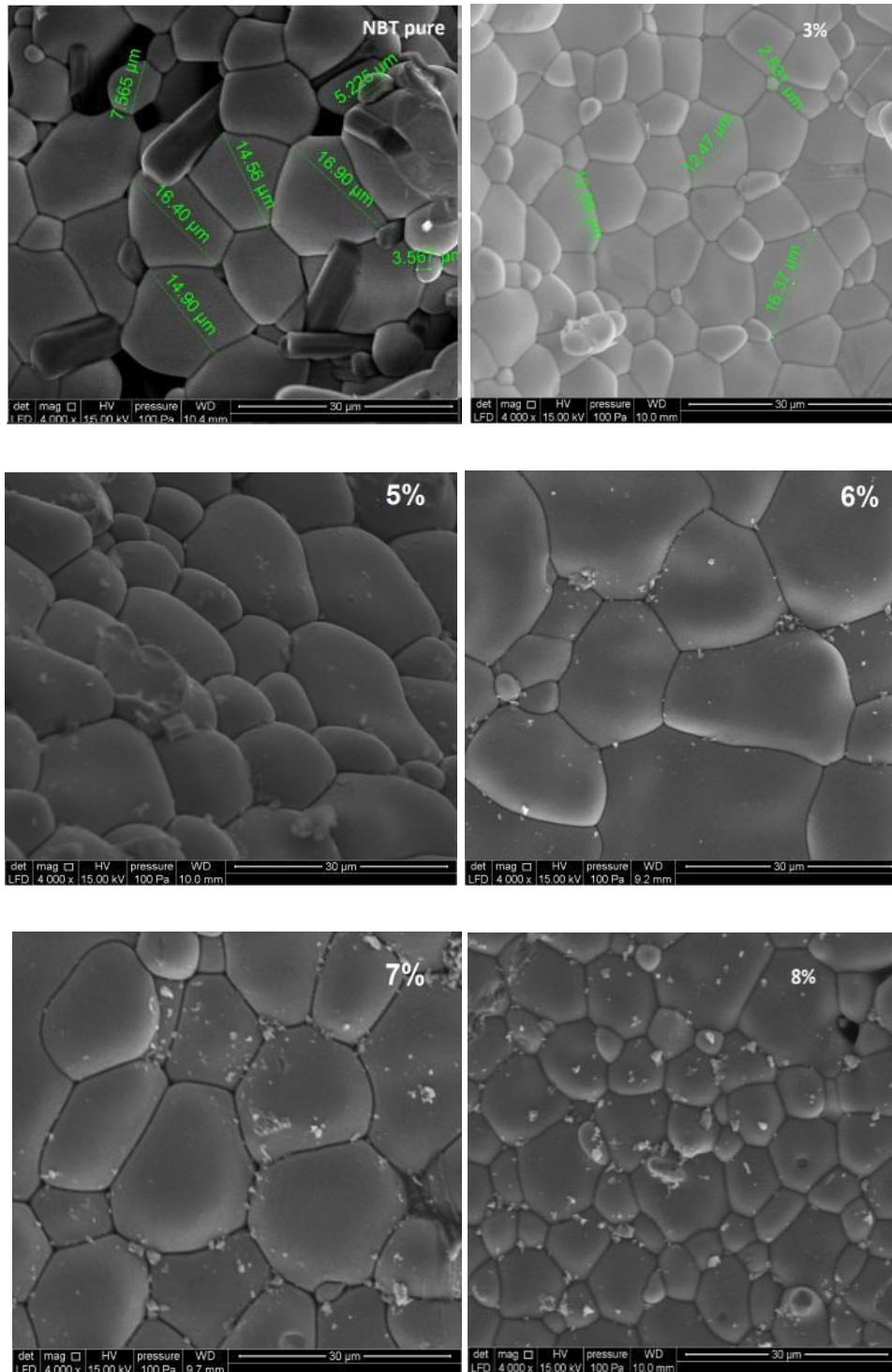


Figure V-6 Cycle thermique de frittage du $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ élaborés par la voie hydrothermale

1.3.2. Les micrographies MEB

Les clichés MEB des céramiques de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ avec ($x=0.0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.06 ; 0.07 ; 0.08 et 0.1) sont présentées sur la figure V.7. Ces images obtenues révèlent que les grains formés présentent une taille moyenne importante, relativement réguliers, moins de porosité, et de forme hexagonale pour toutes les céramiques sauf l'échantillon de $x=0,10$. Ces constatations confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. En outre, leurs morphologies varient systématiquement d'une

composition à l'autre avec la présence de petits et de gros grains qui sont répartis de manière non uniforme et cela devient assez clair pour le composé $x=0.10$. En effet, le dopage du NBT au baryum affecte la morphologie ainsi que la taille moyenne des grains.



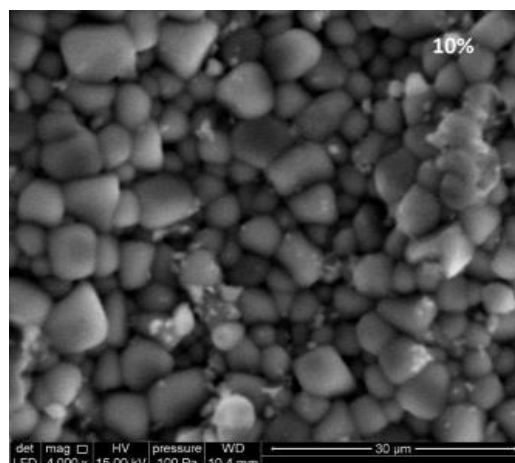


Figure V-7 Morphologie et microstructure des poudres frittées à 1000°C synthétisé par la voie hydrothermale

La figure V.8 montre l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de dopage en xBT. Lorsque la concentration en baryum augmente, la taille moyenne des grains augmente de façon régulière puis, au voisinage de la zone de transformation morphotropique MPB, elle augmente de façon importante. Elle passe par un maximum, correspondant à l'échantillon de $x=0,07$ (taille : 24,26 μm) à cette teneur en baryum, puis ensuite diminue rapidement. D'autre part, on remarque que les céramique appartenant à la zone MPB ($x = 0.05, 0.06$ et 0.07) présentent un aspect très compact et bien densifié sans la moindre impureté résiduelle ni d'aucune porosité. En effet, l'addition de BT provoque un changement significatif de la taille des grains ; il favorise le grossissement de ces derniers au cours de frittage au niveau de la zone de transformation morphotropique (MPB). Cette augmentation peut être due à la transition structurale (Rh à $Rh + T$) confirmée par l'analyse DRX et mentionnée dans la littérature.[109][190]

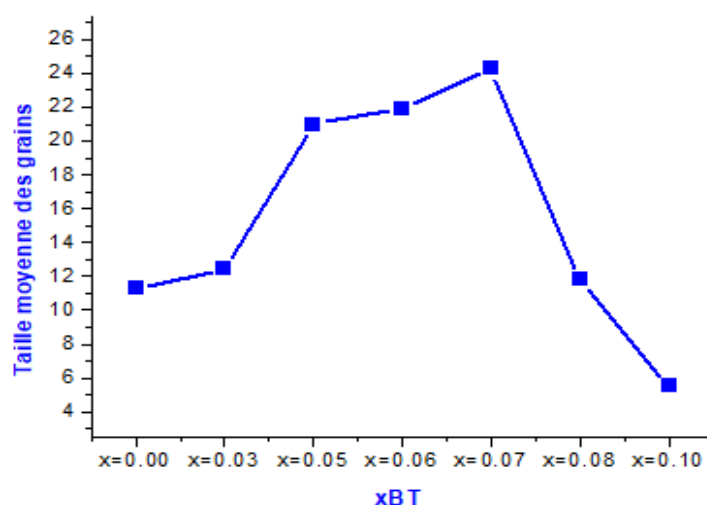


Figure V-8 Variation de la taille moyenne du grain en fonction du taux de dopage en xBT

1.4. Analyse Raman

La figure V.9 montre les spectres Raman de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ de compositions ($x=0$; 0.03 ; 0.05 ; 0.06 ; 0.07 ; 0.08 et 0.1) et de BaTiO_3 pure enregistrés à la température ambiante dans la plage de nombre d'ondes de 100 à 1000 cm^{-1} .

Le spectre Raman de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, affiche trois larges bandes centrées à 136, 280 et 530 cm^{-1} plus une très faible bande à 866 cm^{-1} . D'autre part, les bandes de vibration de BaTiO_3 sont principalement centrées à environ de 200-350 cm^{-1} et 500-650 cm^{-1} .

Kreisel et al. [191], prévoit 13 modes actifs Raman, ainsi la représentation irréductible de la maille rhomboédrique ($R3c$, $C_{\text{V}6}^3$, $Z = 2$) est la suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 \pm 9E \quad \text{Équation V-2}$$

Selon la théorie de groupe, la représentation irréductible de BaTiO_3 de structure tétragonale est la suivante:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3F_{1u} + F_{2u} \quad \text{Équation V-3}$$

Ainsi, nous pouvons observer quatre bandes dans le groupe de symétrie C_{4v} d'après Dutta et al[192] :

$$\Gamma_{C_{4v}} = 3(A_1 + E) + E + B_1 \quad \text{Équation V-4}$$

L'assignation des bandes a été effectuée dans le chapitre III (§ 6.1). De plus, nous avons observés des bandes Raman similaires que la voie solide. Ainsi, des changements semblables d'intensité et de la largeur des modes sont trouvés par la même voie. D'autre part, le spectre correspondant à la phase BT pure est en accord avec les travaux reportés par Suchanicz et al. [136] et Devi et al.[193].

Un simple examen des spectres Raman entre le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur et les autres composés montre clairement des modifications de la bande près de 136 cm^{-1} qui présente un affaiblissement et un assouplissement. En outre, nous remarquons un déplacement du mode près de 280 cm^{-1} vers les basses fréquences à mesure que la composition xBT augmente (jusqu'à environ 264 cm^{-1} pour $x = 0,07$), toutefois le mode près de 570 cm^{-1} est totalement disparu pour les composés inclue dans l'intervalle 5 % et 7% en xBT.

Wook et al [80][81] ont confirmé l'existence d'une zone de transformation morphotrope (MPB) autour de $x = 0.05$, ce qui correspond bien à nos résultats. Afin de mettre en évidence les multiples variation dans le comportement des modes en fonction de la teneur en xBT, les spectres Raman obtenus sont ensuite deconvolués avec le logiciel Peakfit [139] et ajustées par des profils de la fonction (Gauss+ Lorenz) corrigés par le facteur de Bose-Einstein, qui étaient nécessaires pour reconstruire les spectres expérimentaux (figure V.10).

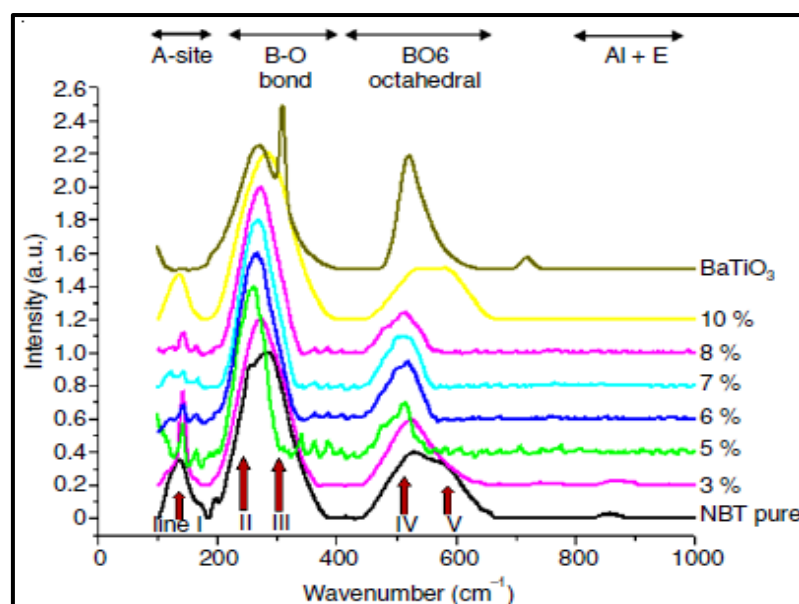


Figure V-9 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système (1-x)NBT-xBT élaborés par la voie hydrothermale

La Figure V.10 présente la déconvolution du spectre Raman de NBT donnant naissance à huit modes ainsi, lorsque la teneur en Ba^{2+} augmente nous avons révélés les changements suivants (figure V.11):

- Le premier mode (c'est-à-dire à 136 cm^{-1}), présente un décalage vers les fréquences les plus élevées au fur et à mesure que la teneur en xBT augmente (jusqu'à environ $141,5 \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 0,07$).
- La large bande centrée autour de 280 cm^{-1} est divisée en trois modes ($251, 286$ et 320 cm^{-1}), cette bande est très sensible à toutes transitions structurales et elle est dominée par les vibrations correspond aux liaisons de Na-O, Bi-O et Ti-O.
- Les modes qui se chevauchent à $480\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$ sont divisées en quatre modes (c'est-à-dire à $494, 530, 570$ et 605 cm^{-1}) et présentent deux pics relativement importants (c'est-à-dire à 530 et 570 cm^{-1}). De plus, le mode près à 530 cm^{-1} présente un décalage vers les basses fréquences à mesure que la composition en xBT augmente (jusqu'à environ 510 cm^{-1} pour $x = 0,07$).
- la largeur à mi-hauteur FWHM pour tous les modes étudiés (280 cm^{-1} et 530 cm^{-1}) présente des anomalies aux alentours de la zone de transformation morphotrope MPB. (figure V.11)

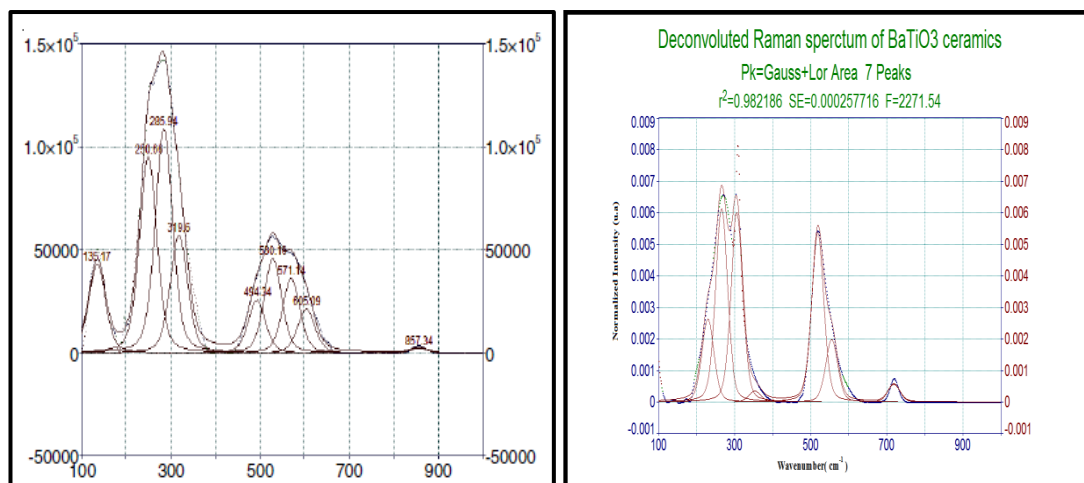
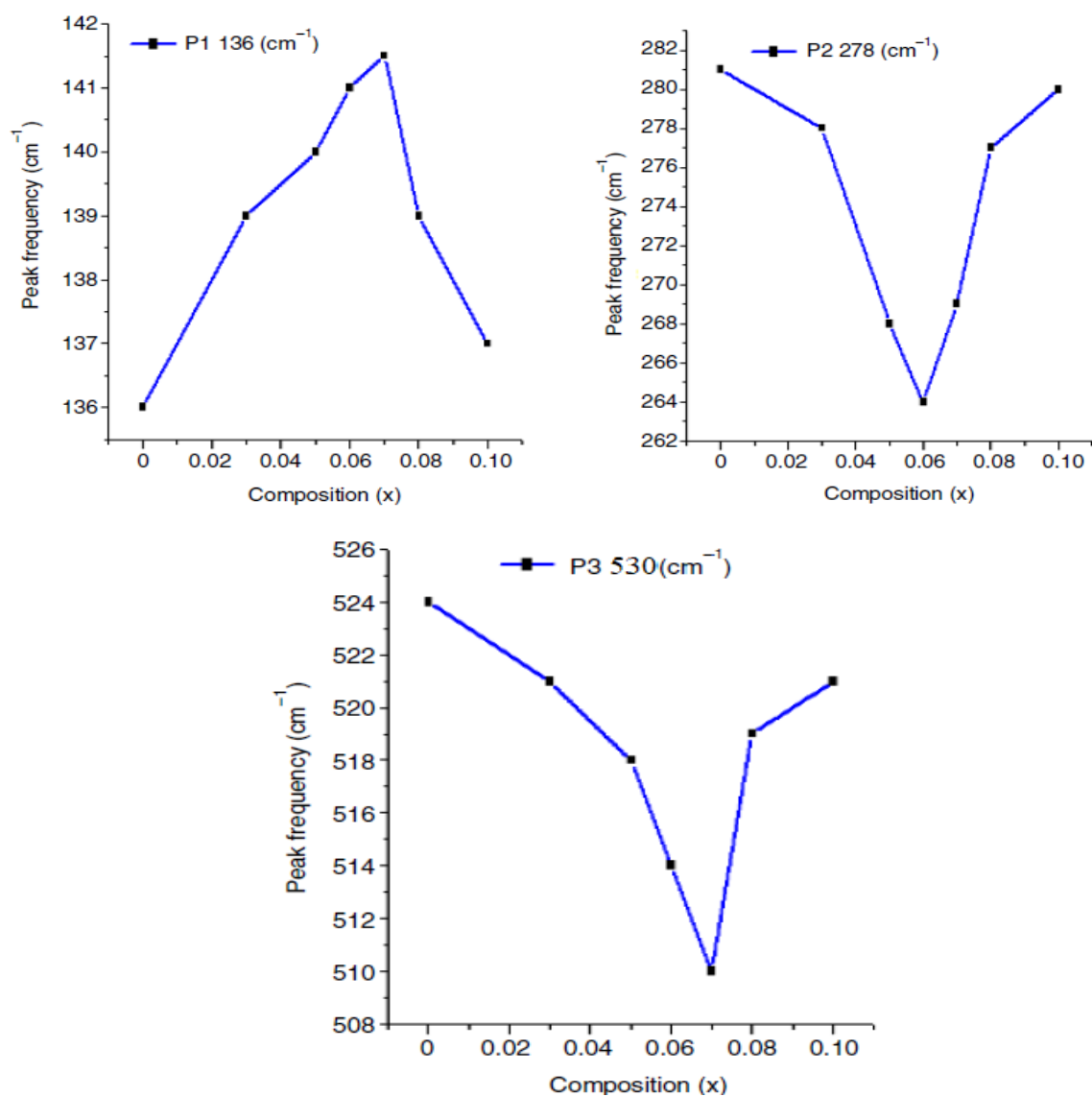


Figure V-10 Déconvolution du spectre Raman du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et BaTiO_3 obtenus par la voie hydrothermale



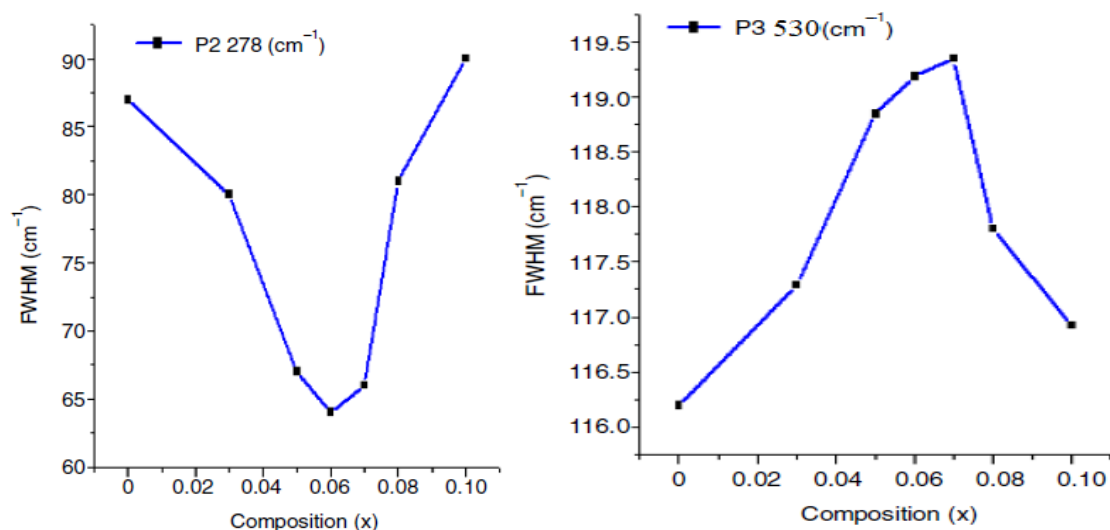


Figure V-11 Variations de la position des raies (136, 280 et 530 cm^{-1}) et de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de xBT

L'ajout du baryum dans la structure $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ crée donc des modifications très importantes au niveau de la position des modes ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) aux alentours de la zone MPB. Sur la base de ces considérations, il est possible de conclure que la phase rhomboédrique-tétragonale coexiste à $x = 0.05-0.07$, ce qui est également observé dans les résultats DRX.

2. Etude des propriétés diélectriques des pérovskites complexe $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés diélectriques du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ fritté à 1000°C pendant 4 heures. Les pastilles, de 12 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, ont été métallisées avec de la laque d'argent pour former un condensateur plan, puis séchées au four à 60°C .

Deux études ont été menées sur l'évolution de la constante diélectrique, la première concernant l'évolution de ϵ_r en fonction de la température ($40-600^\circ\text{C}$) pour différentes fréquences de mesure, et la seconde concernant l'évolution de ϵ_r en fonction de la fréquence ($500\text{Hz}-2\text{MHz}$) sur une large gamme de température.

2.1. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en fonction de la température

Les figures (V.12) et (V.13) montrent les courbes de variation de la constante diélectrique enregistrée pour les échantillons de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ à différentes compositions de ($x=0.00$; 0.05 ; 0.06 ; 0.07 ; 0.08 et 0.1). Les mesures sont réalisées en montée et en descente en température pour différentes fréquences.

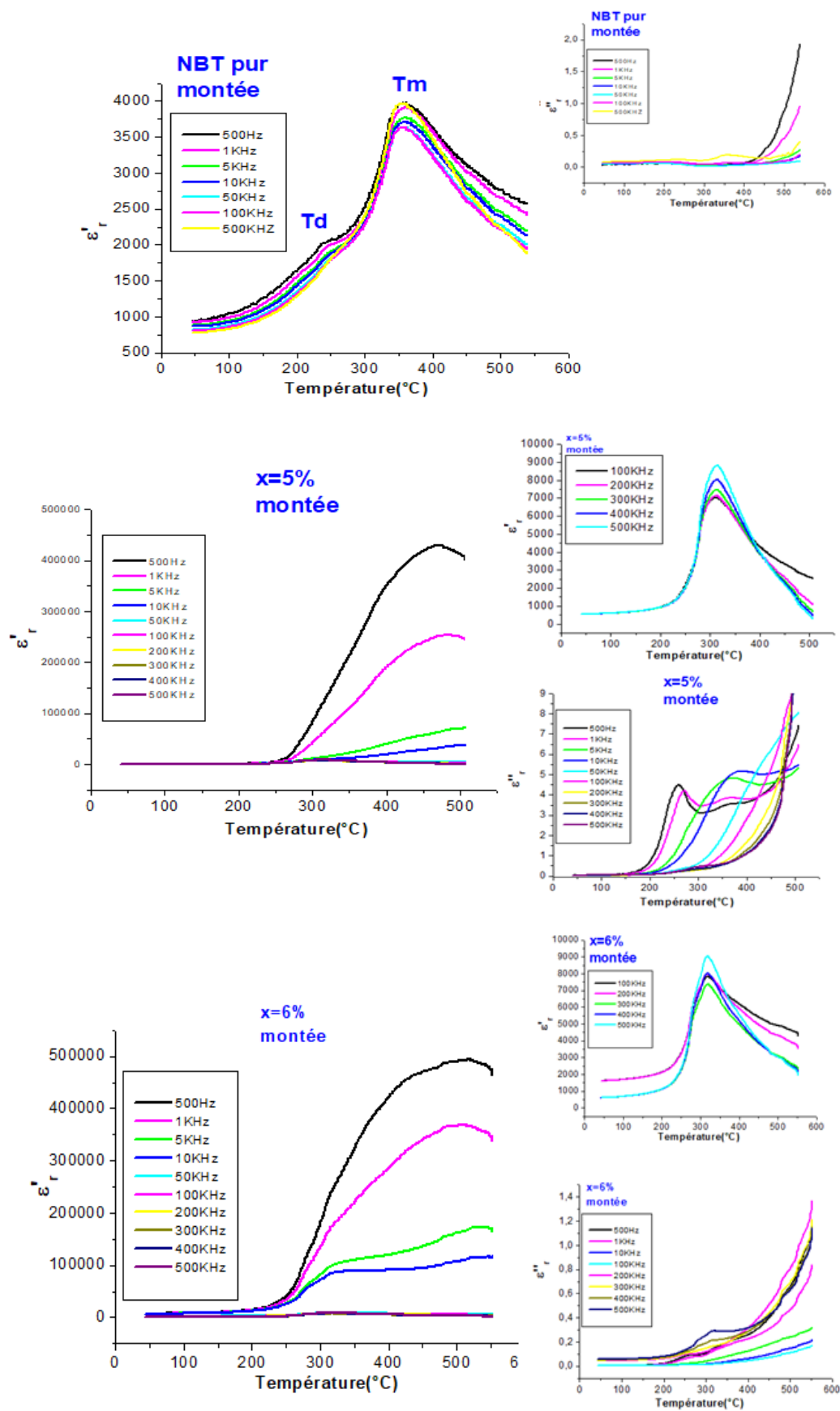
❖ Étude de la montée en température du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$

La figure V.12 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de montée en température. Nous observons alors deux anomalies notées (T_d et T_m) en fonction de la température.

Lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente de façon régulière puis, un épaulement assez bien défini apparaît au voisinage de la température T_d pour tous les pourcentages, cette anomalie observée et attribuée à la transition de phase ferroélectrique–antiferroélectrique [100], ensuite elle augmente fortement et passe par un maximum à la température T_m , puis diminue rapidement. L'anomalie à T_m correspond à la température de transition d'un état antiferroélectrique à un état paraélectrique. [142]

On remarque aussi que la température de transition à T_m se décale vers les hautes températures au fur et à mesure que la composition en xBT augmente (jusqu'à environ 485°C pour $x = 0,06$). Ceci montre que le baryum influe sur T_m . En d'autres termes, l'apparition de la symétrie tétragonale favorise le déplacement de T_m vers des températures élevées lorsque le taux de dopage, x , augmente. En outre, la permittivité maximale autour de T_m est étendue ; elle couvre une plage de température importante en raison de l'hétérogénéité de la composition chimique au site A (Na^+ , Bi^{3+} et Ba^{2+}) qui entraînerait une distribution de la température de transition et donc un élargissement du pic. Le caractère diffus du système est évident, comme nous l'avons déjà constaté pour les céramiques élaborées par la méthode de l'état solide. Cela est probablement dû à l'augmentation du désordre chimique induit par la substitution sur le site A.

D'autre part, nous pouvons remarquer que la valeur de la partie réelle de la permittivité ϵ_{rmax} augmente avec x lorsque la valeur de celle-ci est comprise entre 5% et 7%, puis elles diminuent pour les taux de substitution plus élevés (i.e, ≥ 0.08). En conséquence, la polarisation est très importante pour les céramiques de la zone MPB.



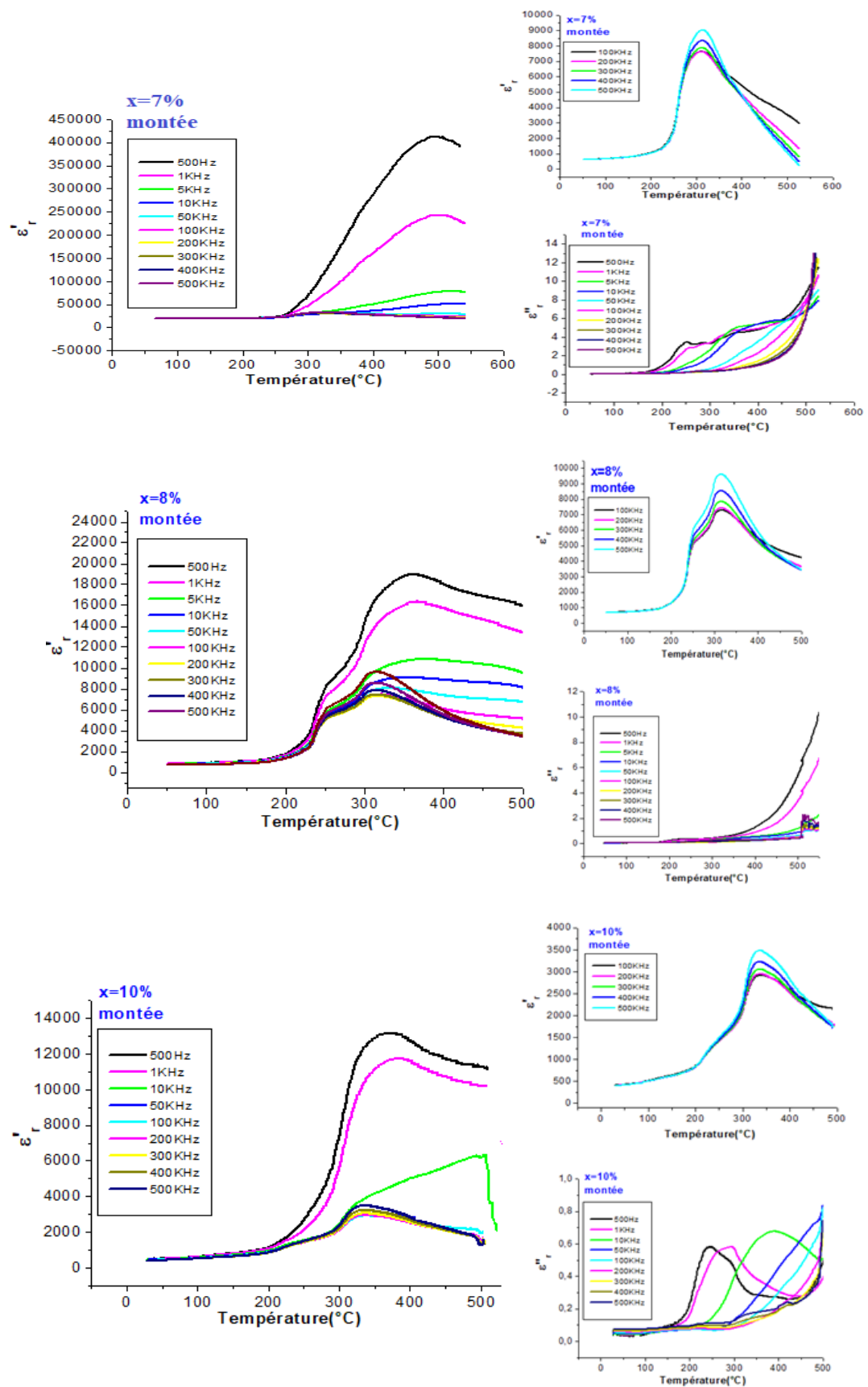


Figure V-12 Evolution de la permittivité diélectrique relative dans le processus de montée en température des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ frittées à 1000 °C.

Cette figure révèle aussi que la valeur maximale de la constante diélectrique ϵ_{rmax} obtenue au voisinage de la zone MPB pour les basses fréquences (i.e, $\leq 10\text{KHz}$) est colossale, soit de l'ordre de 400.000 pour la céramique de $x=0,07$ (tableau V.3). Ainsi, la zone MPB influe fortement sur le comportement diélectrique du matériau, même à de faibles concentrations en baryum. Toutefois, nous avons constaté que cette valeur de ϵ_{rmax} diminue à mesure que la fréquence augmente (i.e, $\geq 100\text{KHz}$) et présente des valeurs de l'ordre de 8892 enregistrés pour les céramiques de la zone MPB (tableau V.3). Ce comportement est influencé par la nature compétitive des différents types de polarisation.

Afin de confirmer la validité de ces valeurs colossales aux basses fréquences, nous nous sommes basés sur l'étude du comportement diélectrique pendant le refroidissement, étant donné que lors de ce processus, les matériaux deviennent plus stables et plus homogènes.

Pour les pertes diélectriques, on remarque qu'elles sont faibles entre la température ambiante et 300°C , au-delà de 400°C elles augmentent très rapidement, ce qui peut être due à un accroissement considérable de la conductivité électrique à haute température.

Tableau V-3 Propriétés diélectriques des céramiques NBT-xBT pour la gamme de fréquences de 500 Hz et 100KHz

xBT	ϵ_r à $T^\circ/\text{am-}$ biente	$\tan\delta$ à $T^\circ/\text{am-}$ biente	T_d ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r à T_m 500 Hz	ϵ_r à T_m 100KHz
x=0.00	962	0.15	242	357	3979	3612
x=0.05	3117	0.23	278	447	49784	6788
x=0.06	3178	0.18	286	485	258338	6958
x=0.07	3247	0.24	275	468	437325	8892
x=0.08	1785	0.21	259	359	19121	8308
x=0.10	1652	0.17	245	342	13458	3259

❖ Étude de la dispersion en fréquence

Afin d'exprimer la dispersion en fréquence de T_m , on utilise généralement la relation empirique, c'est-à-dire via le calcul de ΔT . Nous considérons que ΔT est défini comme la différence entre la température T_m pour la fréquence la plus élevée et celle correspondant à la fréquence la plus basse, donnée par la relation suivante:

$$\Delta T(\text{partie réelle}) = T_{\text{max}}(400\text{Hz}) - T_{\text{max}}(10\text{KHz}) \quad \text{Équation V-5}$$

Le tableau V.4 regroupe les différentes valeurs de ΔT en fonction du taux de xBT. L'analyse du tableau montre que la dispersion augmente à partir de $x = 0,00$. En d'autres termes, ΔT augmente pour les compositions x comprises entre 0.05 et 0.07, puis diminue pour les taux de substitution supérieurs ou égal à $x = 0.08$.

En effet, le minimum de dispersion est obtenu pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur avec un écart significatif par rapport aux autres matériaux. Les résultats présentés montrent que l'augmentation du taux de substitution favorise la relaxation diélectrique dans la zone morphotropique du MPB. Le comportement de relaxation est associé à la présence de nano-régions polaires. Ces nano-régions ont été observées dans de nombreux matériaux au-dessus de la température T_m , en jouant un rôle crucial dans la relaxation diélectrique [125].

Tableau V-4 Évolution de la dispersion en fréquence par l'intermédiaire de ΔT en fonction de x , avec x représentant la teneur en Ba^{2+} tel que $0.00 \leq x \leq 0.10$.

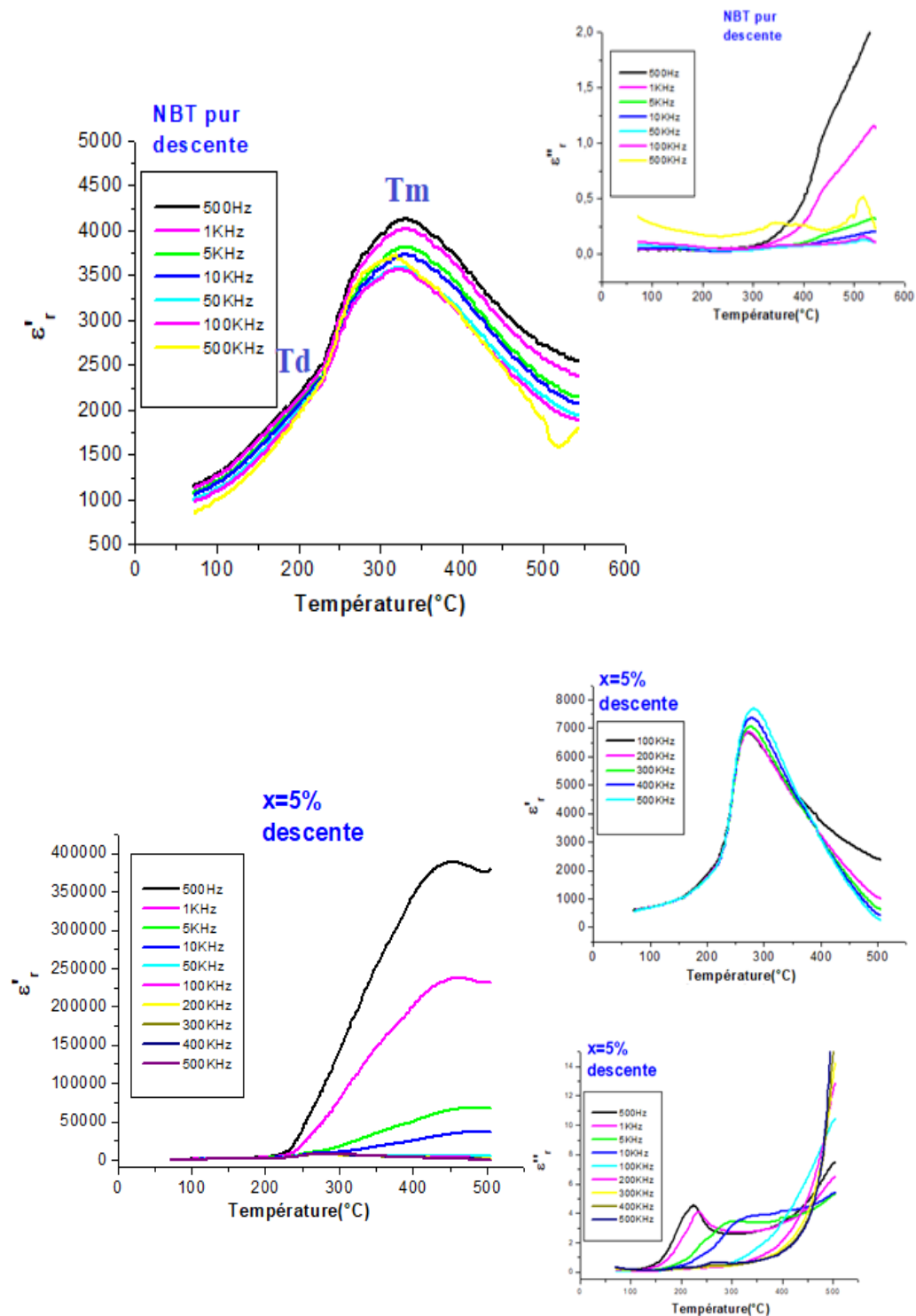
xBT	ΔT (°C)
0.00	8
0.05	15
0.06	17
0.07	13
0.08	10
0.10	9

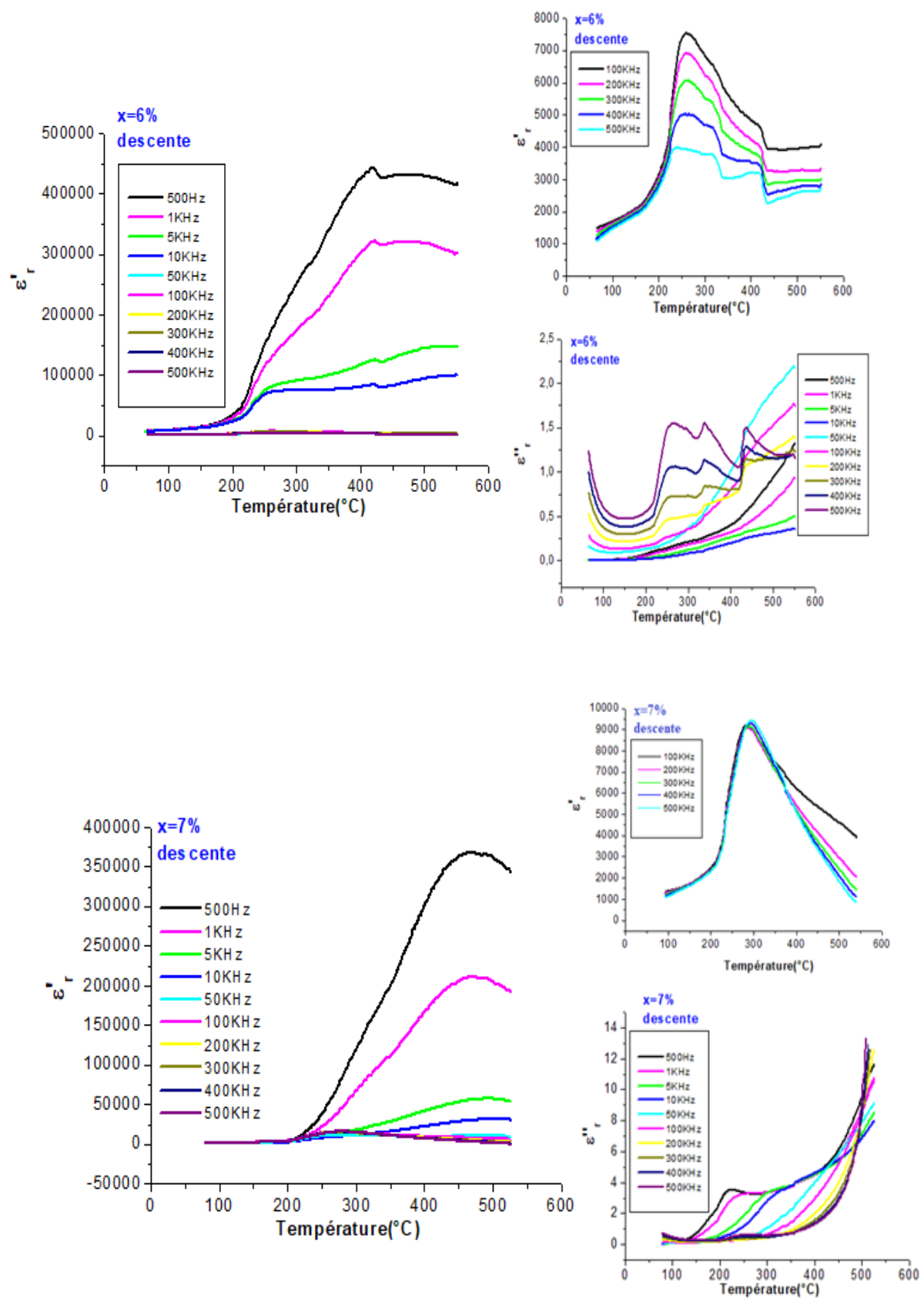
❖ Étude de la descente en température du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$

La figure V.13 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de descente en température.

Lors du refroidissement des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$, la figure montre que les deux anomalies (T_d et T_m) ont lieu en fonction de la température pour tous les échantillons et qu'elles sont associées à des transitions de phase. Ces dernières sont clairement visibles dans le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur vers $T_d=224^\circ\text{C}$ et $T_m=330^\circ\text{C}$. Ainsi, elles sont bien observables sur les courbes de pertes diélectriques ($\tan\delta = f(T)$) en tant que maxima. D'autre part, on remarque que les valeurs colossales de $\epsilon_{r\max}$ à basse fréquence sont affichées pour tous les échantillons de la zone MPB où coexistent les deux phases rhomboédrique et tétragonale. Elles

résultent probablement de la substitution de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par BaTiO_3 , qui induit l'apparition de nouveaux mécanismes de polarisation dans les basses fréquences (i.e., $\leq 10\text{KHz}$), dont l'origine est inconnue, exprimés dans la zone MPB lorsque la polarisation devient maximale. Par ailleurs, nous constatons que la valeur de ϵ_{rmax} en montée est légèrement faible que celle en descente. On note également un décalage en température, comme le montre le cycle d'hystérésis du NBT pur présenté dans la figure V.14.





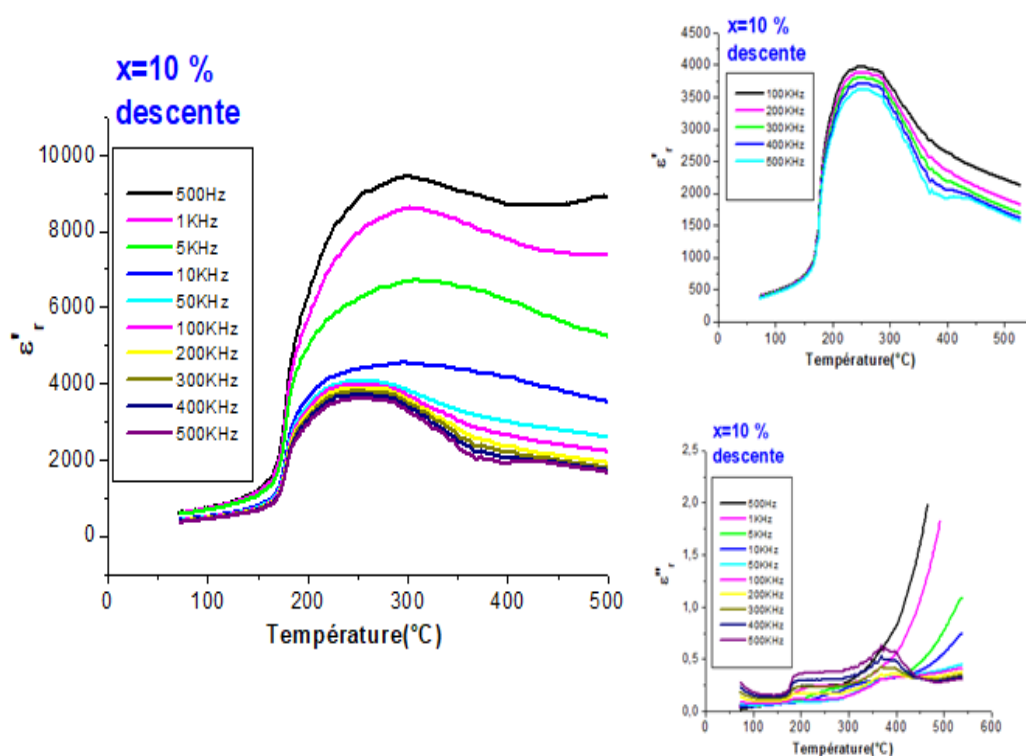


Figure V-13 Evolution de la permittivité diélectrique relative dans la phase de descente en température des céramiques $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ frittées à 1000°C

Pour les courbes de $\tan\delta = f(T)$, nous observons que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante pour tous les pourcentages, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. De plus, nous constatons que les pertes diélectriques augmentent avec la température jusqu'à T_d et ensuite elles augmentent rapidement à la température 300°C - 400°C .

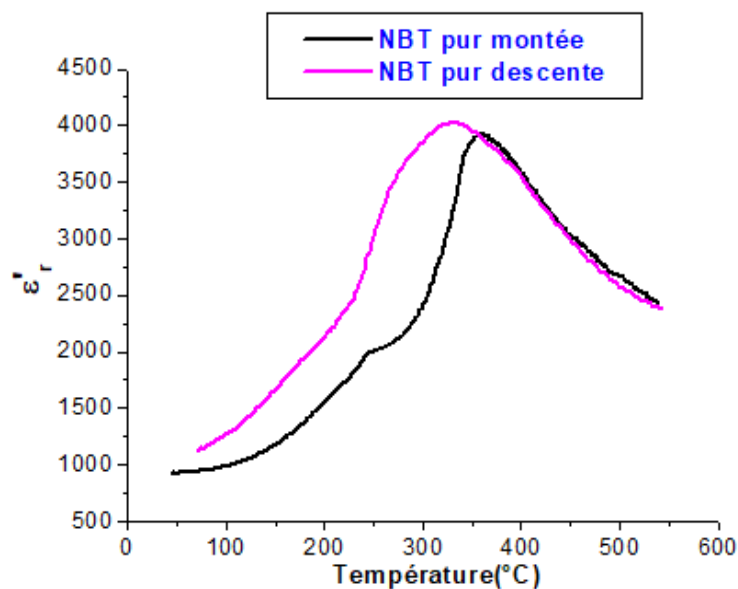
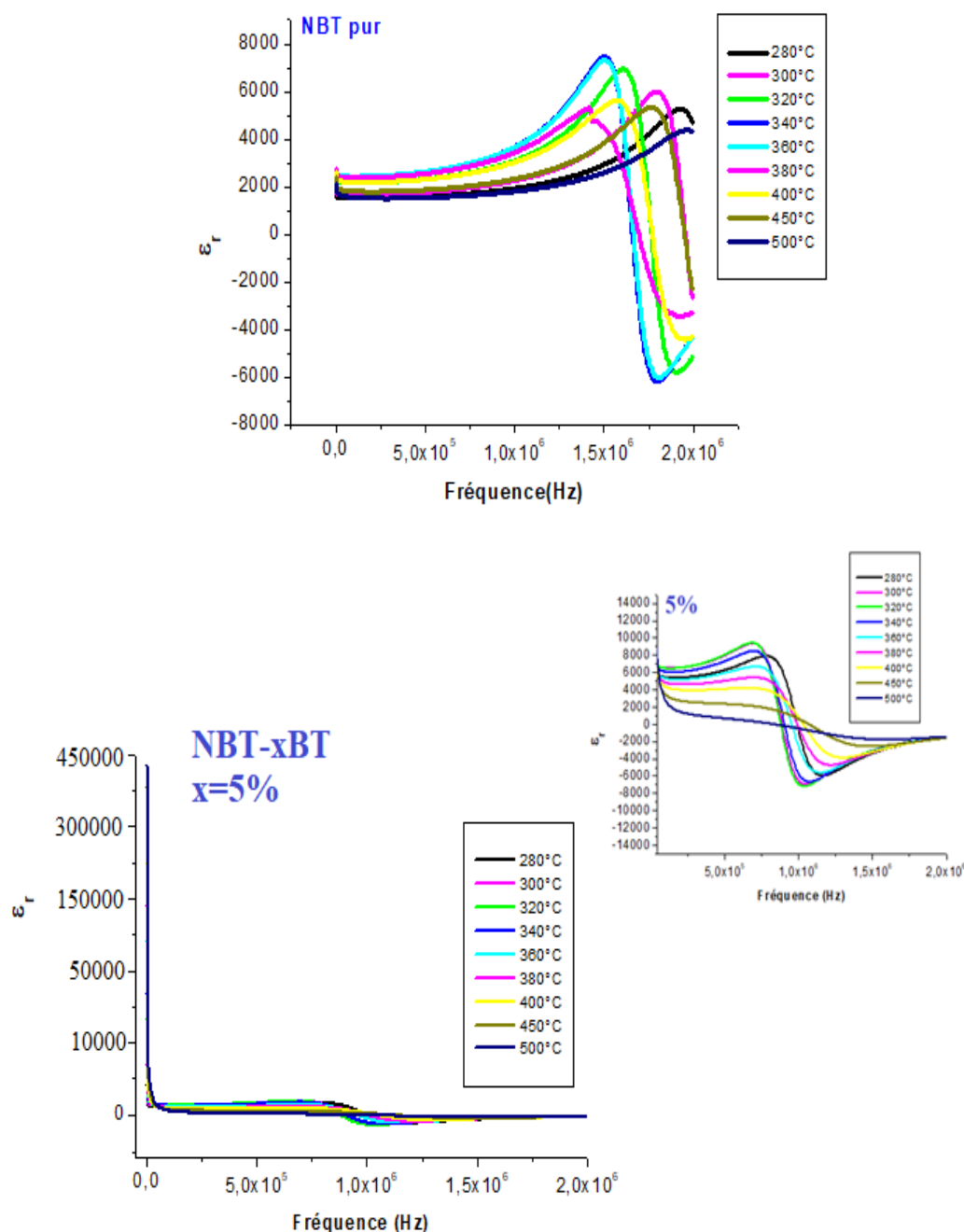
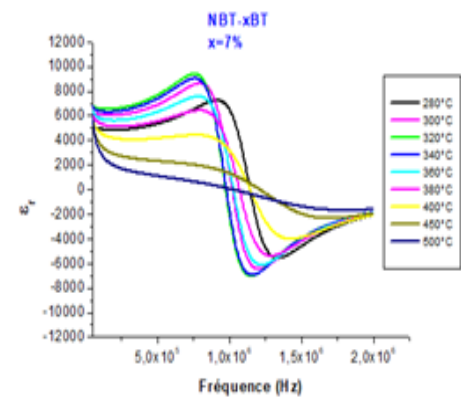
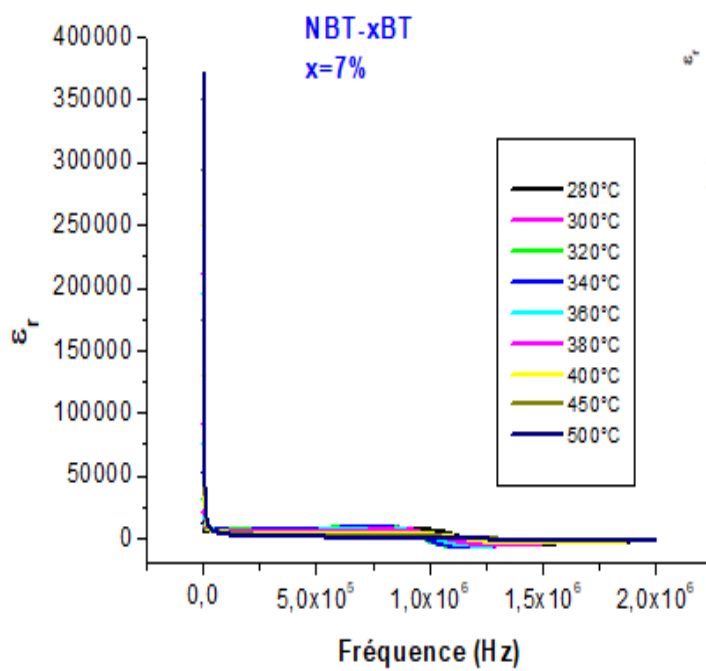
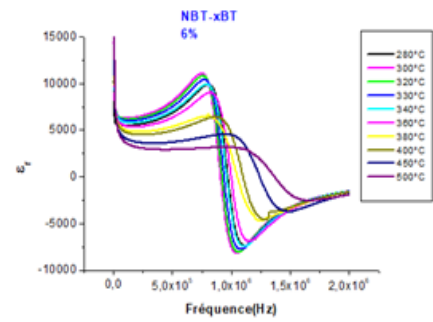
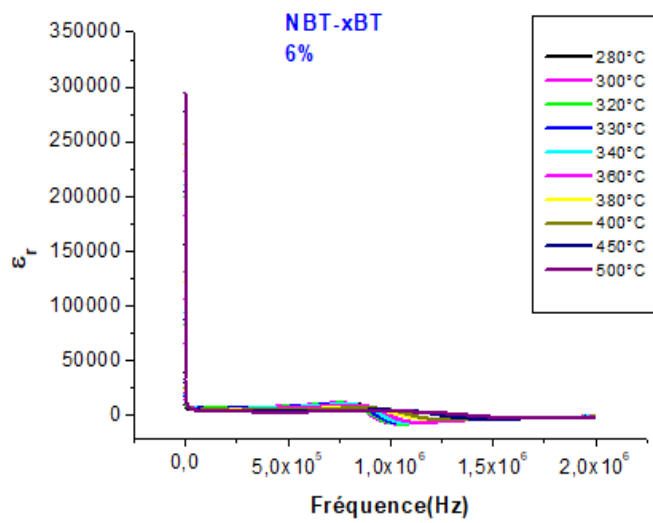


Figure V-14 Cycle d'hystérésis de NBT pur à la fréquence 1KHz

2.2. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la fréquence

Dans cette étude, nous examinons l'évolution des propriétés diélectriques des différentes compositions du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ en fonction de la fréquence pour différentes températures. Ces mesures ont pu être réalisées sous air avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et pour différentes fréquences allant de 500 Hz à 2 MHz, à l'aide d'une impédance mètre HP 4284A et d'un four régulé en température. L'ensemble est piloté par un ordinateur. La figure V.15 montre les courbes de variation de la constante diélectrique enregistrée pour les échantillons de $(1-x)\text{NBT-}x\text{BT}$ avec ($x = 0,00 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$).





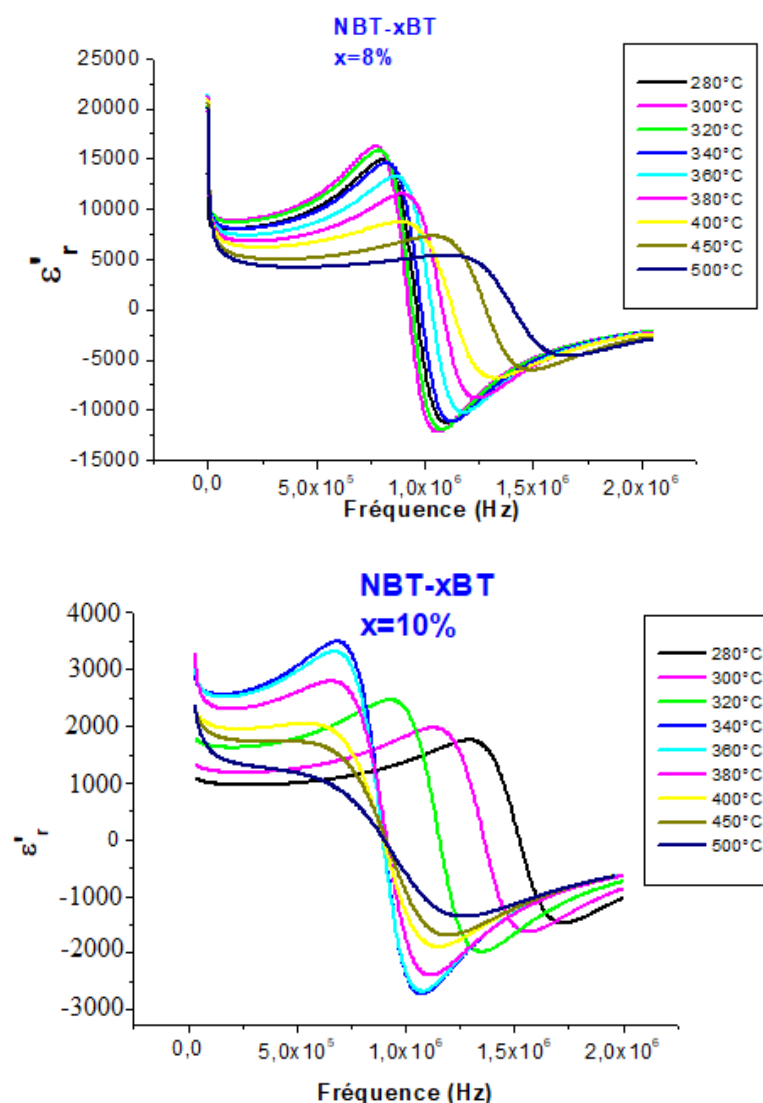


Figure V-15 Evolution de la constante diélectrique, à différentes températures, en fonction de la fréquence du système (1-x)NBT-xBT, frittées à 1000 °C durant 4hrs.

Nous observons deux anomalies notées A et B en fonction de la fréquence pour tous les échantillons. Pour la céramique de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ pur, lorsque la fréquence augmente, la constante diélectrique augmente de façon régulière, puis au voisinage de l'anomalie notée A, elle augmente fortement. Elle passe par un maximum, correspondant à la fréquence dite de résonance (f_r), à cette fréquence, puis diminue rapidement pour une fréquence proche de l'anomalie B appelée anti-résonance (f_a). De plus, ces constatations sont aussi valables pour tous les matériaux du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ avec ($x = 0,00 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$). D'autre part, les céramiques appartenant à la zone morphotrope MPB affichent des valeurs colossales de la constante diélectrique aux basses fréquences (i.e, $\leq 10\text{KHz}$). Cette évolution s'accompagne d'un changement structural résultant de la coexistence des phases

rhomboédrique (R3c) et tétragonale (P4bm) au sein de cette zone de MPB, confirmée par le raffinement de Rietveld. En effet, la zone MPB a une forte influence sur le comportement diélectrique du matériau, surtout aux basses fréquences. Ainsi, lorsque la teneur en baryum augmente, nous observerons une augmentation de la valeur de la permittivité diélectrique. Toutefois, au-delà de la zone morphotropique (MPB), la permittivité diélectrique maximale diminue pour les régions riches en Ba^{2+} ($x=8\%$ et 10%). Au fur et à mesure que la température augmente, la position de l'anomalie A se déplace vers les basses fréquences jusqu'à une température critique $T(\text{fr})=360^\circ\text{C}$ pour le NBT pur où il y a un déplacement de résonance inverse (fr) vers les hautes fréquences avec une diminution de la constante diélectrique. Nous avons tracé, sur la figure V.16, l'évolution de la température de résonance $T(\text{fr})$ en fonction de la teneur en baryum. Cette figure montre que la température $T(\text{fr})$ associée à la résonance diminue jusqu'à une température minimale ($T(\text{fr})=320^\circ\text{C}$), puis augmente au-delà de la zone morphotropique. En outre, la position de la température de résonance $T(\text{fr})$ se déplace vers les basses fréquences dans la phase ferroélectrique et vers les hautes fréquences dans la phase paraélectrique. Ces constatations sont en bon accord avec celles des céramiques élaborées par la méthode de l'état solide, avec un écart significatif de la valeur de la constante diélectrique.

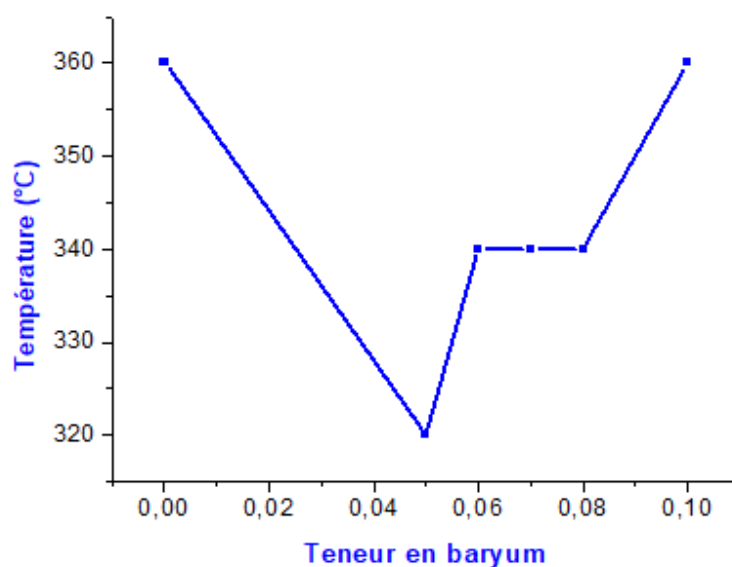


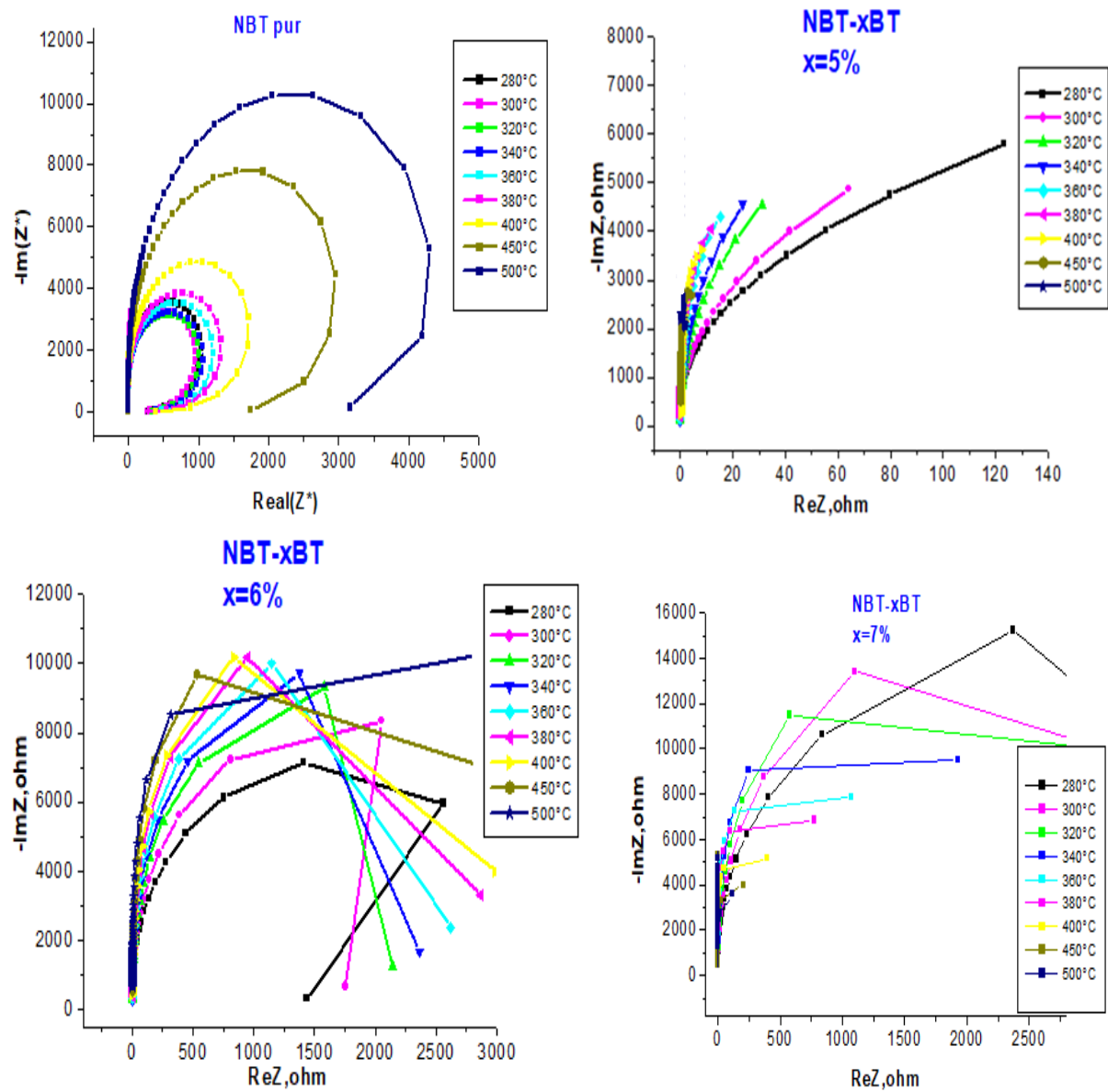
Figure V-16 Evolution de la température de résonance $T(\text{fr})$ en fonction de la teneur en baryum.

2.3. Etude de l'impédance

L'impédance électrique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ , ou en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') avec :

$$Z(\omega) = Z' + i Z'' \quad \text{Équation V-6}$$

La figure V.17 montre les diagrammes d'impédance complexe ($Z'' = f(Z')$) du système $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ avec ($x = 0,00 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08$ et $0,10$) obtenus à différentes températures de mesure.



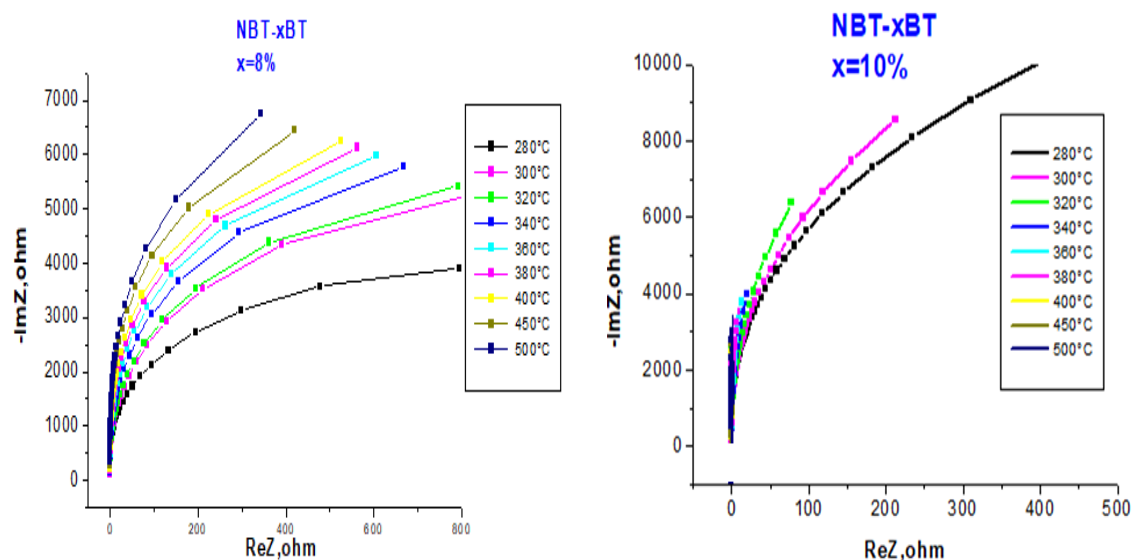


Figure V-17 Diagramme d'Argand pour les céramiques de $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ à différente température

A partir de ces courbes, nous constatons que les points expérimentaux sont situés sur des demi-arcs centrés par rapport à l'origine et ayant des centres au-dessous de l'axe des réels.

Les diamètres des demi-arcs augmentent lorsque la température augmente qui correspond à l'augmentation de la valeur de la résistance des composés de la zone morphotrope MPB lors de l'augmentation de la température. Ainsi, l'interface matériau-électrode et les parois des domaines ne contribuent pas à la réponse électrique.

La présence de joints de grains dans le matériau conduit généralement à l'observation d'un second arc de cercle dans le diagramme d'Argand. Cependant, il est possible dans des cas de céramique de ne pas observer distinctement ce second arc, il peut soit être masqué par un premier arc circulaire déformé, soit être complètement absent du diagramme, ce qui est notre cas.

En outre, les spectres $Z''=f(Z')$ varient en fonction de l'augmentation des taux de dopage reflétant l'insertion et l'interaction du baryum avec le NBT. Ces résultats semblent être en accord avec ceux rapportés par El Basset et al.[194]

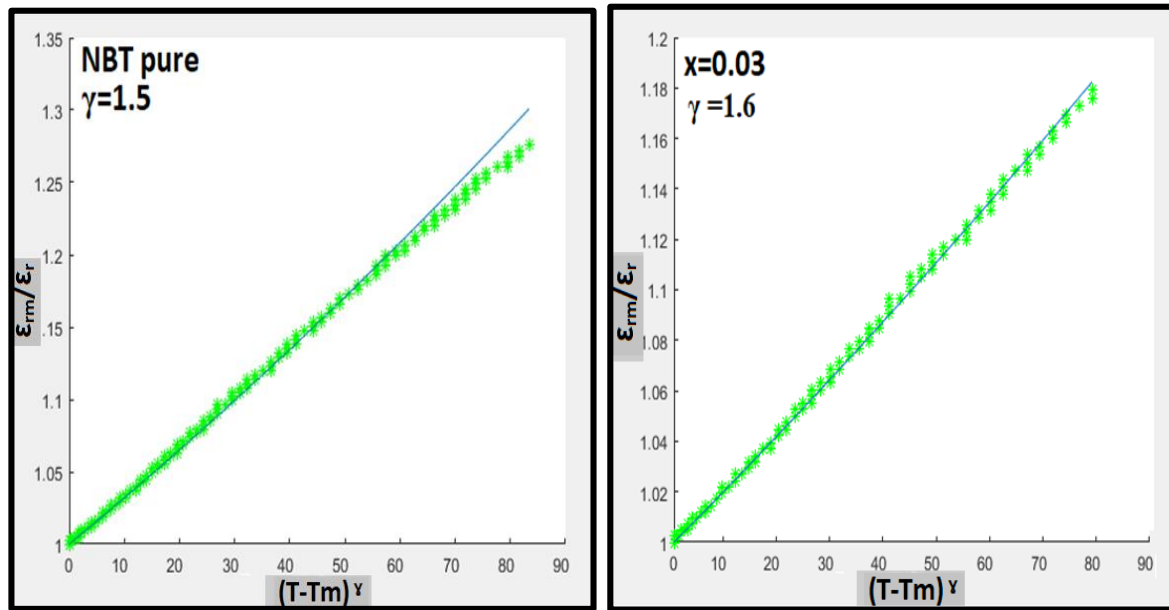
2.4. Caractère diffus

Le degré de diffusivité γ est mesuré à partir de la loi d'Uchino modifiée par N.S Echatoui et al [105]. Elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{r \max}} \left[1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma} \right]$$

Où $\varepsilon_{r \max}$ est la valeur de la permittivité maximale à la température de transition de phase T_m .

Le paramètre de diffusivité γ a une valeur de 1 pour les ferroélectriques idéaux et de 2 pour les relaxeurs. À partir de $\frac{\varepsilon_{r \max}}{\varepsilon_r}$ en fonction de $(T - T_m)^\gamma$ le paramètre de diffusivité γ est déterminé pour une fréquence de 100kHz (figure V.18). Les valeurs obtenues de γ et de δ sont indiquées dans le tableau IV.5.



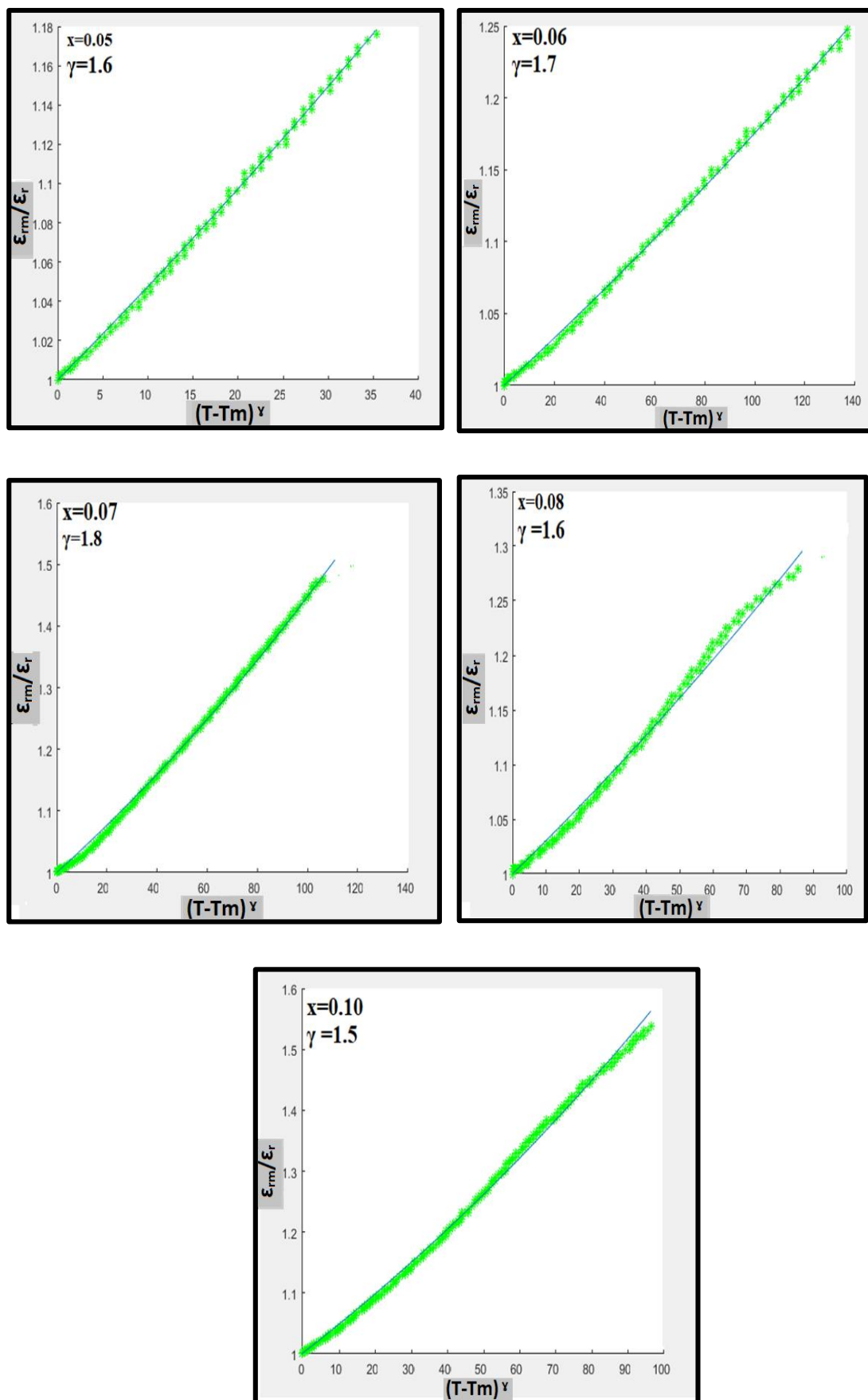


Figure V-18 Modélisation du comportement diffuse des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Une relation linéaire est observée pour cette série d'échantillons, ainsi, on constate que cette loi est satisfaite pour tous les échantillons de ce système. Les résultats montrent que le paramètre de diffusivité γ augmente avec l'augmentation de la teneur en xBT de $\sim 1,5$ pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur à $\sim 1,8$ pour $x = 0,07$, puis commence à diminuer. Il est probable que les valeurs élevées de γ près de la zone de transformation morphotripique MPB (pour $x \sim 0,07$) proviennent du désordre au sien du site A ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ et Ba^{2+}). Nous remarquons aussi une variation importante du facteur de diffusion δ en fonction de l'augmentation du taux de dopage (tableau V.5). Ceci confirme clairement le caractère diffus de ces matériaux

Tableau V-5 Les valeurs de γ et δ en fonction de taux de baryum de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ à 100KHz

xBT	Les valeurs de γ de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$	Les valeurs de δ de $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$
0.00	1.5	220
0.03	1.6	235
0.05	1.6	225
0.06	1.7	242
0.07	1.8	260
0.08	1.6	254
0.1	1.5	230

PARTIE B. Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

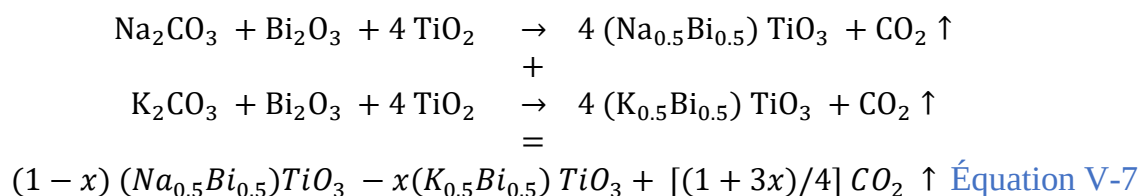
1. Synthèse de la solution solide $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale

L'étude par voie solide du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ proposée au chapitre IV a mis en évidence l'intérêt du système binaire qui se distingue par des biens meilleures propriétés électriques. La localisation de la zone de transformation morphotropique MPB pour ce système a été estimée entre $x=0.16$ et 0.20 en potassium. La synthèse hydrothermale de cette composition permettrait l'obtention d'une poudre de grande pureté et à stoechiométrie contrôlée. Ainsi, ses caractéristiques diélectriques pourraient être en conséquence mieux appréciées. Cette partie présente le protocole de synthèse qui a été adopté permettant une intégration contrôlée et reproductible des réactifs de départ (bismuth, sodium et potassium) se forme

d'oxyde et de carbonates. De plus, il a été constaté qu'il n'existe pas de références bibliographiques portant sur cette synthèse hydrothermale qui utilise les carbonates et les oxydes comme précurseurs de départ. En effet, ce travail consiste tout d'abord à déterminer la faisabilité de notre protocole expérimental discuté au chapitre II § 4.3 afin d'obtenir des céramiques bien cristallisées avec un taux de densification élevé, grâce à un traitement thermique à basse température (200°C). Les étapes d'élaboration et de frittage seront abordées dans cette partie afin d'avoir des céramiques plus denses.

1.1. Procédé d'élaboration

La synthèse du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été menée par la méthode hydrothermale définie au chapitre II. La formule de la réaction chimique que nous avons choisie pour cette étude est la suivante:



Le tableau suivant montre les différents produits chimiques utilisés pour la synthèse :

Tableau V-6 Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité g·cm ⁻³
Na ₂ CO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi ₂ O ₃	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO ₂	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
K ₂ CO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	891	2,428

Les différentes étapes utilisées pour la synthèse des poudres de type $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ nommées $(1-x)\text{NBT}$ - $x\text{KBT}$ sont schématisées dans l'organigramme de la figure V.19.

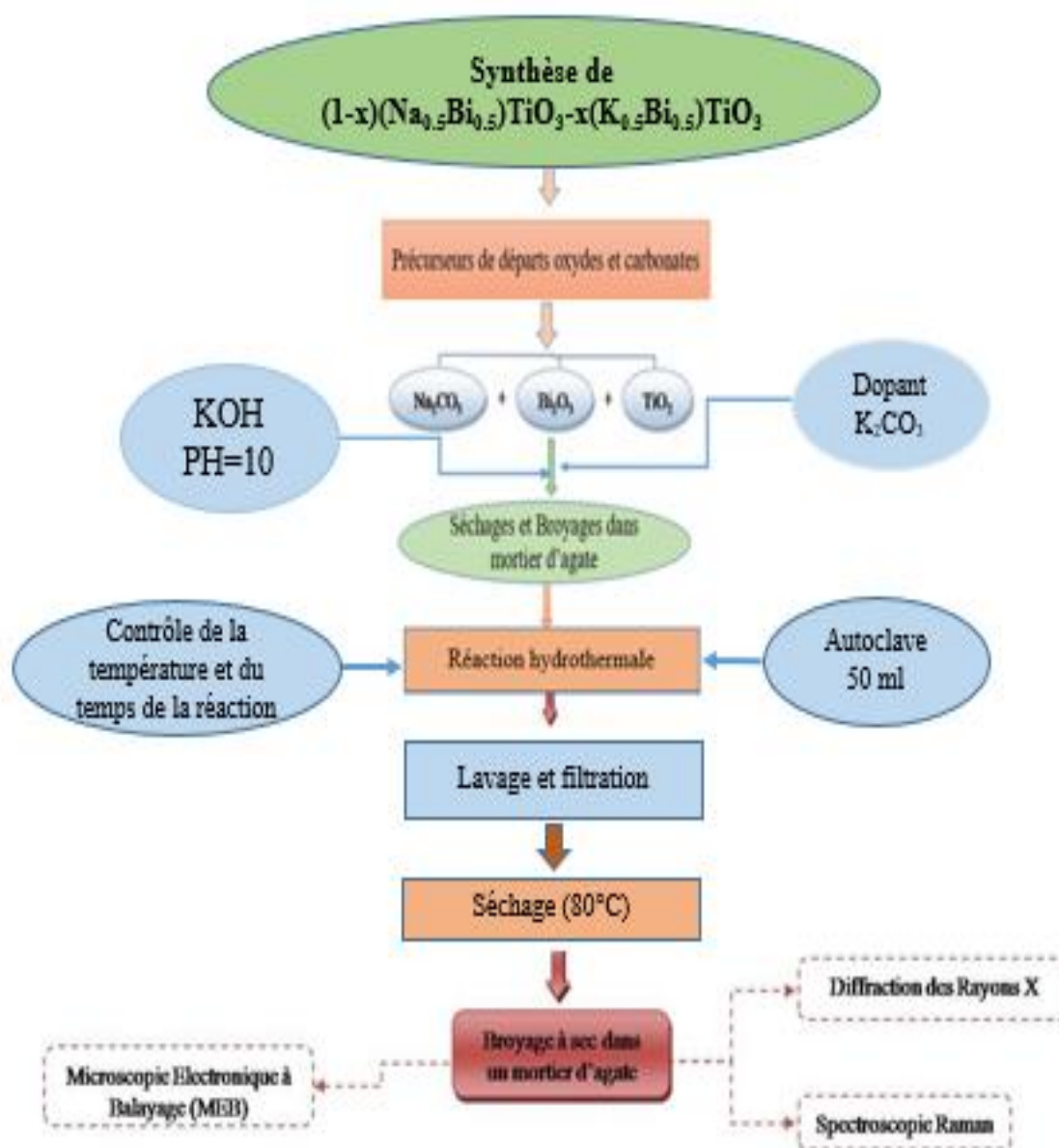


Figure V-19 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale

1.2. Traitement thermique

Les réactifs de départ sont soumis à un traitement thermique à basse température de 200°C pendant 24 heures dans un milieu basique (pH=10). Ce cycle de température est caractérisé par une augmentation de la température avec une vitesse de 5°C/min jusqu'à 200 °C, suivie d'une stabilisation à 200 °C pendant 24 heures pour permettre la réaction chimique, puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans la figure V.20.

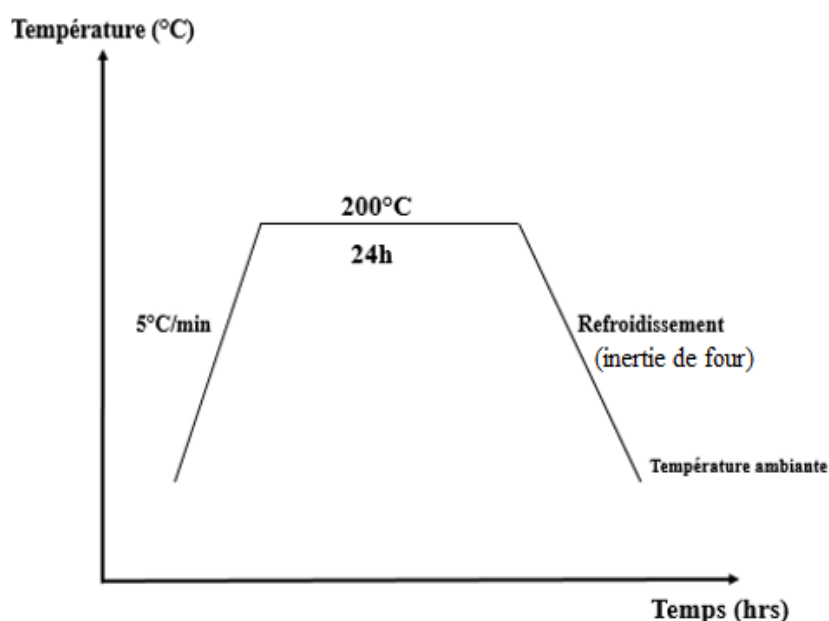


Figure V-20 Cycle de traitement thermique du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1.3. Mise en forme

Après élaboration hydrothermale, les poudres obtenues seront lavées au moyen d'eau distillée jusqu'à obtention d'une solution neutre puis séchées à une température de 80°C, ensuite comprimées dans une presse sous forme de pastille à une pression de 8 tonnes. Le but du pressage est d'augmenter fortement la densité des échantillons traités afin de les renforcer avant de les soumettre au four pour le frittage. En outre, pour réduire les frictions de parois des particules et pour faciliter le compactage, on ajoute de l'APV (solution aqueuse d'alcool polyvinylique). Au final on obtient des poudres sous forme cylindrique d'un diamètre de 12mm.

2. Caractérisation structurale par diffraction X

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° et un temps de 1s/pas. La plage de mesure choisie est de 10° à 80°.

La synthèse est réalisée pendant 24 heures à 200°C dans une solution basique de KOH à 10M. De telles conditions ont été évoquées également par Imen Krad et al. [163] qui ont révélé la présence des phases secondaires pour des temps de réaction inférieur à 24hrs, ce qui suggère qu'un temps de réaction plus long (i.e, $\geq 24\text{hrs}$) favorise la cristallisation des poudres $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. De plus, Xiang-PingJiang et al.[162] ont confirmé qu'une concentration appropriée de KOH à 10M favoriserait la cristallisation de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$.

La figure V.21 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les composés de type $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à des différentes compositions ($x=0$; 0.12; 0.16; 0.17; 0.18; 0.19; 0.20; 0.30 et 1). Les diffractogrammes ne présentent que les pics caractéristiques de la structure pérovskite pure ABO_3 . Nous pouvons donc conclure que la température du traitement thermique à 200°C était suffisante pour la cristallisation complète de nos matériaux, ce qui nous permet de supposer que les ions Na^+ , Bi^{3+} et K^+ diffusent entièrement dans le site A de la structure pérovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pour former des solutions solides homogènes. En outre, le potassium ne doit pas se diffuser dans le site B en raison du faible rayon du Ti^{4+} . Alors que, les rayons de K^+ et de Bi^{3+} sont proches.[162] Le dopage s'accompagne d'un léger décalage des pics. Il en résulte une variation conséquente des paramètres de la maille.

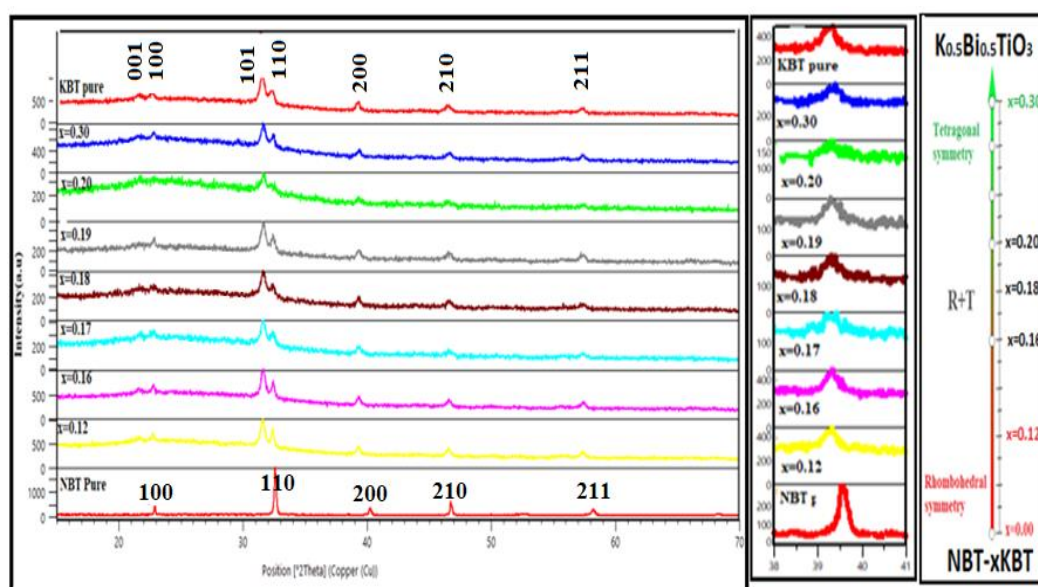


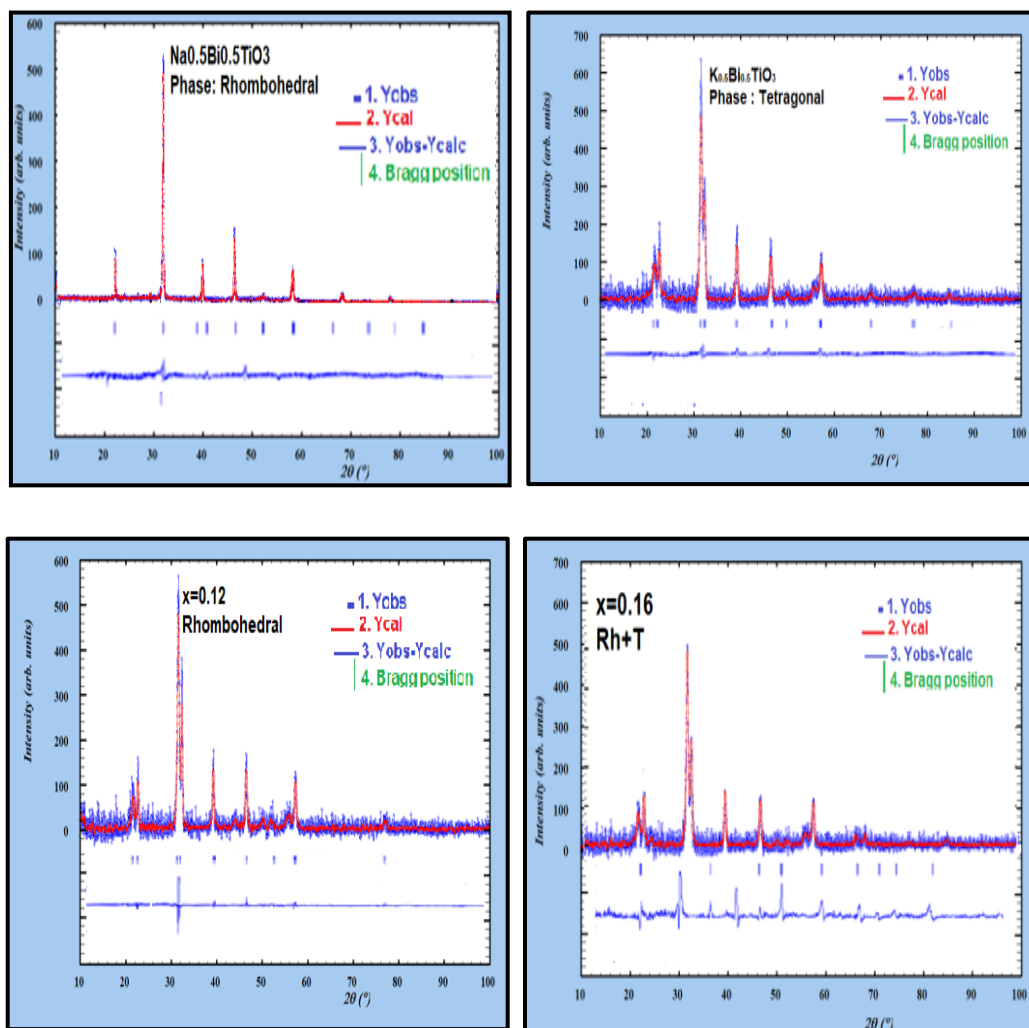
Figure V-21 (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. (b) Zoom de la raie la raie (200) au voisinage de 2θ (39° - 40°). (c) Échelle asymptotique

Afin de mieux caractériser la zone de transformation morphotropique MPB et de mettre en évidence les transitions structurales pour les différents composés, l'affinement Rietveld a été entrepris. L'affinement de la structure $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été effectué à l'aide du programme FULLPROF [88] sur le domaine angulaire 10 - 100° (2θ). Les profils des raies de diffraction ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type pseudo-voigt. L'affinement final de la structure a porté sur les paramètres suivants : un facteur d'échelle, 12 positions atomiques, 6 paramètres de déplacement atomique isotropes, l'origine angulaire du diagramme, 3 paramètres de largeur à mi-hauteur (U, V et W) définissant la fonction de Caglioti, 2 variables

décrivant la dépendance angulaire du facteur de forme η pour la fonction pseudo-voigt, 2 paramètres de maille et un paramètre d'orientation préférentielle. L'affinement des 28 paramètres a conduit aux facteurs de profil $R_p = 7.15\%$ pour NBT pure et $R_p = 7.23\%$ pour le KBT pure.

La figure V.22 montre les résultats du raffinement relatif de tous les composés du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec ($x=0; 0.12; 0.16; 0.17; 0.18; 0.19; 0.20; 0.30$ et 1). Les résultats obtenus sont les suivants :

Le composé de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ présente une structure rhomboédrique avec un groupe d'espace $R3c$ de paramètre de maille: $a = 5.4856 \text{ \AA}$, $b = 5.4856 \text{ \AA}$ et $c = 13.5402 \text{ \AA}$, ainsi les paramètres de maille de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont alors : $a = b = 3.9247 \text{ \AA}$ et $c = 3.9844 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ICDD dossier n°:00-042-0423). Les structures des deux composés extrêmes $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont prises comme références. De plus, les détails de l'affinement de Rietveld sont regroupés dans le tableau V.7.



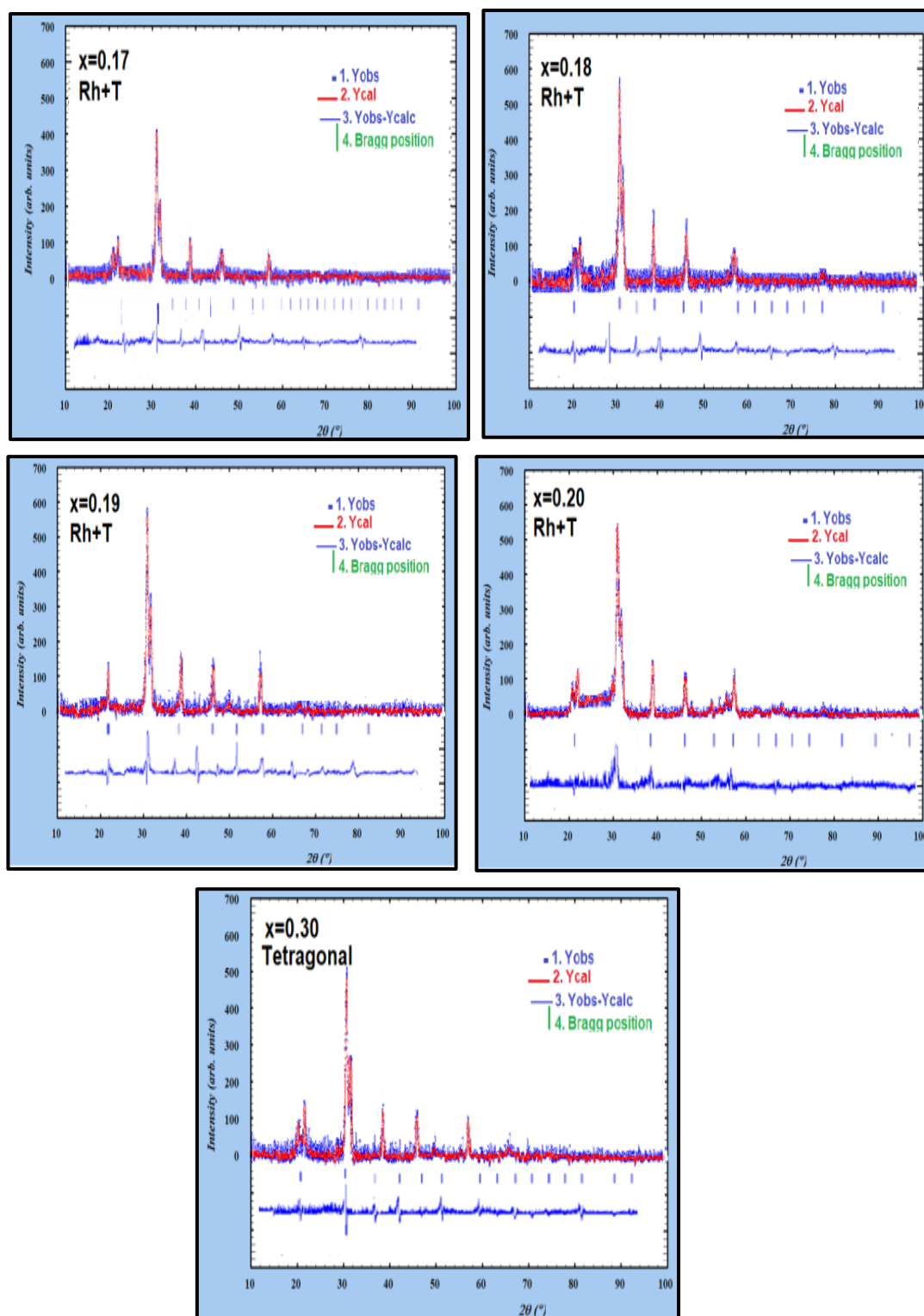


Figure V-22 Raffinement Rietveld pour les composés $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ synthétisé par la voie hydrothermale

- Pour $x=0.12$; le composé a une structure de groupe de symétrie $R3c$ de paramètre de maille: $a= 5.4963 \text{ \AA}$, $b= 5.4963 \text{ \AA}$ et $c= 13.5718 \text{ \AA}$. (tableau V.6)

- Pour x compris entre $0.16 \leq x \leq 0.20$; La solution solide présente un mélange de deux phases, rhomboédrique et tétragonale, la composition des deux phases (Rh+T) varie avec la teneur en xKBT.
- Pour $x=0.30$; le composé présente une structure monophasée de groupe de symétrie P4mm. En outre, une transition vers la phase tétragonale est confirmée de paramètre de maille: $a= 3.9005 \text{ \AA}$, $b= 3.9005 \text{ \AA}$ et $c= 3.9504 \text{ \AA}$. (tableau V.7)

Tableau V-7 Paramètres de maille du système (1-x)NBT-xKBT obtenus à partir du raffinement Rietveld

<u>xKBT (%)</u>	Composition	Paramètres de maille			V ($\text{\AA}^3$)	<u>Rwp %</u>
		a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)		
0	R3c 100 %	5.4861	5.4861	13.543	352.97	3.41 %
0.12	R3c 100 %	5.4987	5.4987	13.577	355.03	3.89 %
0.16	R3c 77%	5.5019	5.5019	13.581	355.81	3.47 %
	P4mm 23%	3.8986	3.8986	3.9412	59.90	
0.17	R3c 76%	5.5087	5.5087	13.591	357.12	3.53 %
	P4mm 24%	3.8992	3.8992	3.8992	59.97	
0.18	R3c 74%	5.5119	5.5119	13.598	358.19	3.21 %
	P4mm 26%	3.8997	3.8997	3.9298	60.11	
0.19	R3c 73%	5.5187	5.5187	13.598	358.17	3.89 %
	P4mm 27%	3.9123	3.9123	3.9421	60.74	
0.20	R3c 71%	5.5059	5.5059	13.5878	356.74	4.15 %
	29% P4mm	3.9187	3.9187	3.9527	61.17	
0.30	P4mm 100%	3.9219	3.9219	3.9612	61.87	4.81 %
1	P4mm 100 %	3.9284	3.9284	3.9713	62.09	3,73 %

Finalement, nous pouvons conclure que le système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ subit une transition de phase de la phase rhomboédrique à la phase tétragonale en passant par un domaine biphasé pour les pourcentages de $(0.16 \leq x \leq 0.20)$.

Un schéma récapitulatif de l'évolution du système est proposé pour décrire l'état structural des différentes solutions solides à température ambiante (figure V.23).

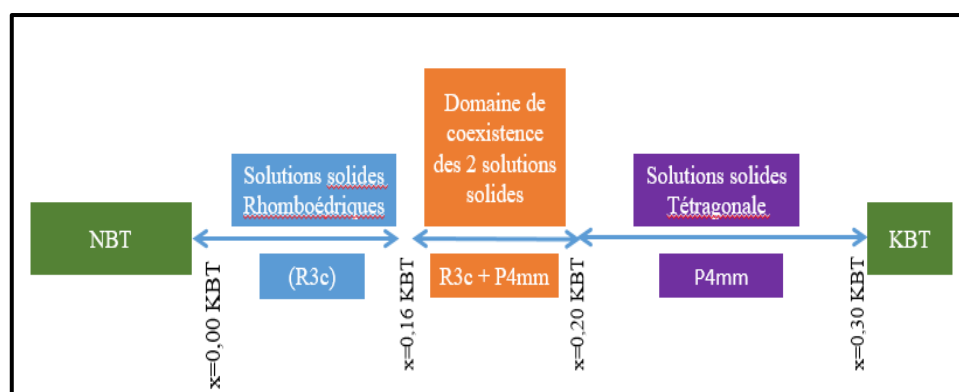


Figure V-23 Domaines d'existence des solutions solides du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante.

3. Contrôle de la morphologie par MEB

3.1. Frittage des échantillons

Le traitement thermique a été réalisé conformément au cycle de frittage conventionnel (défini au chapitre III), illustré à la figure V.24.

- Un palier de 60 min à 600°C permet d'éliminer toute trace d'éléments organiques.
- Un deuxième palier à 1000°C pendant quatre heures nécessaire pour la densification de nos céramiques.
- Le retour à l'ambient est propre à l'inertie du four.

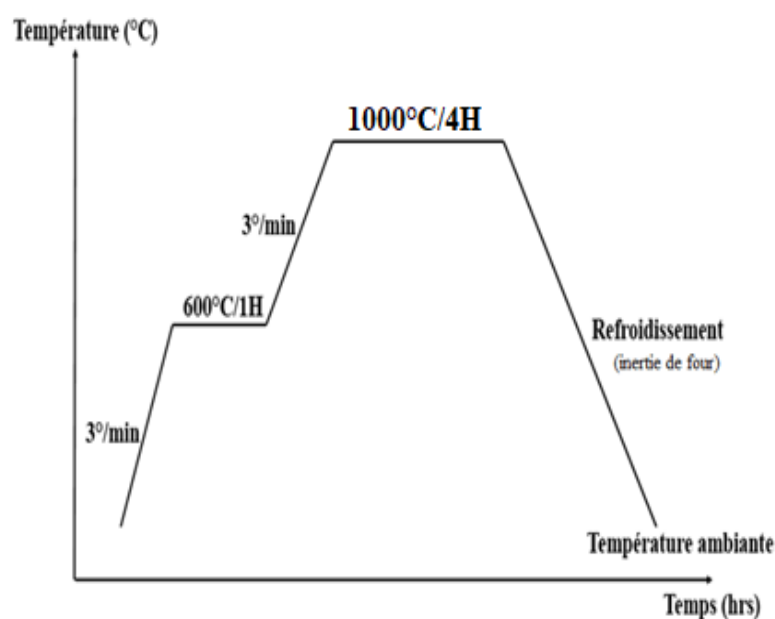
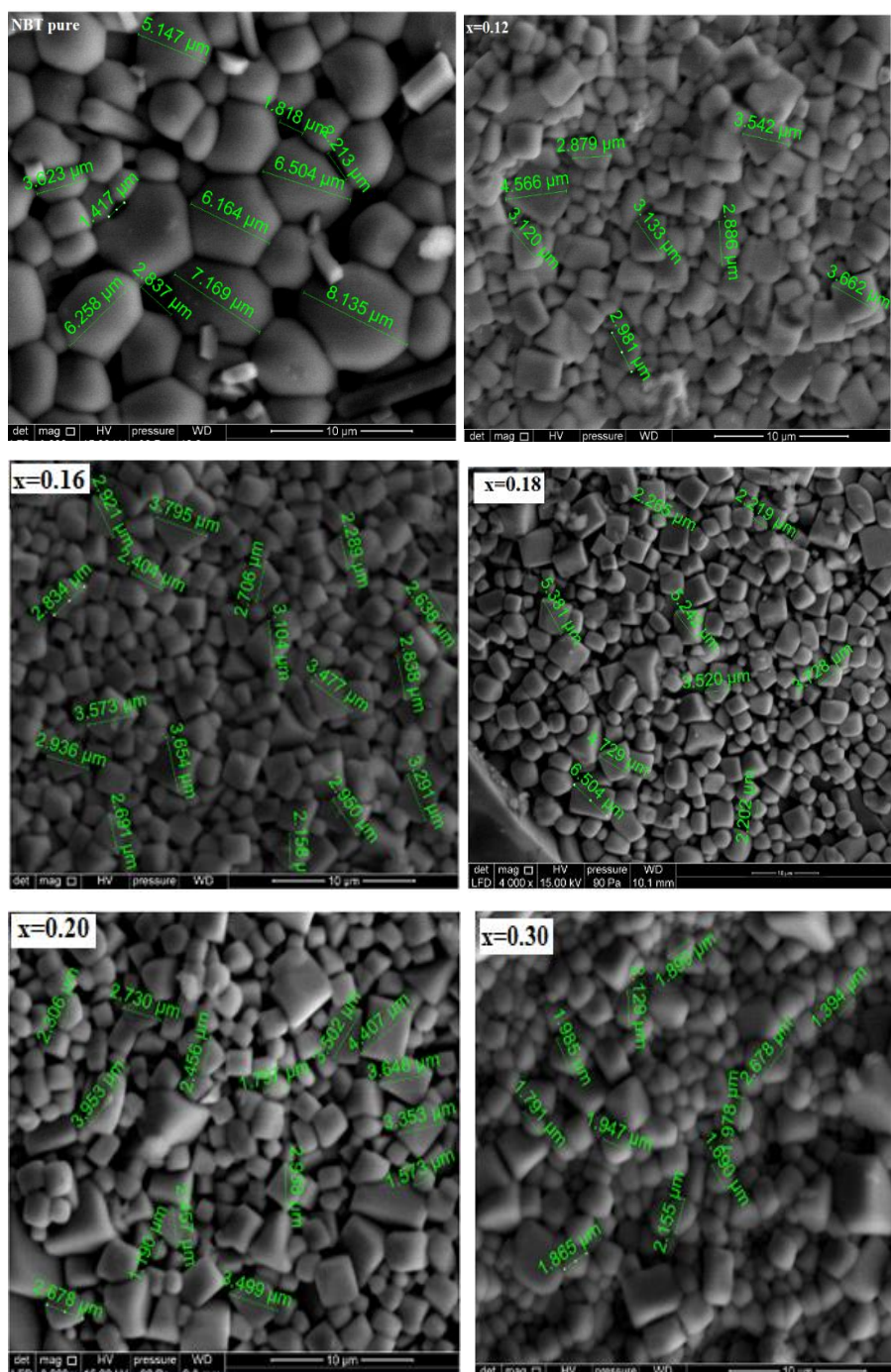


Figure V-24 Cycle thermique de frittage du $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ élaborés par la voie hydrothermale

3.2. Analyse de la surface par MEB

La figure V.25 montre les clichés de MEB du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pour différents compositions ($x=0; 0.12; 0.16; 0.18; 0.20; 0.30$ et 1). L'analyse de ces clichés révèle une taille moyenne considérable, de faible porosité, légèrement régulière, et de forme hexagonale pour le composé de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure. À mesure que la concentration de potassium augmente, la forme devient quasi-cubique. En effet, le dopage du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ au potassium affecte la morphologie ainsi que la taille moyenne des grains. Par ailleurs, l'ensemble des céramiques ont un aspect massif bien densifié.



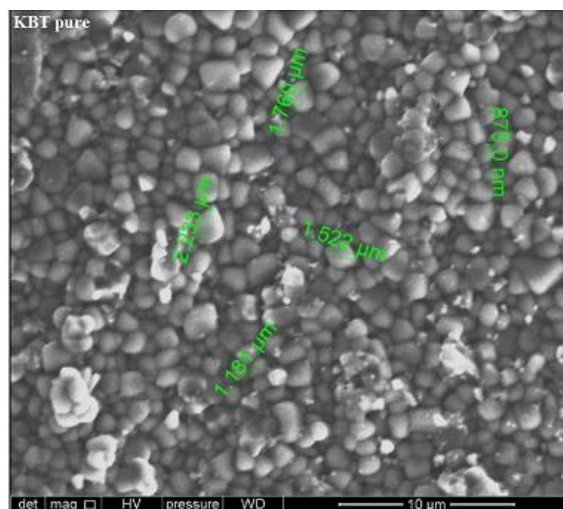


Figure V-25 Morphologie et microstructure des poudres $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ frittées à 1000°C synthétisé par la voie hydrothermale

La figure V.26 présente l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la croissance du taux de dopage en xKBT.

À mesure que la teneur en potassium augmente, la taille moyenne des grains diminue, puis, au voisinage de la zone de transformation morphotropique MPB, elle augmente considérablement. Elle passe par un maximum, correspondant à l'échantillon de $x=0,20$ (taille : $4,67\ \mu\text{m}$) à cette teneur en potassium, puis ensuite diminue rapidement.

Les céramiques appartenant à la zone MPB ($x = 0,16, 0,18$ et $0,20$) ont un aspect très compact et bien densifié, sans impuretés ni porosités résiduelles. Par conséquent, l'ajout de KBT provoque des changements considérables de la taille moyenne des grains dans la zone MPB. Cette augmentation peut être due à la transition structurale (Rh à $\text{Rh} + \text{T}$) confirmée par l'analyse DRX et mentionnée dans la littérature. [190]

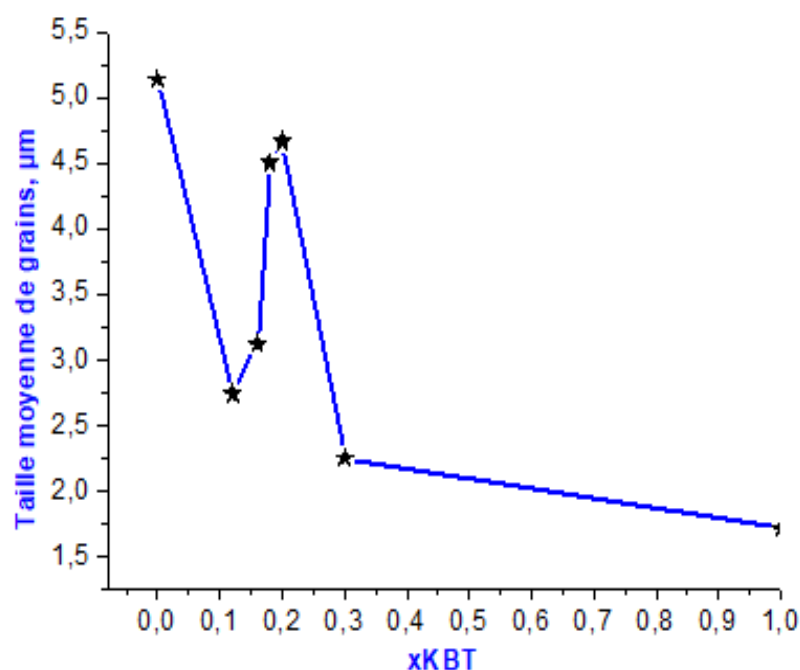


Figure V-26 Variation de la taille moyenne du grain en fonction du taux de dopage en xKBT

Cette étude structurale est ensuite complétée par une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman pour mieux détecter les propriétés vibrationnelles des céramiques dans la zone MPB et de confirmer les transitions structurales produites dans le système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à température ambiante.

4. Étude vibrationnelle

La figure V.27 montre les spectres Raman du système $(1-x)\text{NBT}$ - $x\text{KBT}$ pour différentes compositions ($x=0; 0.12; 0.16; 0.18; 0.20; 0.30$ et 1) à température ambiante. Le spectre Raman de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, affiche trois larges bandes centrées à $136, 285$ et 530cm^{-1} .

Les bandes de vibration de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ se situent à environ de $124\text{--}330\text{cm}^{-1}$ et $513\text{--}63\text{cm}^{-1}$, ainsi qu'une très petite bande à 840cm^{-1} . Les pics situés dans les gammes de nombres d'ondes basses ($100\text{--}200\text{cm}^{-1}$), moyennes ($200\text{--}400\text{cm}^{-1}$) et hautes ($450\text{--}700\text{cm}^{-1}$) peuvent être attribués aux vibrations Na / K – O (A), vibration Ti– O(B) et les vibrations octaédriques d'oxygène (C), respectivement. [53][97][126]

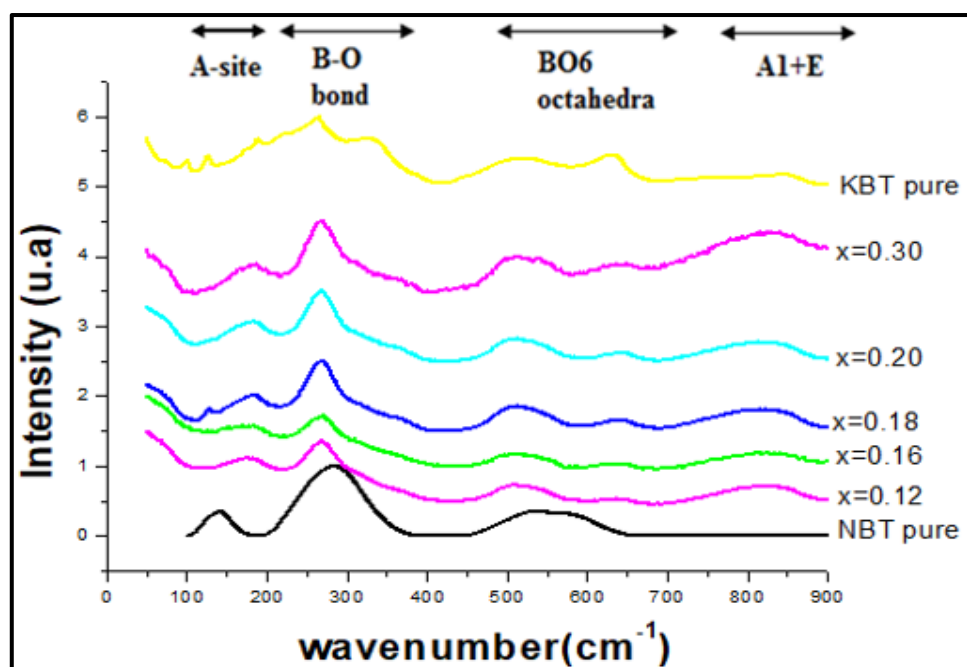


Figure V-27 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ enregistrés à la température ambiante

Les bandes Raman pour $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont relativement larges, ce qui rend difficile la distinction entre les différents modes de vibration.

Afin de mieux caractériser les changements induits par l'augmentation de la concentration en xKBT. Pour ce faire, les spectres Raman obtenus sont déconvolués avec le logiciel Peakfit [139] et ajustés par des profils de la fonction (Gauss+ Lorenz) corrigés par le facteur Bose-Einstein (figure V.28).

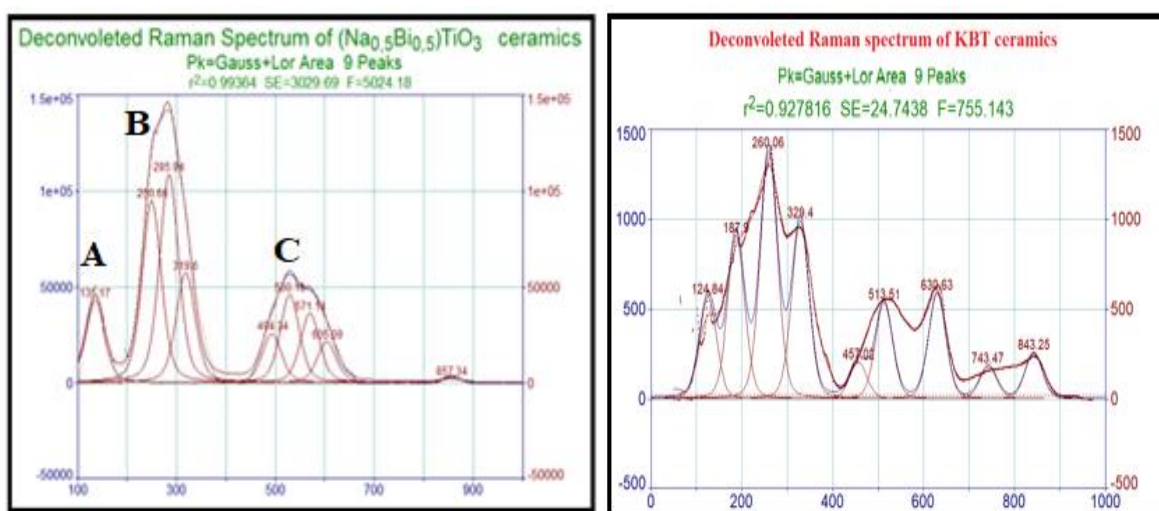


Figure V-28 Déconvolution du spectre Raman du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et de $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaborés par la voie hydrothermale

À mesure que la concentration de K^+ augmente, la première bande Raman située à 136cm^{-1} se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés. Alors que la deuxième bande située à 285cm^{-1} se déplace dans le sens inverse (c'est-à-dire vers des nombres d'ondes plus bas), il en va de même pour la troisième bande située à 530cm^{-1} . En effet, le dopage du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec du potassium affecte de manière significative les différentes bandes Raman. D'autre part, ces résultats sont conformes à ceux de Kreisel et al [53] qui ont constaté des évolutions similaires aux alentours de $x = 0.16$ de KBT, suggérant une transition de phase rhomboédrique vers une zone biphasé (rhomboédrique + tétragonale) [53]. Ainsi, la bande à haute fréquence (C) met en évidence l'ion Ti^{4+} et la rotation des octaèdres qui sont favorisés par l'augmentation de $x\text{KBT}$. Cela se traduit par la division en doublet entraînant la déformation vers la structure tétragonale.

En conclusion, la synthèse des solutions solides de $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ (x allant de 0 à 1), via la voie hydrothermale impliquant un frittage à 1000°C , a permis d'obtenir des céramique de l'ordre de $(4,67\mu\text{m})$ pour l'échantillon de $x=0,20$.

La substitution cationique en sites A par l'ion K^+ a été obtenue avec succès ; elle a conduit à la formation des solutions solides de structure pérovskite et, ce, quelle que soit la concentration choisie. Le système transite d'une structure rhomboédrique ($R3c$) vers une structure tétragonale ($P4mm$) en passant par une zone biphasée particulière MPB. En effet, cette zone dans laquelle le solide obtenu contient simultanément deux solutions solides, l'une de symétrie rhomboédrique ($R3c$) et l'autre de symétrie tétragonale ($P4mm$) pour ($x=0.16, 0.18$ et 0.20).

5. Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

5.1. Evolution de la permittivité relative du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en fonction de la température

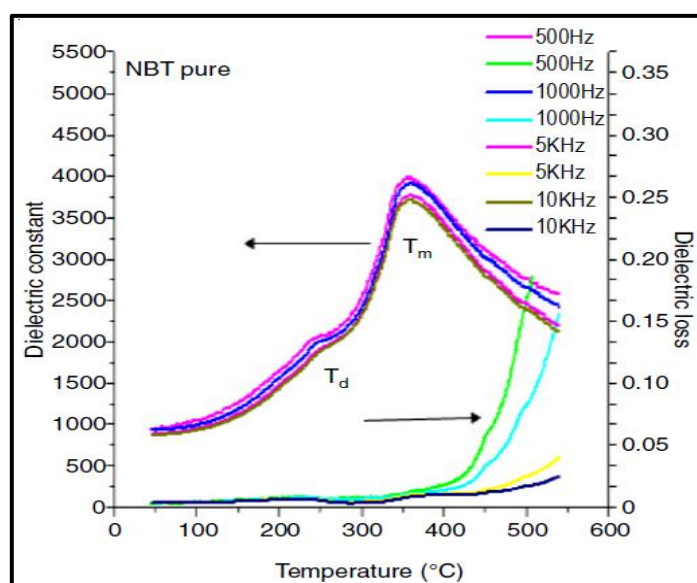
La figure V.29 illustre la dépendance en température des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative des céramiques $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ pour différentes compositions ($x=0; 0.12; 0.16; 0.18; 0.20; 0.30$ et 1) préparées par la voie hydrothermale. Les fréquences de mesure sont fixées à 100, 200, 300 et 400kHz . Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable ($40-600^\circ\text{C}$) avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

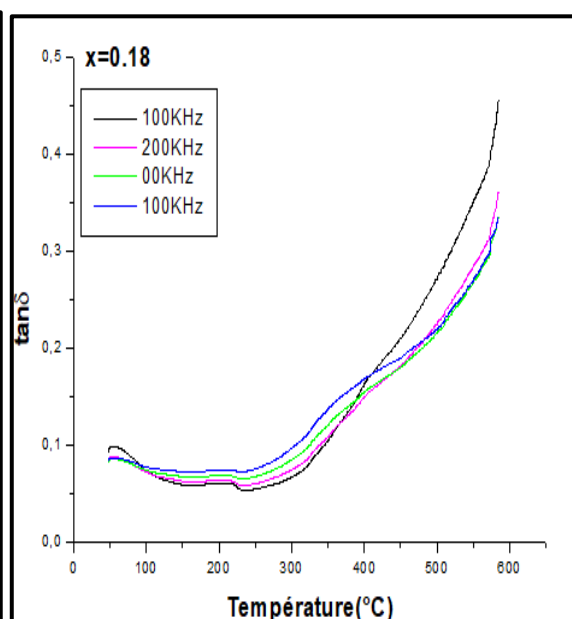
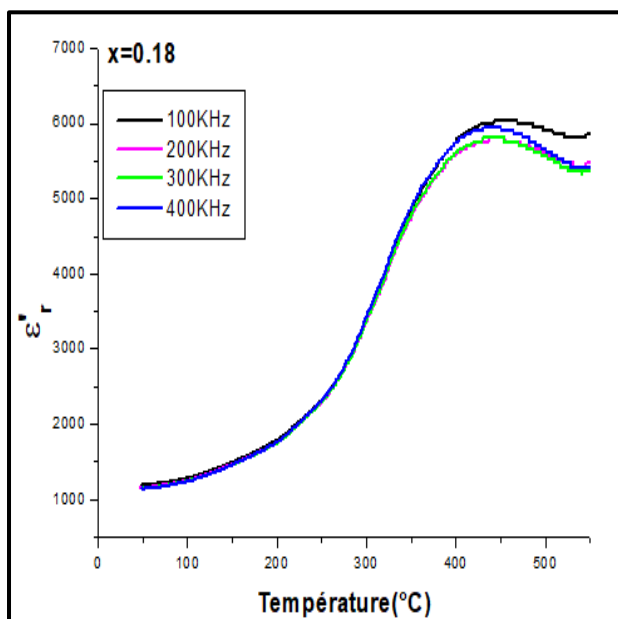
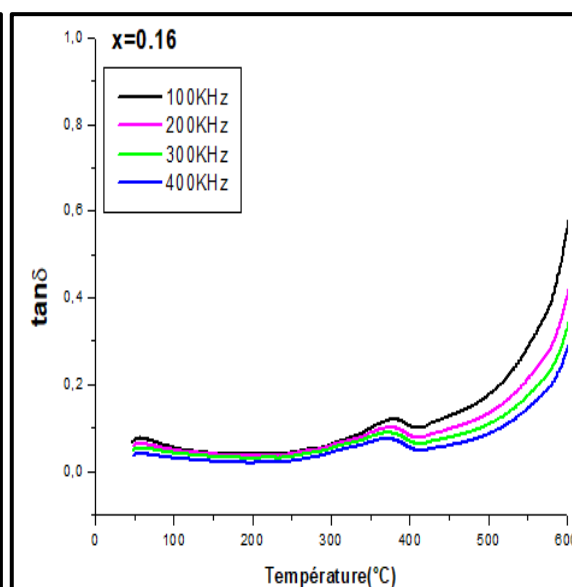
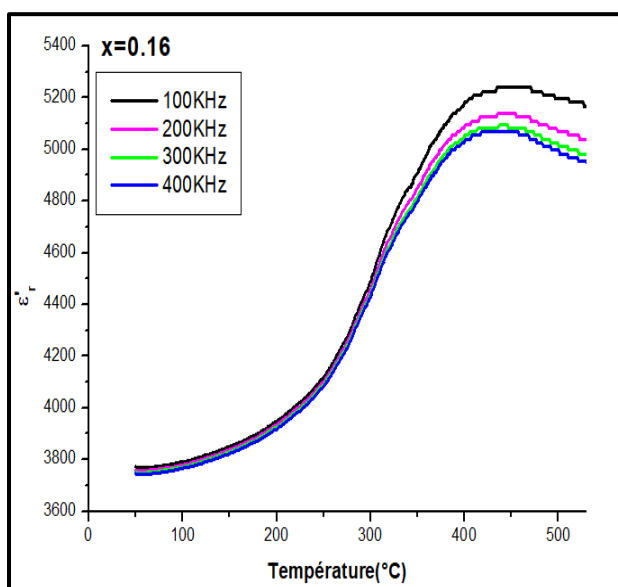
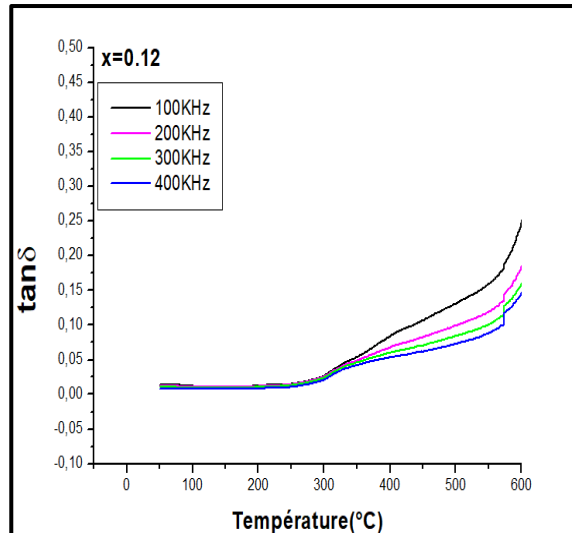
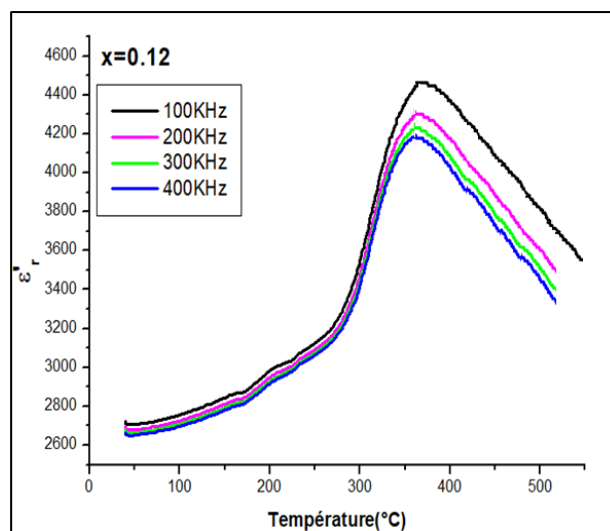
D'après ces résultats, le comportement diélectrique de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est très influencé par les pourcentages de substitution de potassium. Au fur et à mesure que le taux de potassium augmente, plusieurs anomalies sont observées :

- Une anomalie traduite par un épaulement à (T_d), observée vers 220°C et qui dépend

légèrement de la fréquence, cette anomalie observée est attribuée à la transition de phase ferroélectrique – antiferroélectrique. [24][100]

- Une deuxième anomalie apparaît sous forme d'un maximum large à T_m qui est particulièrement détectable pour toutes les compositions. Ainsi, T_m correspond à la transition d'un état antiferroélectrique vers l'état paraélectrique. [160]
- La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique s'étend sur une large région de température (transition de phase diffuse).[170]
- La température T_m se déplace vers les hautes températures quand le taux de substitution x varie entre $x=0.16$ et 0.20 . En effet, pour les céramiques de cette zone MPB, la partie réelle de la permittivité présente un pic large dont le maximum (T_m) dépend fortement de la fréquence. Ceci indique que cette région a un comportement typique d'un relaxeur.[15] Après cela, T_m revient à des températures moins élevée pour les céramiques en $x=0.30$ et le KBT pure.
- La valeur maximale de la permittivité diélectrique ϵ_{rmax} augmente avec l'augmentation du taux de xKBT pour les composés situés dans la zone MPB.
- La valeur de ce maximum ϵ_{rmax} décroît lorsque la fréquence augmente.
- De plus, tous les échantillons présentent une perte diélectrique faible et stable. L'augmentation de la perte diélectrique, qui a été observée au voisinage de T_m , est supposée être induite par la contribution de la charge spatiale activée thermiquement. [15]





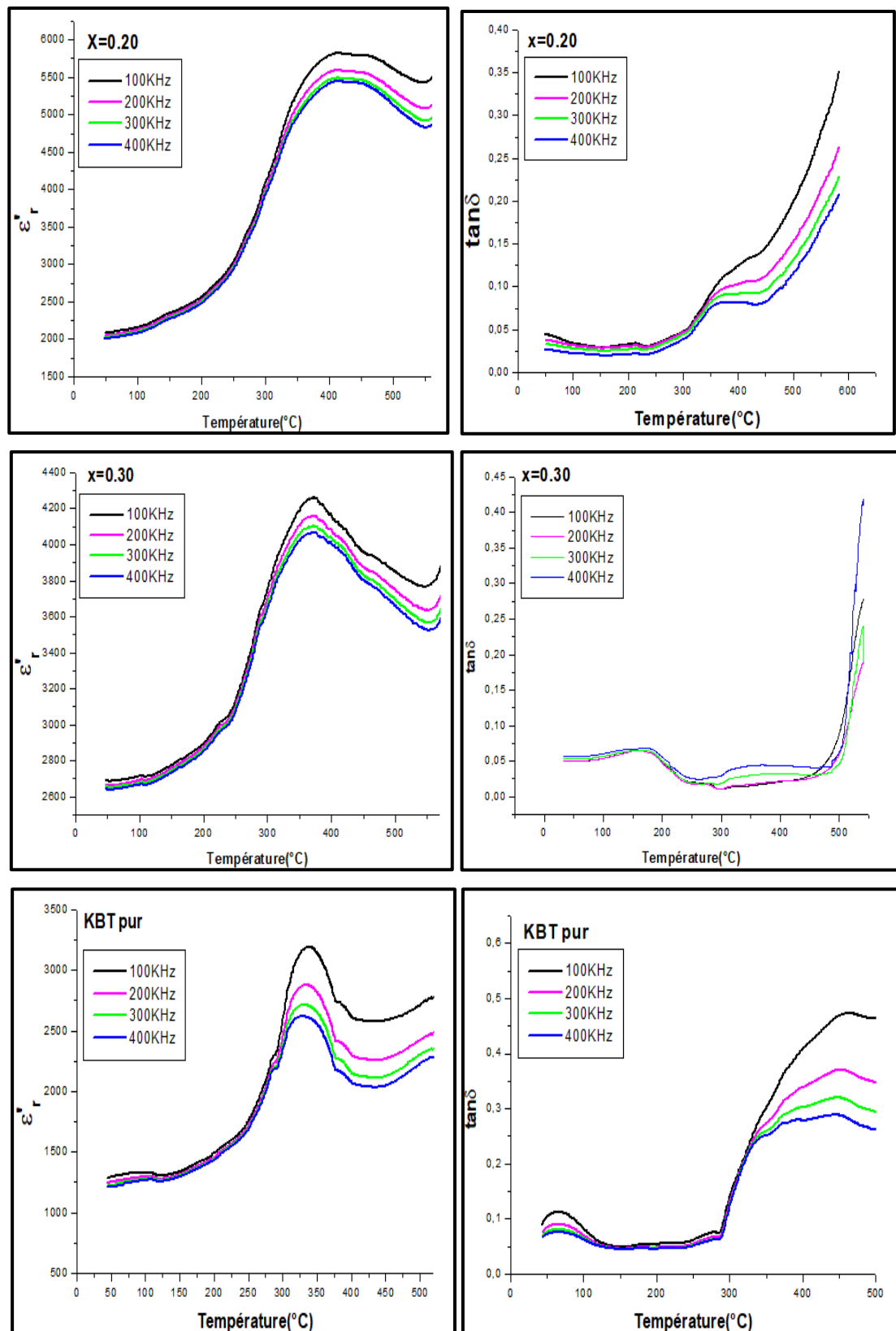


Figure V-29 Évolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux $(1-x)\text{NBT}-x\text{KBT}$ frittés à $1000^{\circ}\text{C}/4\text{hrs}$.

Les anomalies observées dans la zone MPB (c'est-à-dire $0.16 \leq x \leq 0.20$) sont donc attribuées à la coexistence des deux phases rhomboédriques + tétraogonales (R3c + P4mm). En outre, la dispersion en fréquence dans cette région MPB peut être causé par un désordre cationique au sien du site A. Ainsi, ces anomalies sont bien en accord avec les travaux de Atsushi et al.[15] où la transition R3c + P4mm $\rightarrow$ P4mm a été mise en évidence. En outre, Xiang et al[162] ont rapporté que l'élargissement du pic de ϵ'_r observé dans la zone MPB, sur une plage de température de 350°C à 450°C (tableau V.8), peut être attribué à différents mode de polarisation [162]. On remarque aussi une forte amélioration de la réponse diélectrique avec l'ajout de potassium : le maximum de la constante diélectrique ϵ_{rmax} augmente de 4179 pour $x=0,0$ jusqu'à 6123 pour $x=0,18$ pour une fréquence de 100KHz (tableau V.8). En outre, les céramiques préparées par la voie hydrothermale possèdent des valeurs de ϵ_{rmax} supérieures que celles mesurées pour les échantillons obtenus par le procédé à l'état solide (chapitre IV § 1.7).

D'autre part, l'apparition de la symétrie tétraogonale à $x=0.30$ se manifeste par un déplacement de T_m vers les plus basses températures. Ainsi que la valeur de la constante diélectrique ϵ_{rmax} décroît (tableau V.8) lorsque le taux de dopage, x , augmente (i.e, jusqu'à $x=1,00$). Les pertes diélectriques augmentent considérablement dans toute la plage des hautes températures, probablement à cause de la polarisation des charges d'espace et/ou, à la présence de la conductivité ionique dans l'échantillon.

Tableau V-8 Propriétés diélectriques des céramiques NBT-xKBT à la fréquence 100KHz

xKBT	ϵ_r à T_m	$\tan \delta$ à T°/amb	$T_d(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$
x=0.00	4179	0.015	242	357
x=0.12	4381	0.09	231	367
x=0.16	5233	0.11	171	455
x=0.18	6123	0.14	192	468
x=0.20	5738	0.12	216	429
x=0.30	4211	0.07	225	382
x=1.00	3271	0.20	278	322

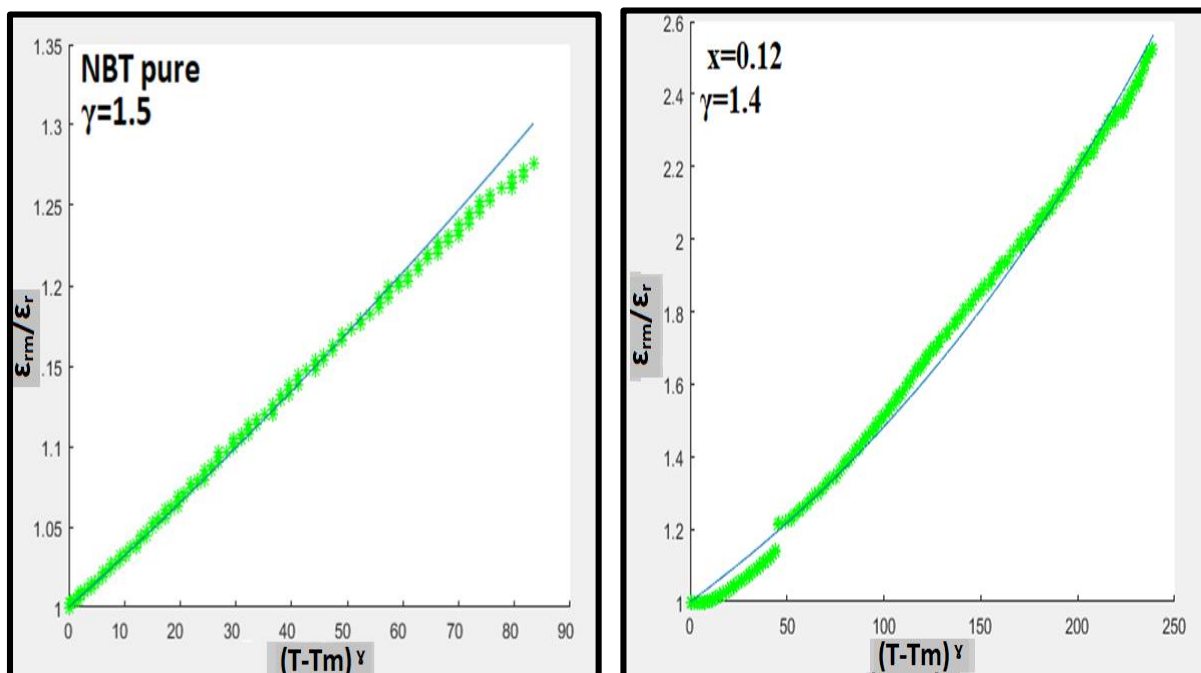
5.2. Caractère diffus

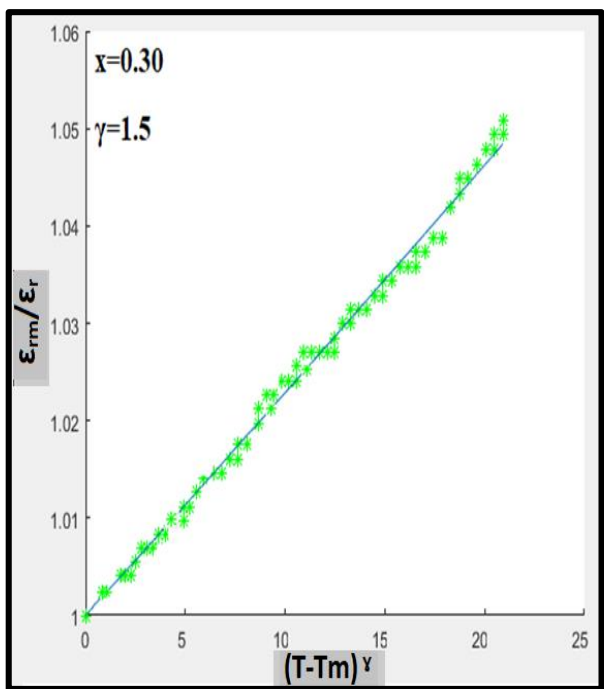
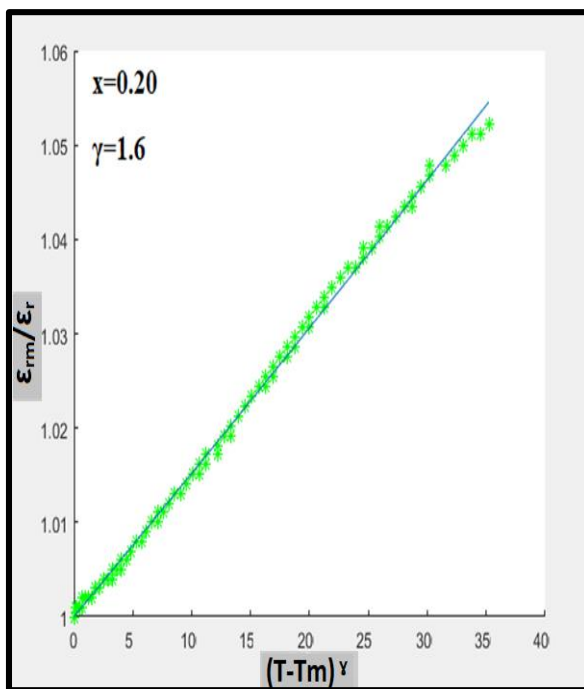
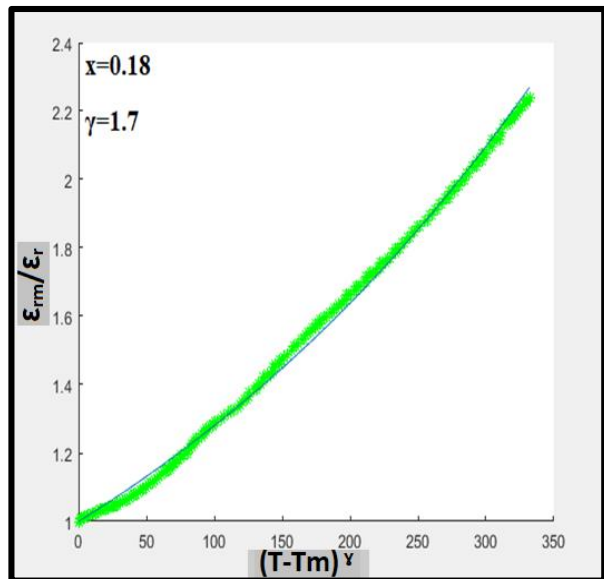
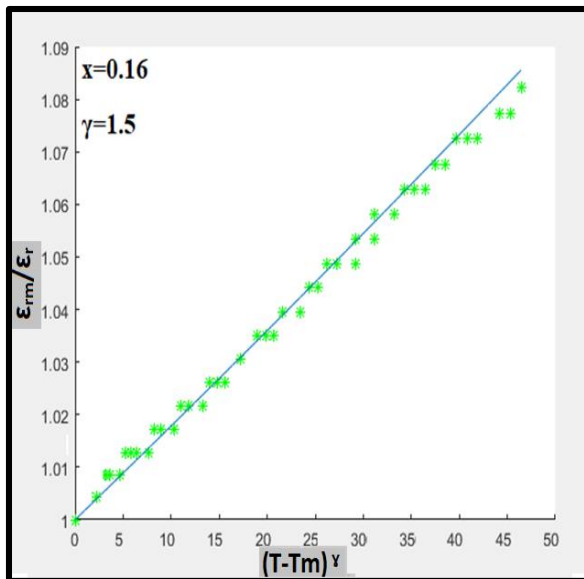
Le degré de diffusivité γ est mesuré à partir de la loi d'Uchino modifié par N.S Echatoui et al [105]. Elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{r \max}} \left[1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma} \right] \quad \text{Équation V-8}$$

Où $\varepsilon_{r \max}$ est la valeur de la permittivité maximale à la température de transition de phase T_m .

La figure V.30 présente l'évolution de $(\varepsilon_{r \max}/\varepsilon_r)$ en fonction de $(T - T_{\max})^\gamma$ à 100kHz, dans le domaine de température $T > T_{\max}$, pour toutes les céramiques de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en utilisant le logiciel MATLAB [106]. Le script conçu par N.S Echatooui nous a permis de déterminer le paramètre γ pour les différents échantillons. Une dépendance linéaire entre les deux quantités est évidente quelle que soit la composition. La valeur de γ est déterminée par un affinement de l'équation (V.8) sur les courbes tracées. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau V.9.





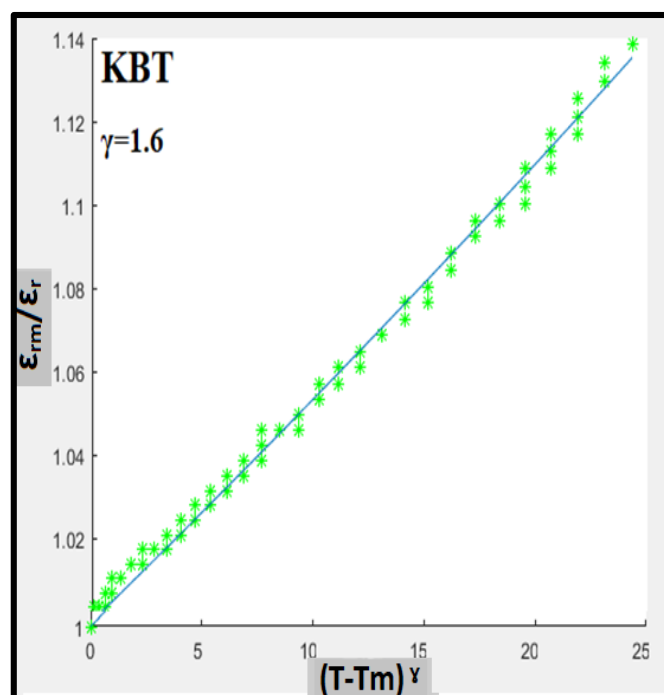


Figure V-30 Modélisation du comportement diffuse des composés $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Tableau V-9 Variation de la constante γ (caractère diffus) dans le système $(1-x)\text{NBT} - x\text{KBT}$ à 100 kHz en fonction de x .

x	0.00	0.12	0.16	0.18	0.20	0.30	1.00
γ	1.5	1.4	1.5	1.7	1.6	1.5	1.6
δ	95	112	130	125	98	140	127

Il est à noter que cette loi est satisfaite pour tous les composés de notre système. Les résultats montrent que le paramètre de diffusivité γ augmente avec l'augmentation de la teneur en $x\text{KBT}$ de $\sim 1,5$ pour le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pur à $\sim 1,7$ pour $x = 0,18$, puis commence à diminuer. On suggère que les valeurs élevées de γ près de la zone de transformation morphotriple MPB (pour $x \sim 0,18$) proviennent du désordre au site A ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ et K^+). Cela confirme évidemment la nature diffuse de ces matériaux.

PARTIE C. Elaboration et caractérisation physico-chimique du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

1. Synthèse de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale

1.1. Le choix du système ternaire

Le système ternaire $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été largement étudié en raison de ses propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes. Ainsi, en mettant l'accent sur les travaux de Suchanicz et al [126] qui estiment la localisation de la zone de transformation morphotropique MPB du système binaire $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ pour $0.06 \leq x \leq 0.07$ et sur ceux de Jian et al.[195] qui localisent celle du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pour $0.16 \leq x \leq 0.20$ ainsi que Wang et al.[183] ont proposé une première étude du système ternaire associé. Les compositions de 0.94 NBT- 0.06 BT et 0.84NBT-0.16KBT définissent ainsi une première frontière approximative de la zone de transformation morphotropique MPB. De même, les compositions 0.93NBT -0.07BT et 0.80NBT-0.20KBT fixent la seconde (figure.V.31).

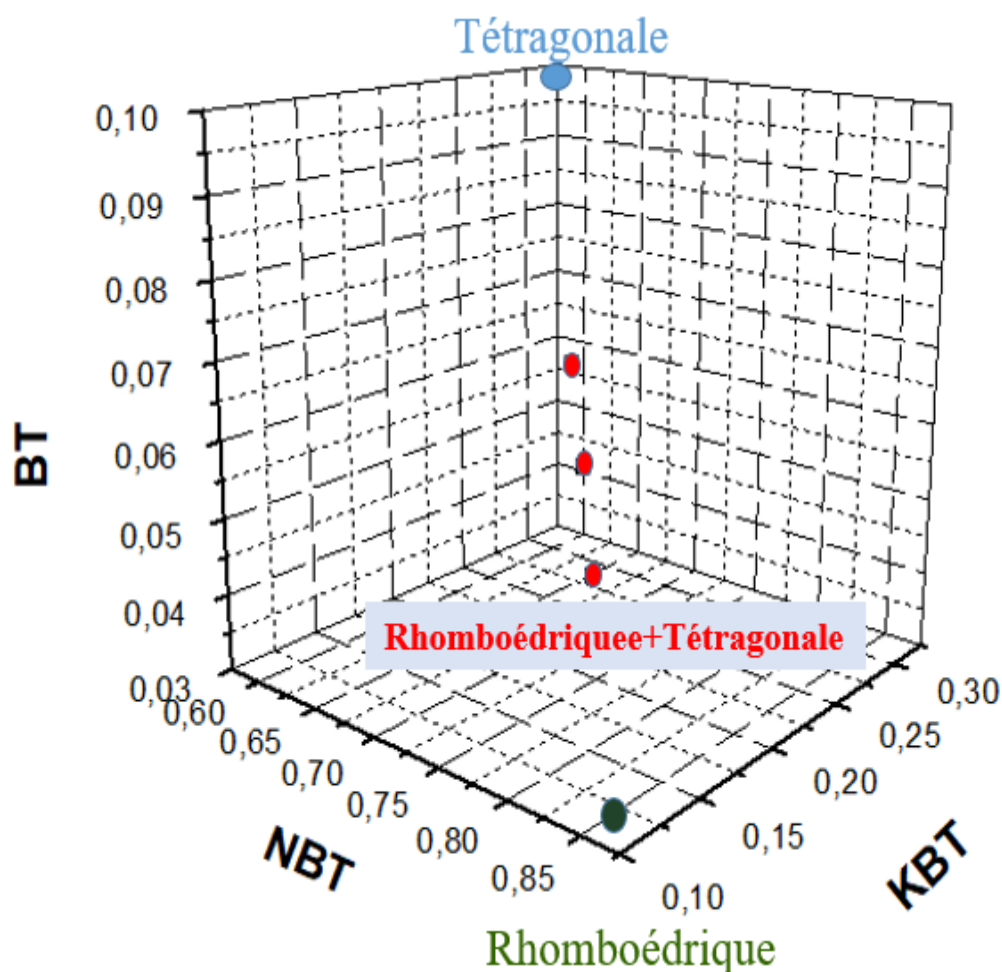


Figure V-31 Diagramme de phase du système ternaire $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ en 3DXYZ

Par ailleurs, Zhang et al [196] ont montré que les coefficients d_{33} et K_p sont de l'ordre de 170 pC/N et 0.36 à température ambiante pour le ternaire 0.88NBT-0.04BT-0.08KBT dont la température de Curie est égale à 262°C. D'autre part, la synthèse des matériaux par la voie hydrothermale nécessite un contrôle et une optimisation de plusieurs paramètres afin d'obtenir des composés répondant à des caractéristiques morphologiques et cristallographiques bien déterminées. En effet, ces deux caractéristiques déterminent les propriétés physico-chimiques et les applications envisagées de ces matériaux. Les différentes étapes utilisées pour la synthèse des poudres de type $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ nommées $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ sont schématisées dans l'organigramme de la figure V.32.

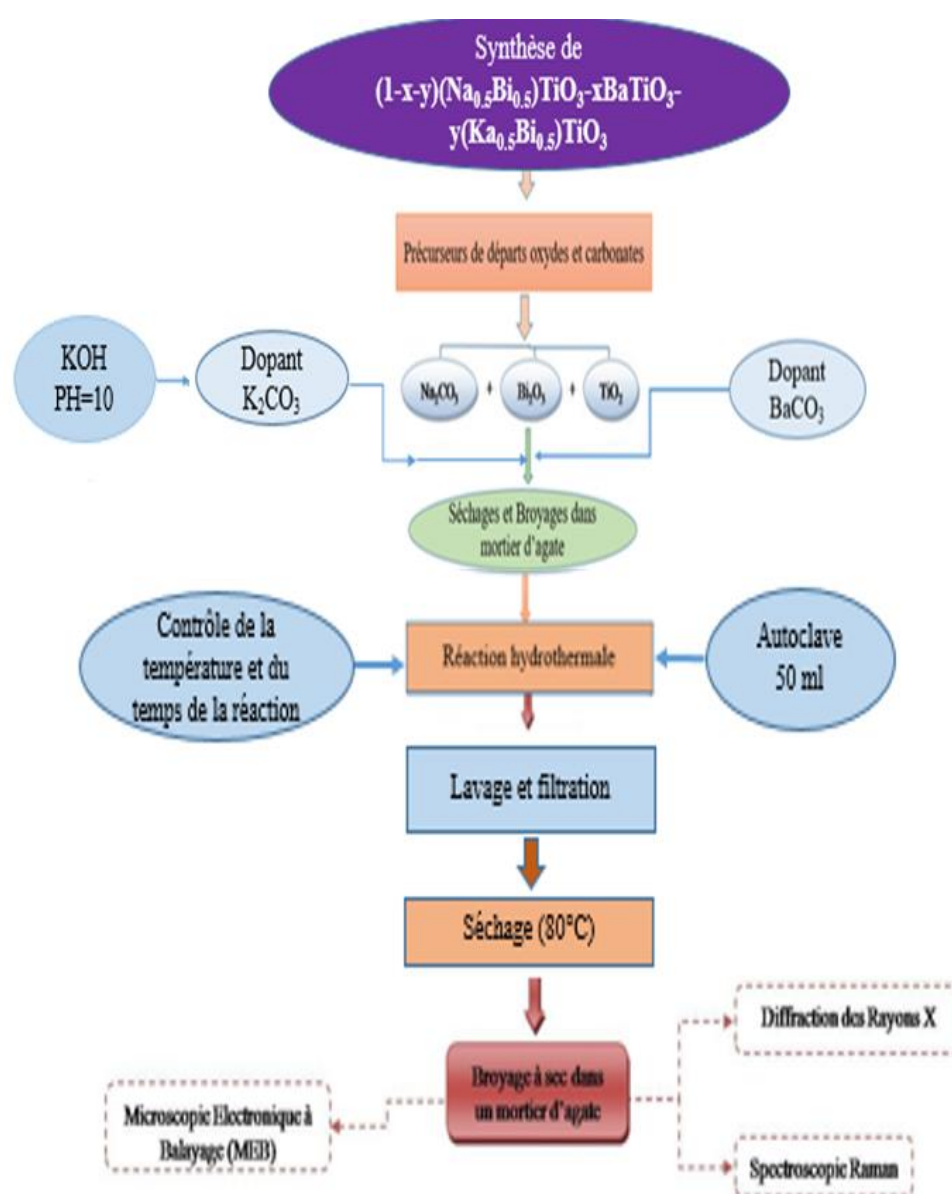
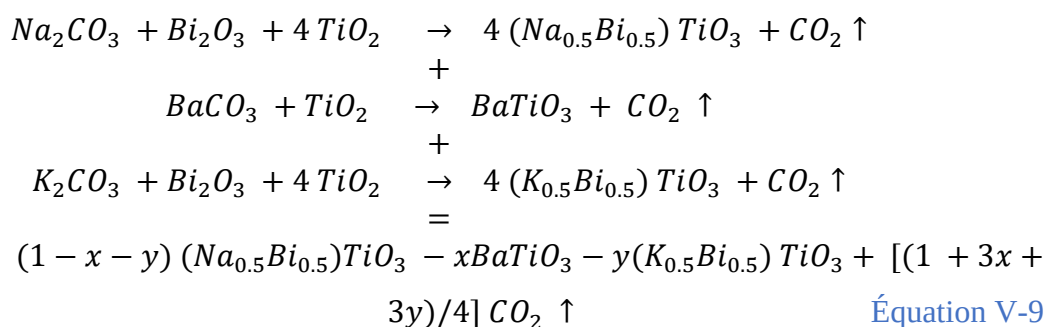


Figure V-32 Schéma synoptique décrivant les principales étapes de synthèse des poudres par la voie hydrothermale

1.2. Procédé d'élaboration de la solution solide $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Les différentes étapes d'élaboration des poudres de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, par voie hydrothermale, sont illustrées dans l'organigramme de la figure V.32. L'équation bilan de la réaction mise en œuvre dans ce travail est la suivante :



- Mélange et broyage

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées en proportions stœchiométriques correspondant à la composition désirée et, afin d'obtenir un mélange homogène, les réactifs sont dilués avec de l'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, une opération d'homogénéisation de quatre heures est réalisée. Ce mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve. Finalement, la poudre est broyée dans un mortier d'agate pendant une heure. Les caractéristiques des précurseurs commerciaux sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (tableau V.10).

Tableau V-10 Les précurseurs commerciaux utilisés pour la synthèse des céramiques

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité g·cm ⁻³
Na ₂ CO ₃	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	851	2,53
Bi ₂ O ₃	99,975	Sigma-Aldrich	Indéterminée	825	8,9
TiO ₂	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
K ₂ CO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	891	2,428
BaCO ₃	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1300	4,43

- traitement thermique

Le mélange des précurseurs est introduit dans l'autoclave, d'un volume de 50 ml. Les réactifs de départ sont soumis à un traitement thermique à basse température (i.e, ≥200°C) dans

un milieu basique (10M de KOH) sous pression autogène. Pour étudier l'influence des paramètres thermiques (température et la durée) sur le processus de la formation des phases de nos céramiques $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, nous avons fixé dans un premier temps la durée du palier en 24 heures et nous avons ensuite fait varier la température du traitement thermique. Les rampes de montée et de descente en température sont représentées dans la figure V.33.

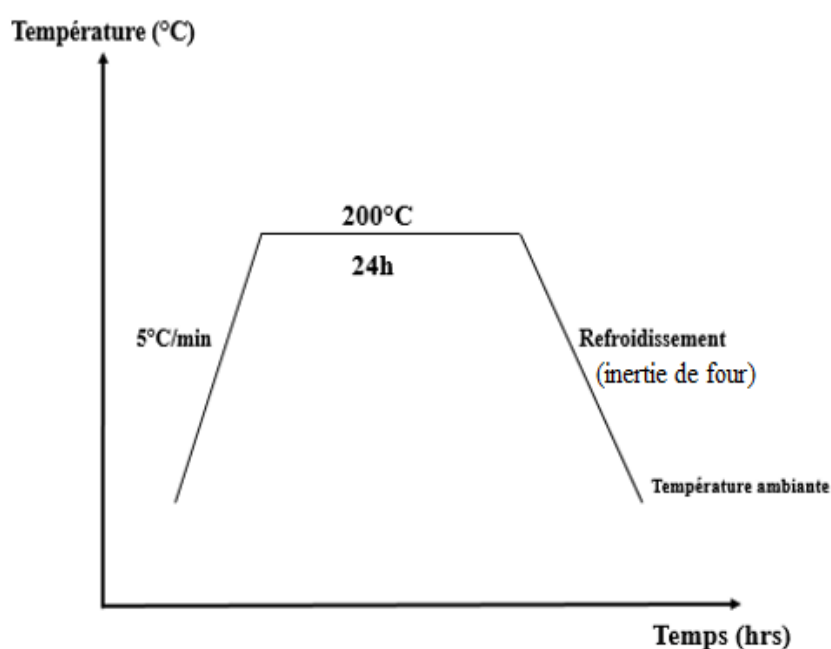


Figure V-33 Cycle de traitement thermique du système $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$

Il est important de noter que la pression générée par le système est en fonction du taux de remplissage de la cuve, la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés. Le tableau V.11 donne la pression de la vapeur d'eau dans un système fermé en équilibre liquide = vapeur à différentes températures. Elle atteint 15.86 bar à 200°C.[197] [198]

Tableau V-11 Variation de la pression de la vapeur d'eau dans un réacteur fermé en fonction de la température.

Température (°C)	100	110	120	130	140	150	160	170
Pression (bar)	1.033	1.46	2.025	2.75	3.68	4.87	6.3	8.08
Température (°C)	180	190	200	210	220	230	240	250
Pression (bar)	10.23	12.8	15.86	19.46	22.6	28.45	34.14	40.5

2. Caractérisation structurale par diffraction du rayon X

La figure V.34 montre les résultats du traitement thermique à 200°C pendant 24hrs, en notant la présence de certains pics de phase secondaire et, à cette température, la formation de la phase $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$ pour l'échantillon de $(x=0.03 \text{ et } y=0.12)$ est incomplète.

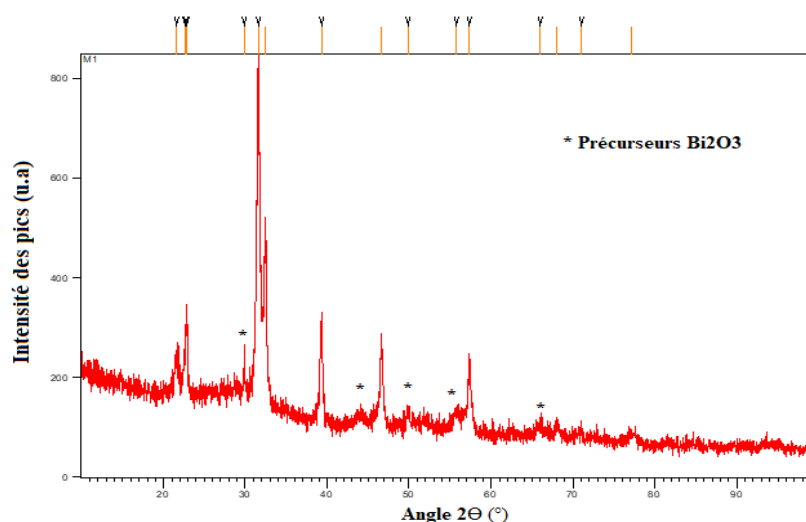


Figure V-34 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$ pour l'échantillon de $(x=0.03 \text{ et } y=0.12)$ traitée à 200 °C pendant 24hrs

Afin de justifier cette cristallisation incomplète, certains auteurs expliquent qu'il s'agit d'un moyen de dissiper l'énergie excédentaire apportée par le traitement thermique au sein du réseau inorganique. D'autres affirment que ces phases intermédiaires typiquement pyrochlore sont des phases désordonnées et métastables générées par la présence d'un manque ou d'un excès de réactifs de départ. [199] L'identification de ces impuretés a été effectuée à l'aide du logiciel X'pert High Score Plus de PANalytical [161], révélant la présence du composé Bi_2O_3 (JCPDS n° 76-1730) à faible quantité. Par ailleurs, de très larges raies confirment la mauvaise cristallinité de cet échantillon. Cette température peut être considérée comme une limite inférieure de la plage de température de formation de la phase de nos céramiques $(1-x-y)\text{NBT-xBT-yKBT}$.

Afin d'éliminer ces phases secondaires, nous avons effectué une calcination à des températures de 200, 300 et 400°C pendant 2 heures (figure V.35). Les résultats obtenus, montrent que toutes les phases dérivant de Bi_2O_3 persistent pour tous les recuits, à l'envers de nos attentes, nous avons constaté une évolution graduelle de ces phases intermédiaire.

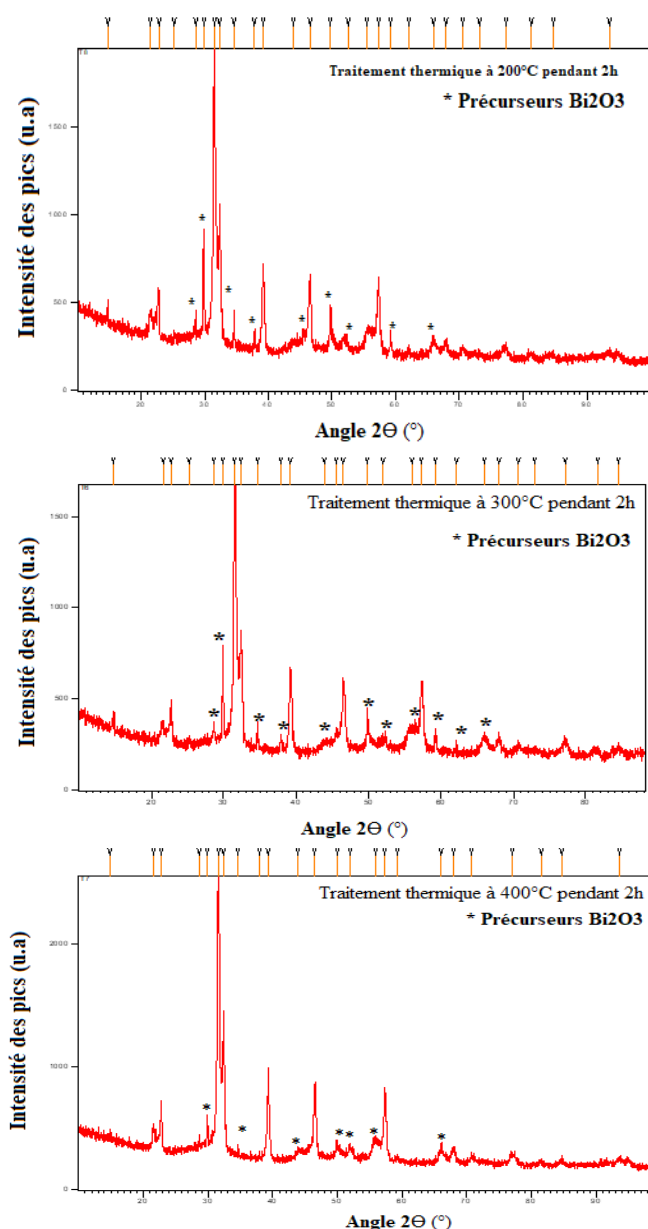


Figure V-35 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ de l'échantillon ($x=0.03$ et $y=0.12$) traitée à différentes températures 200, 300 et 400°C pendant 2hrs

En conclusion, il semble indispensable de porter la durée du traitement thermique à 36 et/ou 48 afin d'améliorer la pureté (disparition d'impuretés résiduelles) et de favoriser la cristallisation de la phase pure ABO_3 .

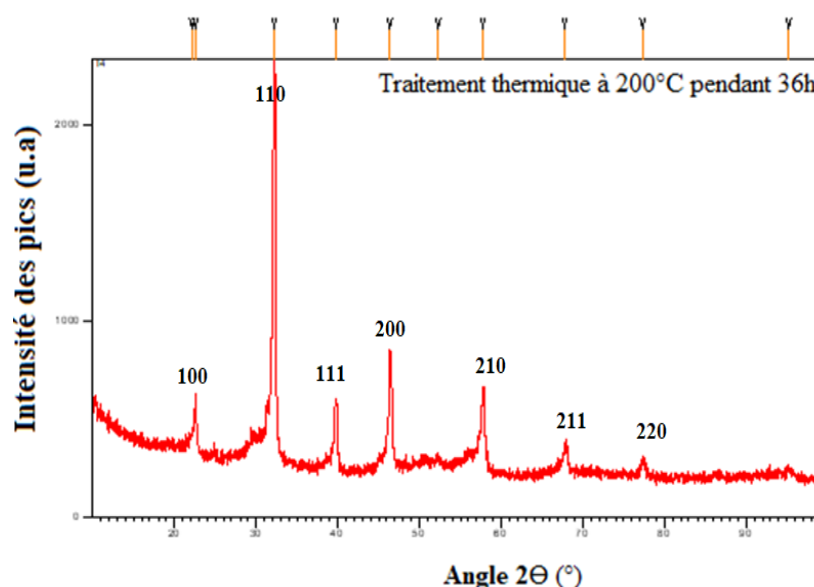
- **Effet du temps**

Pour déterminer le temps de palier approprié afin de cristalliser au mieux la phase. Nous avons fixé la température à 200°C et la concentration à 10M, tandis que la durée de la synthèse varie: de 24 à 48hrs par un pas de 12hrs.

La figure V.36 montre les résultats obtenus à différentes durées (36 et 48hrs). D'après ces diagrammes on constate que l'augmentation de la durée du palier de 24hrs à 48hrs avec un pas de 12hrs, provoque des changements importants dans la cristallinité des phases. Ainsi, aucune phase secondaire de Bi_2O_3 n'est observée quelle que soit la durée choisie, à l'exception de la raie (110) pour l'échantillon traité à 48hrs qui présente un dédoublement de pic qui peut être une indication de la présence d'un pic secondaire. Or, l'éclatement de la raie (110) pourrait provenir de la cinétique du processus de croissance.[200]

Le raffinement Rietveld a indiqué que les données DRX de cet échantillon pourraient être bien adaptées au groupe spatial R3c. De plus, avec l'augmentation de la durée du palier isotherme à 48hrs, on remarque un rétrécissement de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, traduisant ainsi un phénomène de grossissement de la taille des grains et une cristallisation bien élevée.

En effet, le traitement thermique pendant 48 heures constitue donc la meilleure durée en vue d'augmenter la cristallinité de nos échantillons.



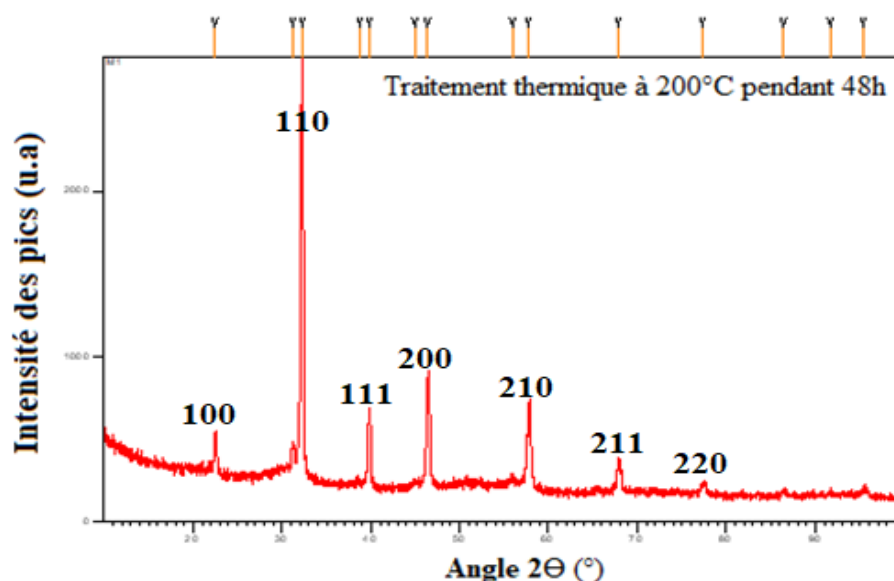


Figure V-36 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ pour l'échantillon ($x=0.03$ et $y=0.12$) traitée à 200°C pendant 36 et 48heurs

2.1.1. Contrôle de la transition de phase rhomboédrique / tétragonale par diffraction des rayons X

L'analyse structurale des différentes solutions solides produites a été menée par diffraction des rayons X en vue d'établir leurs domaines d'existences en fonction de la quantité de baryum et de potassium introduites.

Les diagrammes de DRX des poudres obtenus pour les différentes compositions du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec les couples de ($x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.10$ et $y=0.30$) sont représentés dans la figure V.37.

Ces résultats confirment la formation d'une phase pérovskite ABO_3 pure sans aucune phase intermédiaire ou pyrochlore détectable. Nous pouvons donc conclure que la durée du traitement thermique de 48 heures est suffisante pour la cristallisation complète de nos matériaux.

D'autre part, la position des pics de diffraction est légèrement déplacée vers les grandes valeurs des angles (2θ) quand le pourcentage en x et y augmentent, indiquant une diminution du volume de la maille. De plus, les solutions solides montrent des éclatements importants des pics (en doublet) dues à la déformation de la maille rhomboédrique avec l'augmentation de la teneur en x et y .

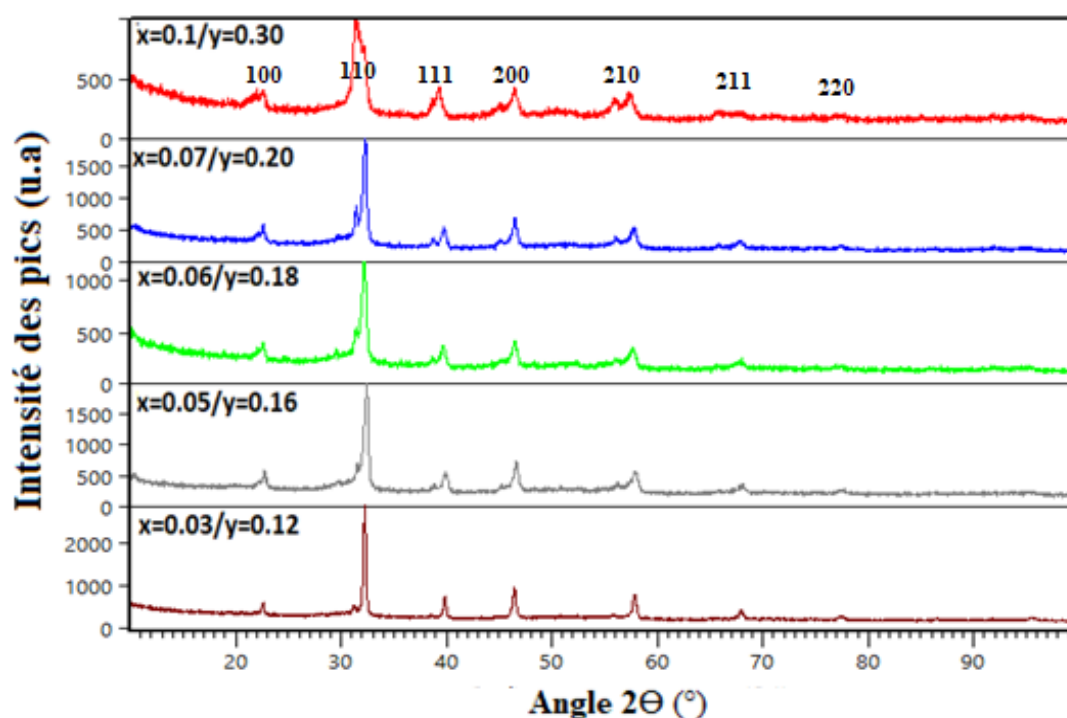


Figure V-37 Diffractogrammes des pérovskites de type $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

2.1.2. Caractérisation par affinement Rietveld

Un affinement Rietveld a été réalisé afin de déterminer le domaine biphasé (zone de transformation morphotropique MPB) ainsi que les paramètres de la maille des composés étudiés. L'affinement est appliqué sur la plage d'angle de diffraction ($15-80^\circ/2\theta$) en mode semi-automatique. La fonction de profil utilisée est « pseudo voigt ».

Les paramètres affinés au départ sont : le bruit de fond, les coefficients des phases et les paramètres de maille. Une deuxième séquence d'affinement était nécessaire en tenant en compte d'autres paramètres : le paramètre de Cagliotti (W), le 1er paramètre de forme de pics et les orientations préférentielles pour quelques phases de l'échantillon.

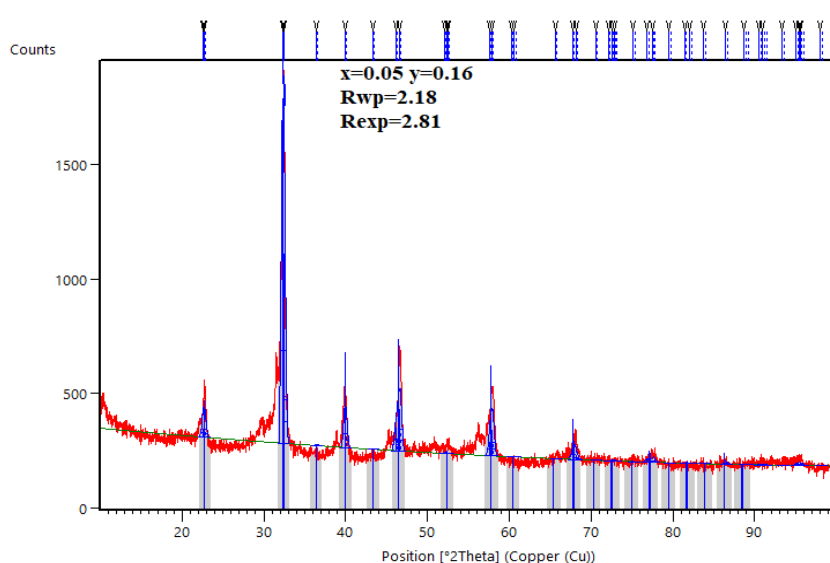
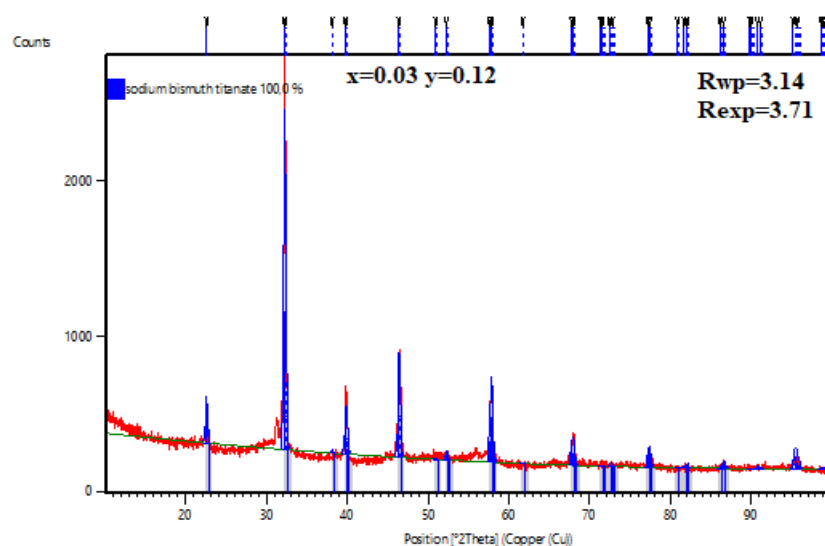
Les résultats obtenus montrent une bonne superposition entre le diffractogramme observé ou théorique (en rouge) et celui calculé ou expérimental (en bleu). La différence entre les deux diffractogrammes après affinement est présentée en haut de la chaque Figure. R_{wp} et R_{exp} représentent les paramètres d'accord.

La figure V.38 montre les résultats du raffinement relatif de tous les composés du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec les couples de $(x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.10$ et $y=0.30$). Les résultats obtenus

sont les suivants : Le composé du couple ($x=0.03$ et $y=0.12$) présente une structure rhomboédrique avec un groupe d'espace $R3c$ de paramètre de maille: $a= 5.483 \text{ \AA}$, $b= 5.483 \text{ \AA}$ et $c= 13,498 \text{ \AA}$.

Pour les couples de ($x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$) ; les solutions solides présentent un mélange de deux phases, rhomboédrique et tétragonale, la composition des deux phases (Rh+T) varie avec la teneur en $x\text{BT}$ et $y\text{KBT}$.

Pour le couple ($x=0.10$ et $y=0.30$); le composé présente une structure monophasée de groupe de symétrie $P4mm$. En outre, une transition vers la phase tétragonale est confirmée de paramètre de maille: $a= 5,517 \text{ \AA}$, $b= 5,517 \text{ \AA}$ et $c= 3.923 \text{ \AA}$. (Tableau V.12)



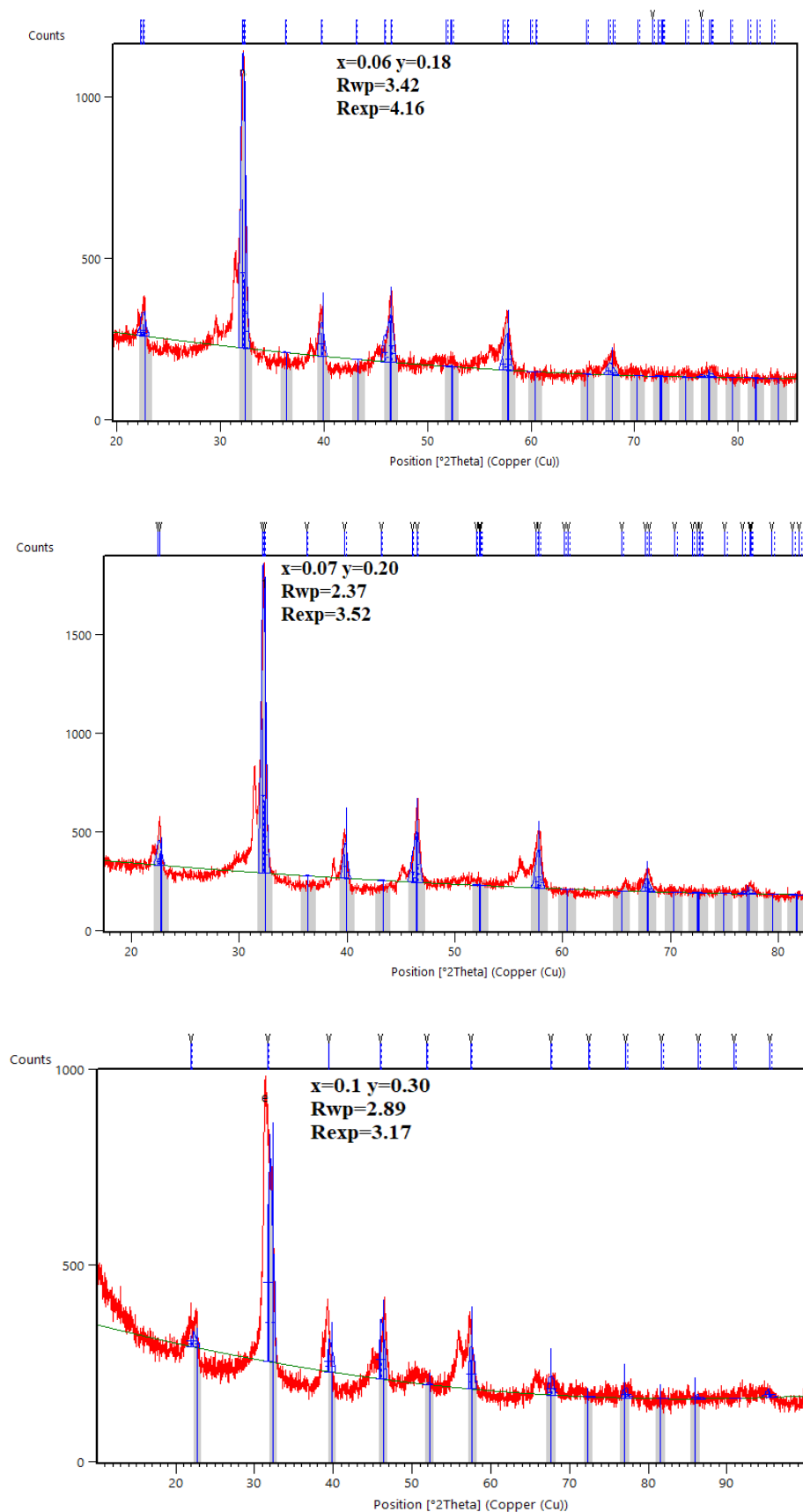


Figure V-38 DRX de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ après affinement par X'pert High Score Plus.

❖ Évolution des pourcentages des phases

Les variations de la fraction relative des phases rhomboédrique et tétragonale en fonction de la teneur en x et y sont illustrées sur la figure V.39.

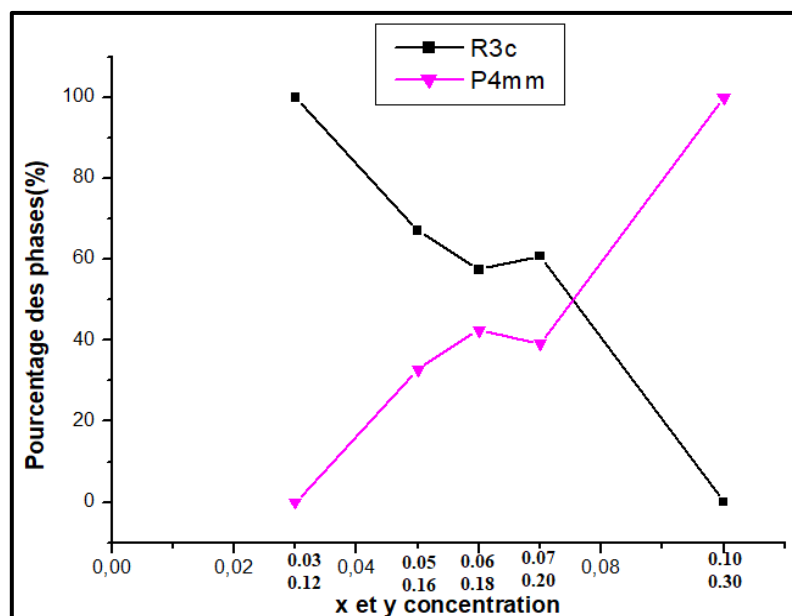


Figure V-39 Les variations de la fraction relative de la phase Rhomboédrique et Tétragonale

Les résultats montrent que lorsque les concentrations de x et y augmentent la fraction relative de la phase tétragonale augmente et la fraction relative de la phase rhomboédrique diminue. Nous constatons aussi que les phases rhomboédrique et tétragonale coexistent dans une large gamme de compositions entre ($0,05 \leq x < 0,07$ et $0,16 \leq y < 0,20$).

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases Rhomboédrique et tétragonale coexistent. Cette région est détectée pour les compositions entre : $0,05 \leq x < 0,07$ et $0,16 \leq y < 0,20$.

Par contre les compositions correspondent à $x=0,10$ et $y=0,30$, montrent sans ambiguïté que le matériau obtenu est de structure tétragonale, tandis que la composition à $x=0,03$ et $y=0,12$ se cristallise dans une structure rhomboédrique. De plus la fraction relative de chaque phase est mentionnée au tableau ci-dessous.

Tableau V-12 Paramètres de maille du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenus à partir du raffinement de Rietveld

Composi- tion	Rwp (%)	Groupe de symé- trie	Phase (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)
x= 0.03 y=0.12	3.14	R 3 c	100	5.483	5.483	13,498	351.508	34.57
x= 0.05 y=0.16	2.18	R 3 c P4mm	67.18 32.82	5.487 5.478	5.487 5.478	13.501 3.913	352.019. 117.423	32.68
x= 0.06 y=0.18	3.42	R 3 c P 4mm	57.51 42.49	5.492 5.485	5.492 5.485	13.511 3.917	352.922 117.843	30.47
x= 0.07 y=0.20	2.37	R 3 c P 4mm	60.77 39.23	5.502 5.491	5.502 5.491	13.519 3.918	354.418 118.131	28.52
x= 0.10 y=0.30	2.89	P4mm	100	5,517	5,517	3.923	119.405	26.89

❖ Evolution de la taille moyenne des cristallites

Le tableau V.11 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant le diagramme de Williamson-Hall[201], selon lequel, l'élargissement du profil des pics de diffraction des rayons X dépend de la taille des cristallites et de la microcontraintes (déformation) des microcristaux, ainsi l'élargissement total peut s'écrire:

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad \text{Équation V-10}$$

D'où la formule de Williamson-Hall s'écrit :

$$\beta_{total} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad \text{Équation V-11}$$

Il suffit de tracer $\beta_{total} \cos \theta = f(\sin \theta)$ pour obtenir directement le taux de microdéformation (à partir de la pente) et la taille moyenne des cristallites (à partir de l'ordonnée). La figure V.40 montre le diagramme de Williamson-Hall du composé $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec (x=0.03 et y=0.12) de tous les pics DRX. La taille et la contrainte moyennes des particules sont de l'ordre 34.57 nm et 2% respectivement.

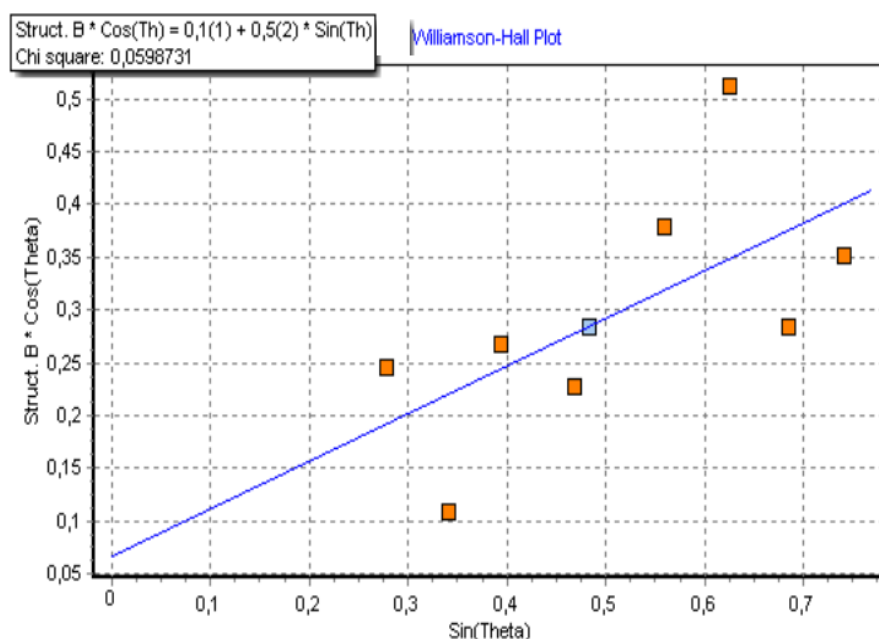


Figure V-40 diagramme de Williamson-Hall du composé (1-x-y)NBT-xBT-yKBT

Par conséquent, on constate que lorsque la teneur en x et y augmentent une diminution de la taille des cristallites est observée. Cette variation s'explique en général par l'augmentation de la microdéformation dans le réseau générée par le désordre au sein du site A($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}/\text{K}^+$).

3. Contrôle de morphologie par MEB

3.1. Frittage des échantillons

La température de frittage des solutions solides du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ choisie est de 1000°C , avec une vitesse de chauffage de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, pendant quatre heures.

Cette température est inférieure de 100°C à celles obtenues pour les composés du même système synthétisés par voie solide. Ainsi, le traitement thermique a été réalisé selon le cycle de frittage conventionnel déterminé dans le chapitre III (figure V.41).

- Un chauffage à la vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$
- Un premier palier de l'ambiante jusqu'à la température ($600^\circ\text{C}/1\text{ h}$).
- Un deuxième palier de quatre heures à 1000°C .
- Un refroidissement qui suit l'inertie du four jusqu'à la température ambiante.

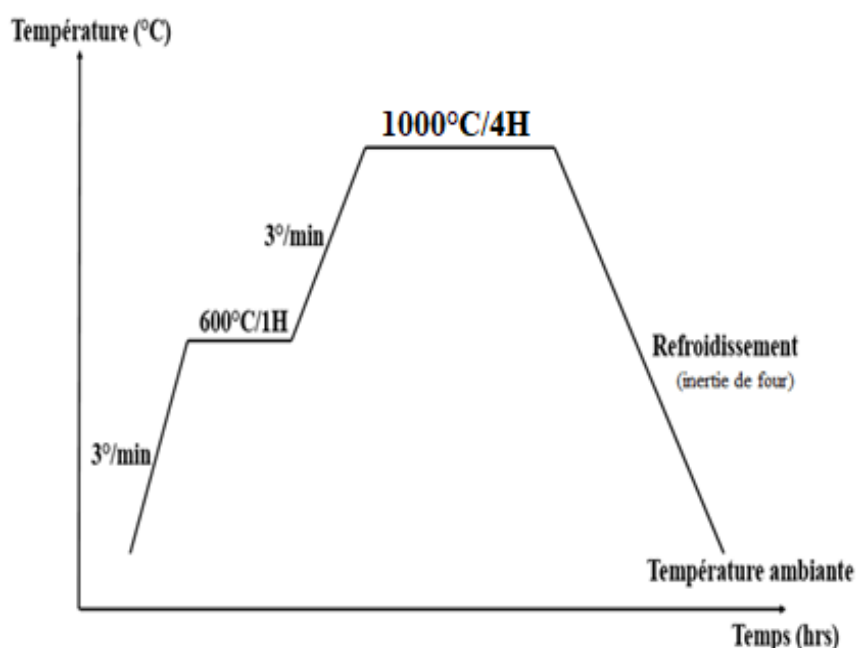


Figure V-41 Cycle thermique de frittage du $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ élaborés par la voie hydrothermale

3.2. Analyse de la surface par MEB

La figure V.42 illustre les photos MEB pour les différentes compositions du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec les couples de $(x=0.03 \text{ et } y=0.12, x=0.05 \text{ et } y=0.16, x=0.06 \text{ et } y=0.18, x=0.07 \text{ et } y=0.20, x=0.10 \text{ et } y=0.30)$. En analysant ces clichés, nous constatons que les composés ont une taille moyenne des grains assez élevée, présentent de légère porosité et ont une forme légèrement régulière.

Les clichés obtenus montrent une évolution dans la morphologie des grains qui, au faible teneur, est généralement quasi-cubique pour l'échantillon du couple $(x=0.03 \text{ et } y=0.12)$ et qui évolue vers un mélange de grains à la fois sphérique et cubique. En effet, le dopage du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec du baryum et du potassium affecte la morphologie ainsi que la taille moyenne des grains. Par ailleurs, l'ensemble des céramiques ont un aspect massif assez dense.

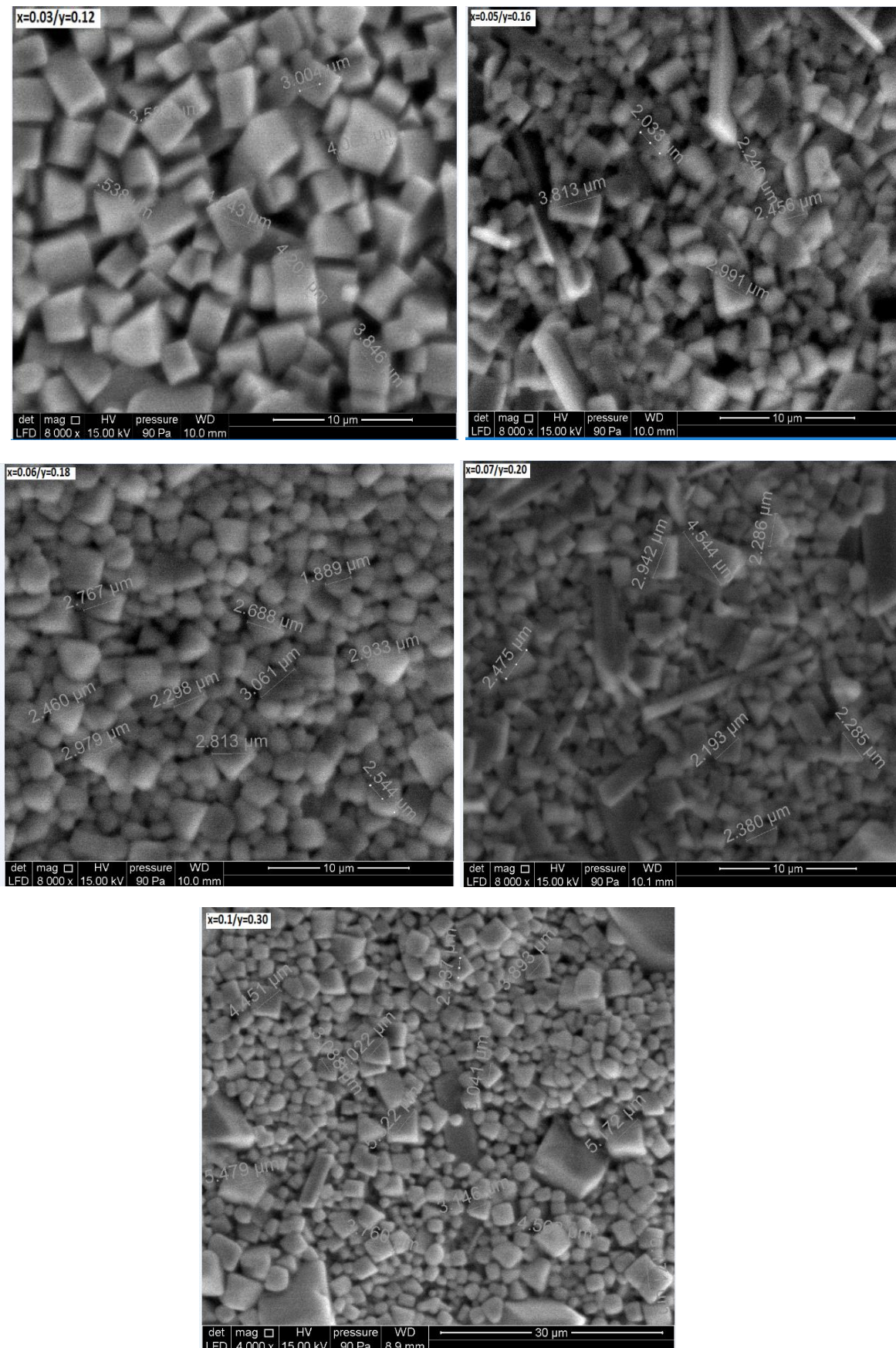


Figure V-42 Morphologie des céramiques $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ frittées à 1000°C

La taille moyenne des grains pour les faibles teneurs en x BT et y KBT (i.e, $x=0.03$ et $y=0.12$) est d'environ $4.1\mu\text{m}$. Ainsi, lorsqu'on augmente la concentration jusqu'à ($x=0.06$ et $y=0.18$), la taille moyenne des grains diminue, puis, au voisinage de ($x=0.10$ et $y=0.30$) affiche une taille moyenne de l'ordre de $3.14\mu\text{m}$. En effet, l'ajout de baryum et de potassium provoque des changements considérables de la taille moyenne des grains dans la zone MPB (figure V.43).

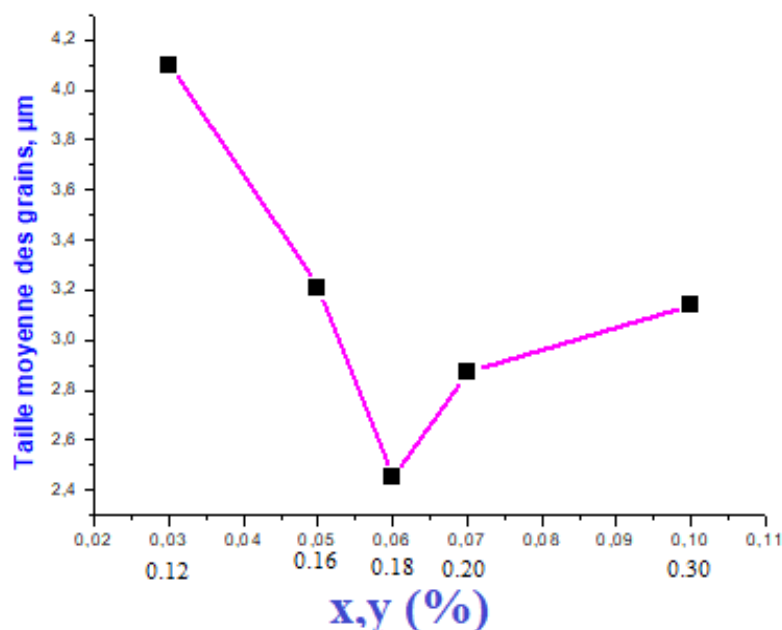


Figure V-43 Variation de la taille moyenne du grain en fonction du taux de dopage en baryum et de potassium

4. Analyse Raman

La figure V.44 montre les spectres Raman enregistrés à la température ambiante du ternaire $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec les couples de ($x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.10$ et $y=0.30$). Comme on peut le constater sur cette figure, la présence d'une petite bande de faible intensité associée des nombres d'ondes inférieurs à 200cm^{-1} plus trois larges bandes situées à $200-400$, $420-650$ et $650-900\text{cm}^{-1}$ mesurée dans la gamme $60-1000\text{cm}^{-1}$. La bande vers 134cm^{-1} est affectée à la symétrie A_1 qui est associée à la vibration de la liaison $\text{Na}-\text{O}$ [166], tandis que la bande large centrée à environ 260cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\text{Ti}-\text{O}$ et les bandes qui apparaissent à des fréquences élevées ($420-650\text{cm}^{-1}$) correspondent à la vibration de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ du octaèdre TiO_6 . [187] Les bandes Raman sont relativement larges en raison du désordre au sien du site A. [167] Comme les spectres Raman des NBT, BT et KBT sont sensiblement différents, il est donc possible de suivre leur évolution en fonction de la teneur en x et y pour les solutions solides intermédiaires $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$. D'autre part, les spectres correspondant à la phase $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KBT}$ sont en accord avec les travaux reportés par Yang et al. [160] et Wei et al.[202][168].

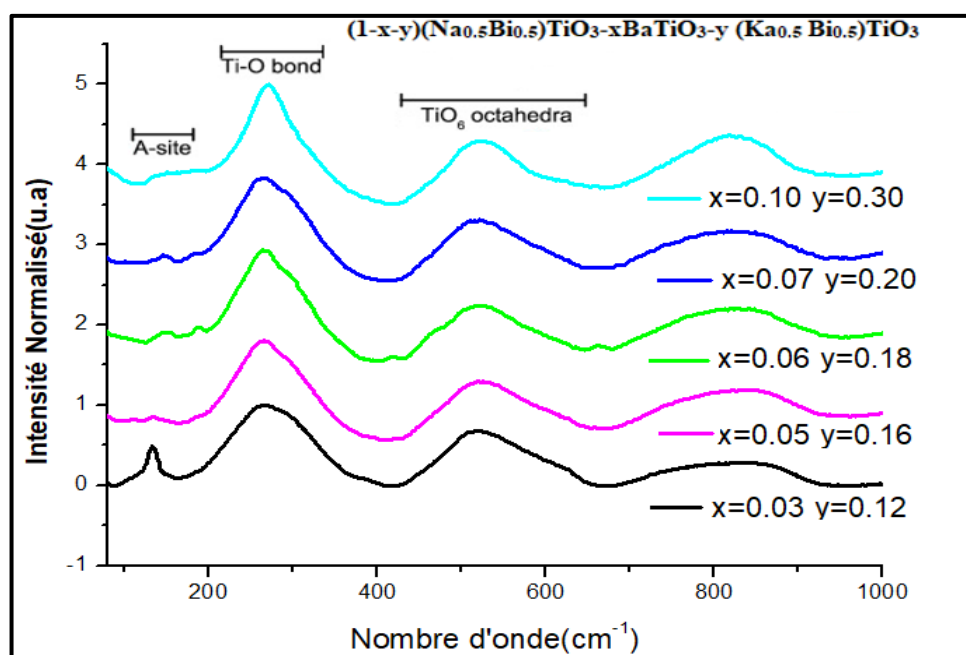


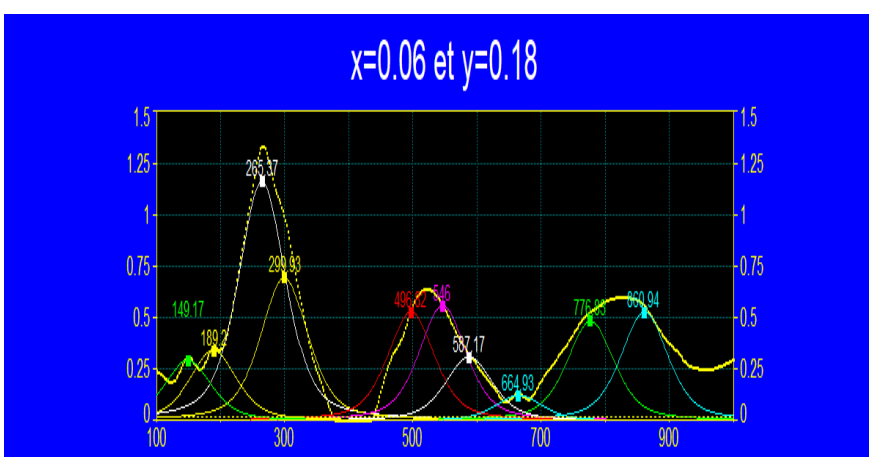
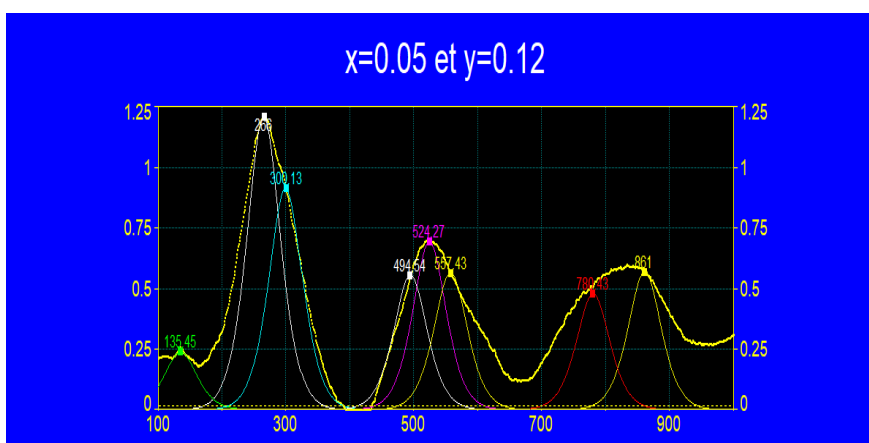
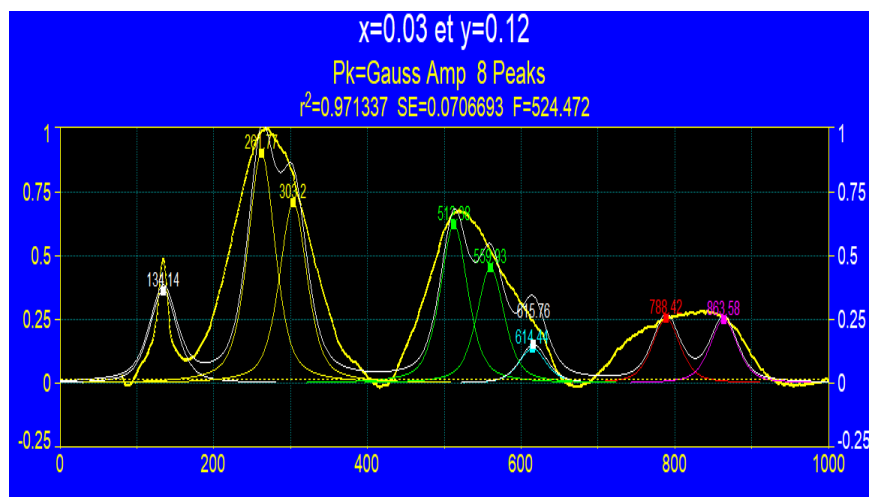
Figure V-44 Spectres Raman des céramiques pour les solutions solides du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ enregistrés à la température ambiante

L'analyse qualitative de la figure V.45 montre des modifications importantes dans la forme des spectres Raman lorsque x et y augmentent ($\text{Ba}^{2+}/\text{K}^{+}$) :

- La bande à environ 134cm^{-1} diminue en intensité et affiche un décalage vers les hautes fréquences (jusqu'à environ 149cm^{-1} pour $x = 0,06$ $y=0,18$), on constate aussi un nouveau mode autour de 189cm^{-1} bien visible pour tous les échantillons.
- La bande à environ $200\text{--}400\text{cm}^{-1}$ se divise en deux modes à 260 et 303cm^{-1} . Le mode à 303cm^{-1} augmente en intensité à partir de ($x = 0,05$ $y=0,012$).
- La bande autour de $420\text{--}650\text{cm}^{-1}$ est constituée de trois modes (environ : 513 , 559 et 614cm^{-1}), ces modes affichent un déplacement vers les basses fréquences pour toutes les compositions. Ainsi, un nouveau mode apparaît autour de 664cm^{-1} clairement visible pour l'échantillon de ($x=0,06$ et $y=0,18$).
- Les modes à haute fréquence (à environ : 788cm^{-1} et 863cm^{-1}) se chevauchent dans la large bande, résultant du déplacement d'oxygène.

En effet, les déplacements de la position des modes ainsi que l'évolution de leur intensité en fonction du taux de dopage en baryum et en potassium reflètent des modifications chimiques au sein du site A liées à la substitution des cations Na^{+} par $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^{+}$. Bien que les compositions des matériaux soient différentes, des modes de vibration supplémentaires apparaissent à partir de ($x=0,06$ et $y=0,18$) dans les domaines des basses fréquences à environ 189cm^{-1} . Il en est de même

aux hautes fréquences à 664 cm^{-1} . L'apparition de ces modes soit due à la phase tétragonale, cela se manifeste clairement en DRX par un dédoublement des pics et/ou l'apparition des pics supplémentaire qui sont caractéristique de la phase tétragonale. En outre, ces changements observés mettent en évidence la transition structurale de la phase rhomboédrique vers un domaine biphasé où les deux phases coexistent (zone MPB : R3c+P4mm). Ces observations Raman confirment alors les analyses DRX.



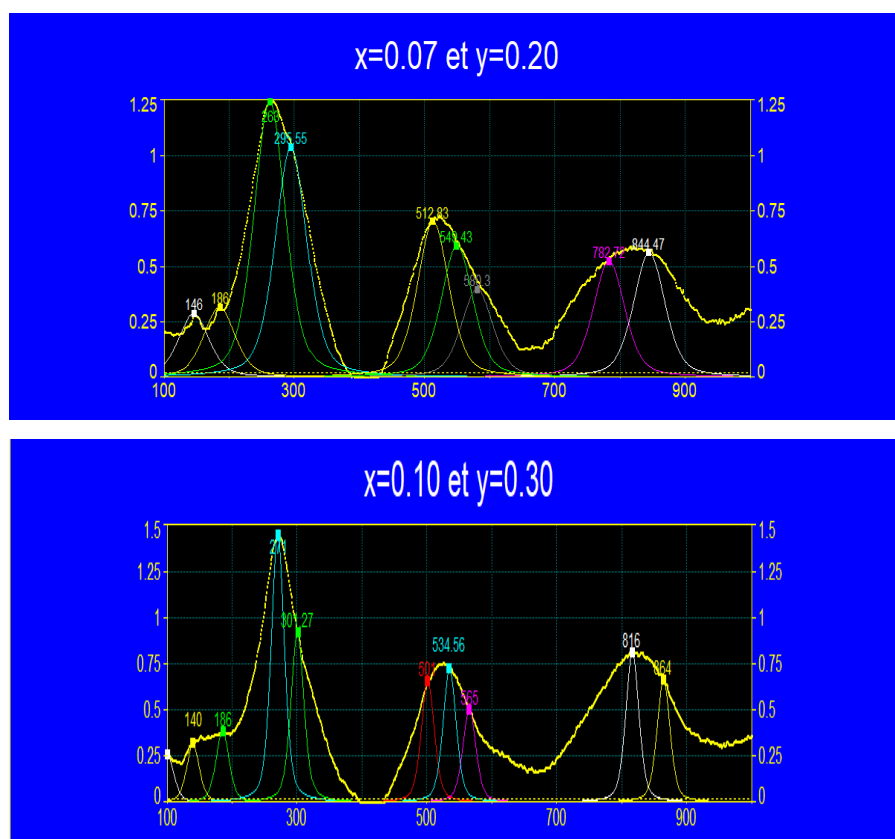


Figure V-45 Déconvolution du spectre Raman du système $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenus par la voie hydrothermale

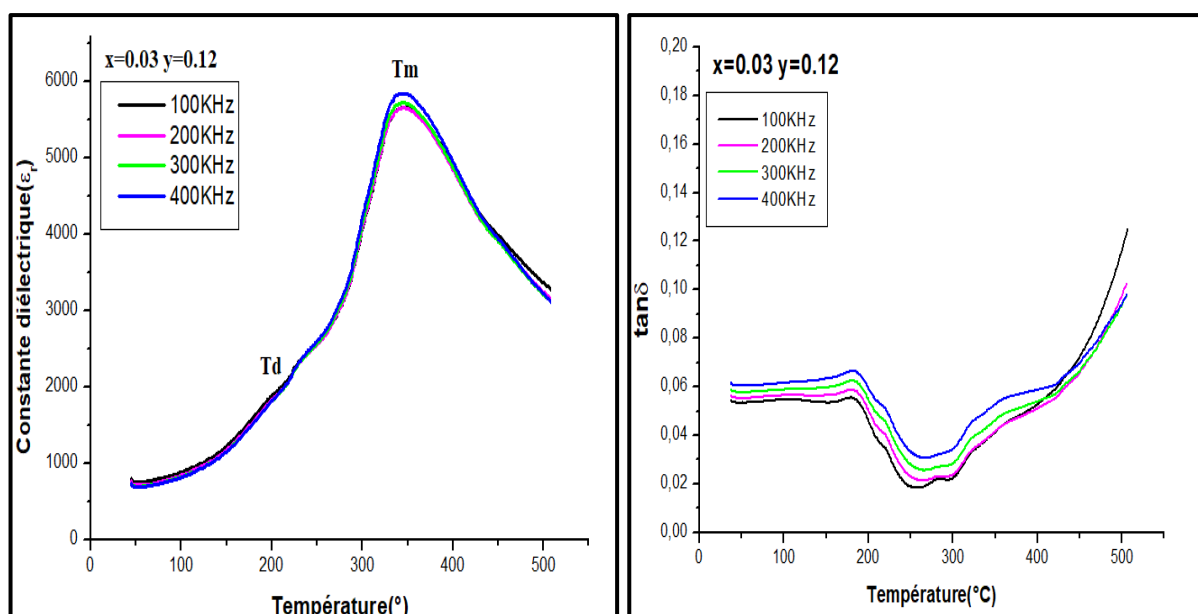
5. Propriétés diélectriques de la céramique $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

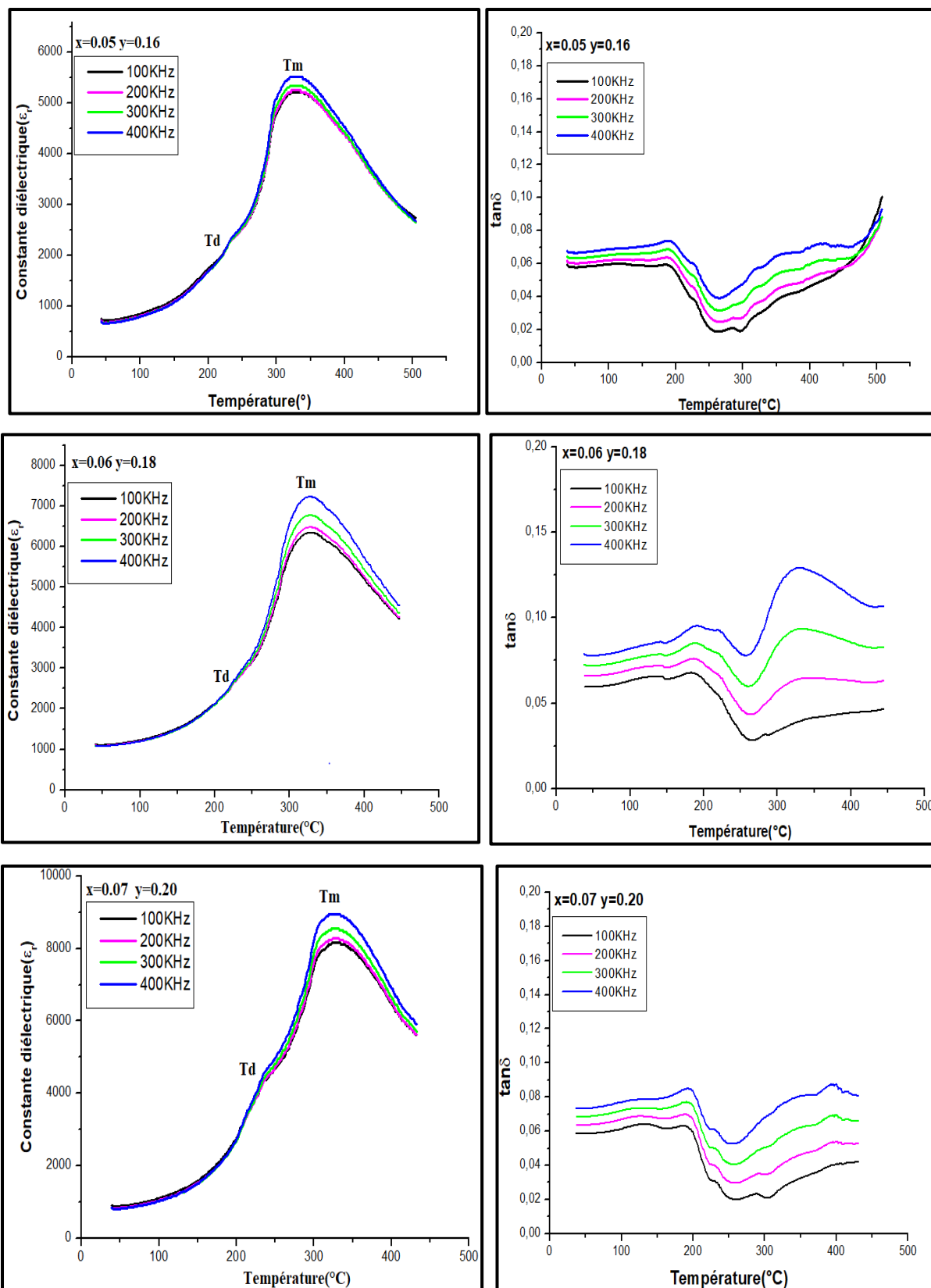
Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées pendant le chauffage des échantillons de la température ambiante à 500°C avec une rampe de 3°C/min à différentes fréquences (100KHz, 20KHz, 300KHz et 4KHz).

Les résultats illustrés dans la figure V.46 présente la dépendance en température des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative des céramiques $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ à différents couples de $(x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.10$ et $y=0.30$) préparées par la voie hydrothermale. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure, quelle que soit sa composition. De plus, on observe deux anomalies diélectriques : une à basse température, elle correspond à la transition de phase ferroélectrique-anti ferroélectrique (correspond à la température de dépolarisation T_d). [15] La seconde transition de phase est antiferroélectrique-paraélectrique où la permittivité ϵ_r atteint le maximum. [48] On constate que le maximum de la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la teneur en x et y , et atteint des valeurs maximales 8700 pour la composition de $(x=0.07$ $y=0.20)$ puis elle diminue à environ 4600 pour la composition

de ($x=0.10$ et $y=0.30$). On observe aussi que la température de T_m décroît légèrement avec l'augmentation de la composition. Les analyses par DRX et Raman (§ 3.4 et 3.6) affirment que ($x=0.07$ $y=0.20$) est une solution solide qui appartient à la zone de transformation morphotropique (MPB). Notons, que les compositions qui appartiennent à la zone de transformation morphotropique MPB ont des valeurs élevées de permittivité diélectrique. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation relative à l'existence des deux structures rhomboédriques et tétragonale dans la zone MPB selon la théorie de Landau-Devonshire. [203]

En effet, le passage d'une phase cristallographique à une autre est réalisé sans barrière d'énergie. Cette fonctionnalité se manifeste par une augmentation de la constante diélectrique. Plusieurs systèmes à base de pérovskite présentant des valeurs élevées de la constante diélectrique dans la zone de transformation morphotropique MPB, tel que le système ternaire $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+} 0.5, Ta^{5+} 0.5)_{0.02}]O_3$. [204] Les pertes diélectriques sont faibles entre la température ambiante et 500 °C. A haute température, on remarque une augmentation légère des pertes diélectriques, ce qui peut être due à l'augmentation de la conductivité électrique. On observe aussi que les pertes diélectriques sont faibles à la température ambiante ce qui justifie la bonne densification des céramiques. La permittivité et les pertes diélectriques présentent une dispersion en fonction de la fréquence pour les compositions riches en Ba^{2+} et K^+ . Ce comportement est du même type que celui observé dans les matériaux relaxeurs.





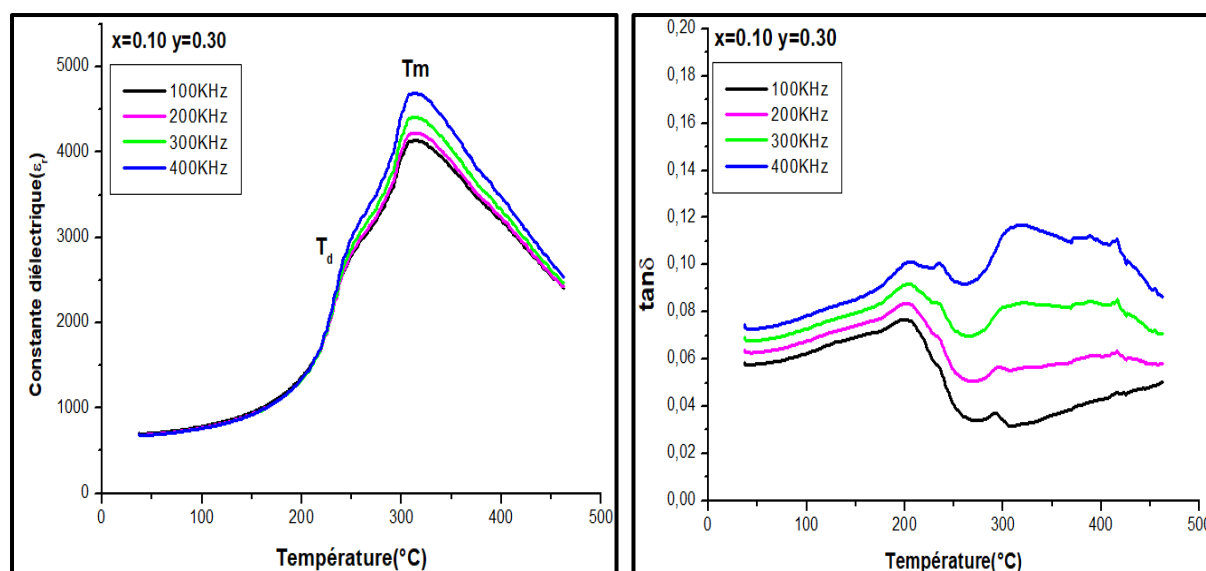


Figure V-46 Evolution des permittivités et des pertes diélectriques des matériaux $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ élaboré par la voie hydrothermale

5.1. Caractère diffus

La figure V.47 présente l'évolution de $\frac{\epsilon_{r\max}}{\epsilon_r}$ en fonction de $(T-T_m)^\gamma$ pour la fréquence de 100 kHz dans le domaine de température $T > T_m$ (température de maximum de permittivité), pour toutes les céramiques de $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Une dépendance linéaire entre les deux quantités est évidente quelle que soit la composition.

Les valeurs de γ sont systématiquement calculées et elles sont égales à 1.5, 1.6, 1.7, 1.6 et 1.5 pour les différents couples de $(x=0.03$ et $y=0.12$, $x=0.05$ et $y=0.16$, $x=0.06$ et $y=0.18$, $x=0.07$ et $y=0.20$, $x=0.10$ et $y=0.30$) respectivement. Ainsi, les différentes solutions solides étudiées présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur pour tous les échantillons.

Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations (Na^+ , Ba^{2+} et K^+) au site du A de la structure pérovskite sans induire un déséquilibre de charge à cause de la substitution isovalente au niveau de chaque site.

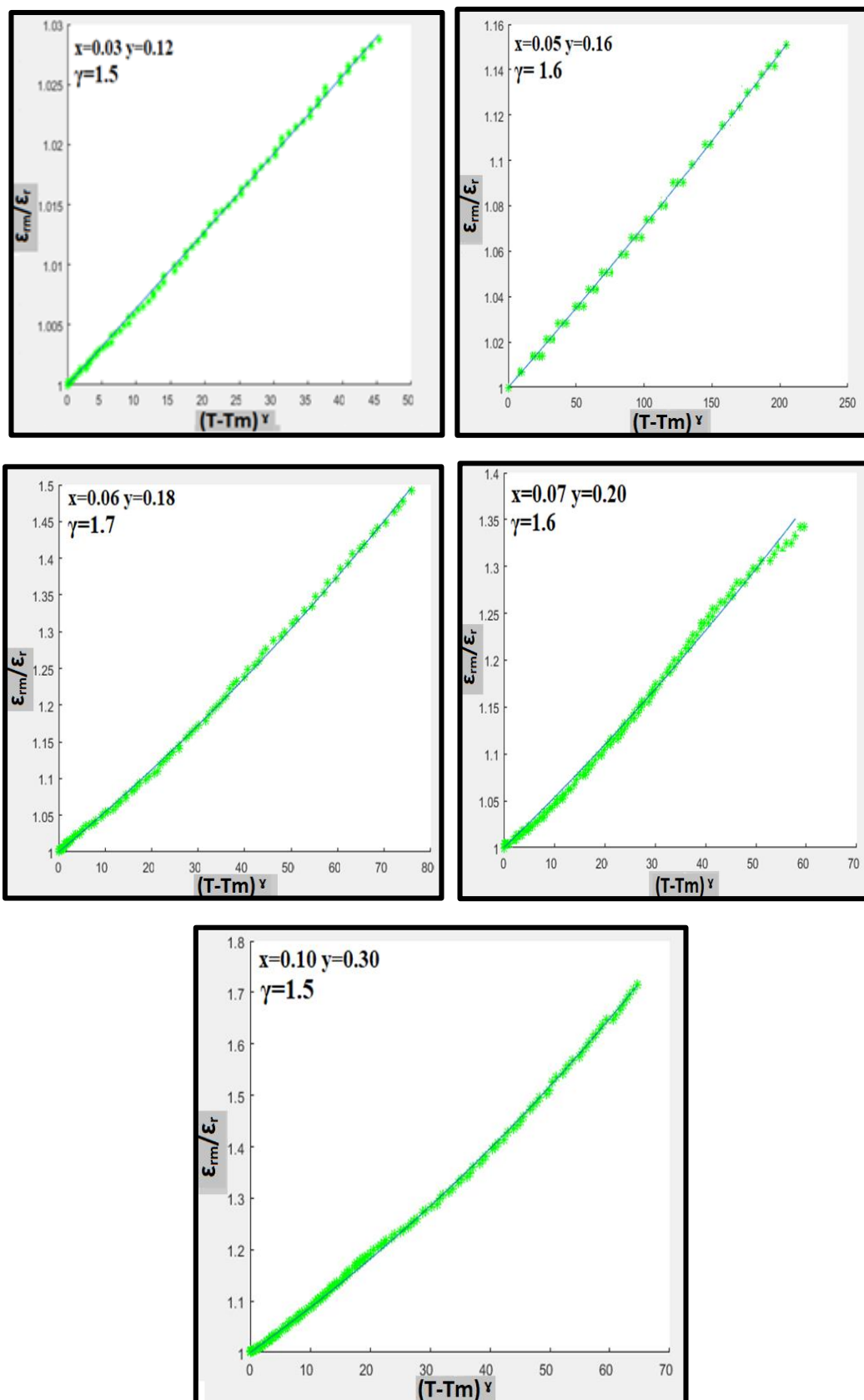


Figure V-47 Modélisation du comportement diffuse des composés $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière détaillée les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (XRD), de la spectroscopie Raman, de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de l'étude diélectrique en fonction de la température à différentes fréquence [100kHz-400KHz], des solutions solides binaires et ternaires, dérivant de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$: $(1-x) \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$, $(1-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-yK}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3\text{-yK}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ avec $0.05 \leq x \leq 0.07$, $0.12 \leq y \leq 0.30$ et $(0.03 \leq x \leq 0.01$ et $0.12 \leq y \leq 0.30)$.

La méthode de synthèse que nous avons utilisée est la voie hydrothermale. Cette méthode nous permet d'obtenir des céramiques bien cristallisés, purs et de morphologie contrôlée. Nous avons optimisé les conditions de synthèse pour les pérovskites NBT, BT et KBT et les solutions solides binaires et ternaires selon les paramètres: temps, température et concentration de NaOH ou KOH. Leurs effets sur la nature des phases, la cristallinité et la morphologie sont établis. En revanche, par réaction à l'état solide, tous ces composés sont obtenus à des températures très élevées de l'ordre de 1000°C (voir chapitre IV). En effet, la synthèse de la solution solide binaire de $(1-x) \text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ et $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-yK}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ par la voie hydrothermale montre bien une symétrie monophasé (rhomboédrique de groupe de symétrie $R3c$) pour les plus faibles valeurs de x et y ainsi que pour les plus fortes valeurs de x et y (tétragonal de groupe de symétrie $P4bm$). Ces deux zones monophasées sont séparées par une zone intermédiaire biphasée ; nous avons montré que cette zone est une zone morphotropique ou zone MPB. Dans cette zone, telle que $0,05 \leq x \leq 0,07$ et $0,16 \leq y \leq 0,20$, coexistent effectivement deux phases, l'une rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ et l'autre tétragonal de groupe d'espace $P4bm$. Ainsi, les céramiques élaborées frittées à 1000°C sont les plus denses par rapport à celles frittées à 1100°C synthétisées par la voie solide, elles ont une morphologie assez homogène et de taille de l'ordre d'une dizaine de μm . Par spectroscopie Raman, nous avons cherché à approfondir la caractérisation des compositions dans la zone morphotropique. Les spectres réalisés montrent l'existence de bandes larges dues au caractère désordonné de la répartition des cations ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$) dans ces phases. La séquence des transitions obtenues entre les groupes d'espace des phases observées est la suivante : $R3c \rightarrow R3c + P4bm \rightarrow P4bm$. En effet, aussi bien par DRX que par spectroscopie Raman, les phases caractérisées sont toujours des solutions solides dérivées de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ avec des paramètres cristallins ou des bandes de vibration qui varient continument avec x , taux de dopage en Ba^{2+} .

De la même manière, la partie C a permis de préciser les conditions de synthèse hydrothermale idéales en termes de température, de temps et de concentration en soude dans le cas

du système ternaire $1-x-y)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-xBaTiO_3-yK_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ avec ($0.03 \leq x \leq 0.10$ et $0.12 \leq y \leq 0.30$). Ces paramètres sont ici modifiés et par conséquent fixés à 200°C, 48 heures et 10M respectivement. L'examen des résultats obtenus par l'affinement Rietveld et la spectroscopie Raman révèle une transition de phase de la symétrie rhomboédrique vers la symétrie tétragonale en fonction de x et y . Pour $x \leq 0.03$ et $y \leq 0.12$, la symétrie est rhomboédrique alors que pour $x \geq 0.08$ et $y \geq 0.20$ la symétrie devient tétragonale. La solution solide $0.05 \leq x < 0.07$ et $0.16 \leq y < 0.20$ est une solution solide qui appartient à la zone de transformation morphotropique où les deux symétries rhomboédrique et tétragonale coexistent. Nous avons ensuite étudié les propriétés diélectriques et le caractère diffus pour les céramiques de toutes les solutions solides binaire et ternaire. Les mesures diélectriques révèlent des propriétés intéressantes. En effet, la permittivité diélectrique augmente progressivement en fonction de la substitution. La solution solide de la zone morphotropique MPB présente les meilleures propriétés diélectriques par rapport aux autres solutions. Les mesures à haute température montrent une forte conductivité électrique due à la création de lacunes d'oxygène. Ainsi, le phénomène de dispersion est observé à des gammes de température différentes pour l'ensemble des systèmes étudiés.

Enfin, nous avons réussi d'augmenter la constante diélectrique pour l'ensemble de nos céramiques et de déplacer la température T_m vers les basses températures en utilisant la voie hydrothermale.

CHAPITRE VI : Etude de l'activité photocatalytique de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ synthétisé par la voie hydrothermale

1. Introduction

Devant la tendance mondiale à la croissance de la population mondiale (9 milliards de personnes d'ici 2050), combinée à l'intensification de l'urbanisation, de l'industrialisation et de l'agriculture, le besoin en eau à l'échelle mondiale devient de plus en plus pressant. Toutefois, les rejets domestiques, industriels et agricoles engendrent une augmentation des niveaux de pollution de l'air et de l'eau et l'émergence de nouvelles formes de pollution, comme la pollution radioactive, qui sont toxiques pour l'homme et les écosystèmes.[205] Au regard de la réglementation européenne (Directive Cadre EAU et Directive 2008 / 50 CE), les systèmes d'assainissement et de purification ne parviennent pas à offrir des solutions de traitement efficaces et économiques qui répondent aux exigences du développement durable. Ces systèmes reposent, par exemple pour la purification de l'eau, sur des méthodes physiques (filtration, adsorption sur charbon actif), chimiques (chloration) ou microbiologiques (utilisation de bactéries) qui doivent parfois être associées pour obtenir un degré de purification acceptable.[206] Cela nécessite du temps et plusieurs étapes de traitement, ce qui implique également des coûts supplémentaires.

Par ailleurs, la photocatalyse hétérogène est l'une des principales technologies modernes employées dans la purification de l'eau [207], la dégradation des colorants [208] et la production de l'hydrogène. [209] En effet, elle constitue une technique prometteuse pour la dégradation de différents polluants [210]. Sur le plan économique, c'est le moyen le plus approprié pour la préservation de l'environnement contre les problèmes causés par le développement industriel. Elle permet la dégradation totale, par minéralisation à température ambiante des polluants en CO_2 , H_2O sans aucun apport d'énergie thermique. [211][212]

Actuellement, plusieurs photocatalyseurs ont été examinés en vue d'évaluer leur efficacité photocatalytique envers les polluants nocifs dans l'eau et dans l'air. Récemment, les photocatalyseurs d'oxydes à base de Bi ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leur bande interdite qui est inférieure à 3eV. A titre d'exemple, on peut citer Bi_2O_3 [213], BiFeO_3 [214] et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [215], actifs dans le domaine des UV et du visible.[216]

L'objectif de cette étude est la synthèse des céramiques de type $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par la méthode hydrothermale, en vue d'une application de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (BM) en milieu aqueux.

2. Mécanisme de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une irradiation (figure VI.1).

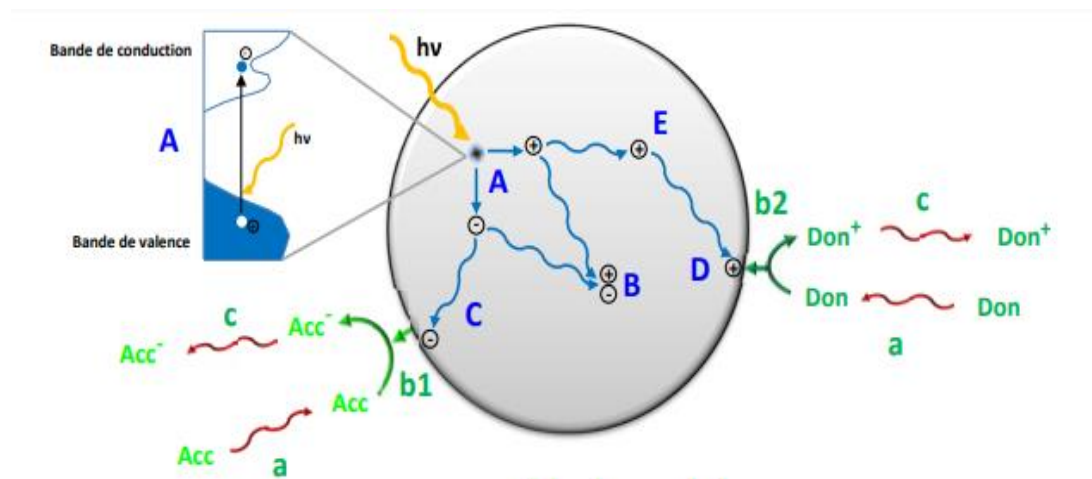


Figure VI-1 Schéma de l'activation du photocatalyseur au cours de la photocatalyse. Don et Acc sont des réactifs respectivement donneur et accepteur d'électrons. Don⁺ et Acc⁻ sont les produits issus respectivement de l'oxydation de Don et de la réduction de Acc. Les flèches rouges symbolisent la diffusion des réactifs et des produits en solution.

La structure électronique d'un semi-conducteur est composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une bande interdite. Lorsque le semi-conducteur est irradié à des longueurs d'ondes au moins égales à la largeur de sa bande interdite, les photons adsorbés provoquent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Deux types de charges sont ainsi générés : des électrons dans la bande de conduction et des lacunes électroniques, appelées trous, dans la bande de valence (A). Les paires électron-trou photo-induites dans le photocatalyseur vont ensuite soit se recombiner (B), soit, si leur durée de vie le permet, migrer à la surface du photocatalyseur et participer à la réaction catalytique (C, D). Les charges peuvent également être piégées en surface ou dans le volume avant de se recombiner ou d'être libérées (E).

La recombinaison est le processus limitant de la photocatalyse car elle empêche l'utilisation des porteurs de charge en surface pour la réaction catalytique. La réaction catalytique se déroule en cinq étapes [212]. Les réactifs sont tout d'abord transférés de la phase fluide au solide par convection et diffusion et s'adsorbent à la surface du photocatalyseur (a). La réaction catalytique a ensuite lieu en phase adsorbée (b) et vise à transformer totalement les polluants en CO_2 et en H_2O . Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction avec les charges photogénérées ayant atteint la surface : les électrons sont transférés à des accepteurs d'électrons de potentiel inférieur à celui du haut de la bande de conduction (b1) et les trous sont comblés par des donneurs d'électrons adsorbés à la surface

présentant un potentiel supérieur au potentiel du bas de la bande de valence (b2) (figure VI.2). [217]

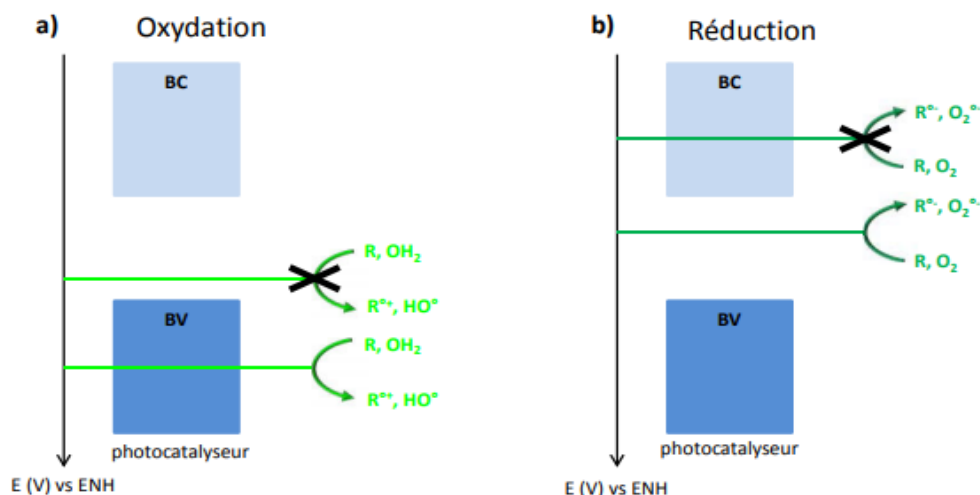
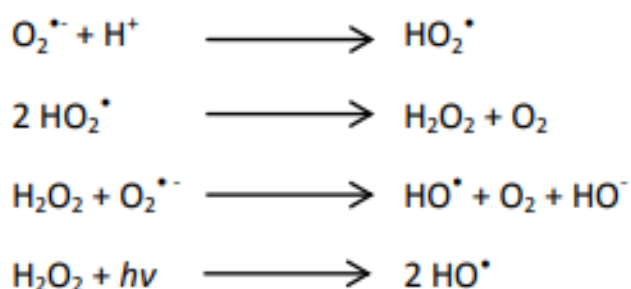


Figure VI-2 Position des couples redox d'une molécule a) par rapport à la bande de valence du photocatalyseur pour l'oxydation et b) par rapport à la bande de conduction du photocatalyseur pour la réduction.

Les accepteurs de charges peuvent également être l'eau ou le dioxygène qui génèrent alors des radicaux libres, respectivement le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ et le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, très réactifs et peu sélectifs, et qui peuvent agir dans la dégradation de la plupart des molécules organiques[218]. Le radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut également donner lieu à la formation de radicaux $\text{HO}^\bullet$ selon la suite de réaction [219]



Équation VI-1

Les réactions de dégradation des molécules organiques sont le plus souvent des réactions d'oxydation. La présence d'accepteurs d'électrons est alors importante pour la séparation des charges photogénérées, permettant ainsi de diminuer considérablement la recombinaison électrons-trous [219][220].

Une fois la réaction réalisée, les produits de réaction se désorbent puis s'éloignent de l'interface (c). Certains produits de réaction peuvent cependant rester adsorbés à la surface et

bloquent l'accès de la surface aux nouvelles molécules de réactif ce qui diminue l'activité du photocatalyseur.

3. Préparation de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par voie hydrothermale

La synthèse des poudres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ a été effectuée par la voie hydrothermale en utilisant des oxydes (Bi_2O_3 , TiO_2) et des carbonates (Na_2CO_3) comme réactifs. Le protocole de synthèse a été détaillé dans le chapitre II (§4.3.2).

L'analyse du diffractogramme de diffraction de rayons X a été effectuée en utilisant le logiciel FullProf suite.[125] Le diffractogramme expérimental obtenu a été comparé au diffractogramme de référence.

La figure VI.3 montre les pics de diffraction de rayons X de l'échantillon $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ traité à 200°C durant 24 heures. Les résultats de l'affinement Rietveld montrent une phase pérovskite pure sans aucune détection de phase secondaire. Nous pouvons conclure que la température du traitement thermique à $T=200^\circ\text{C}$ était suffisante pour la cristallisation complète de nos céramiques.

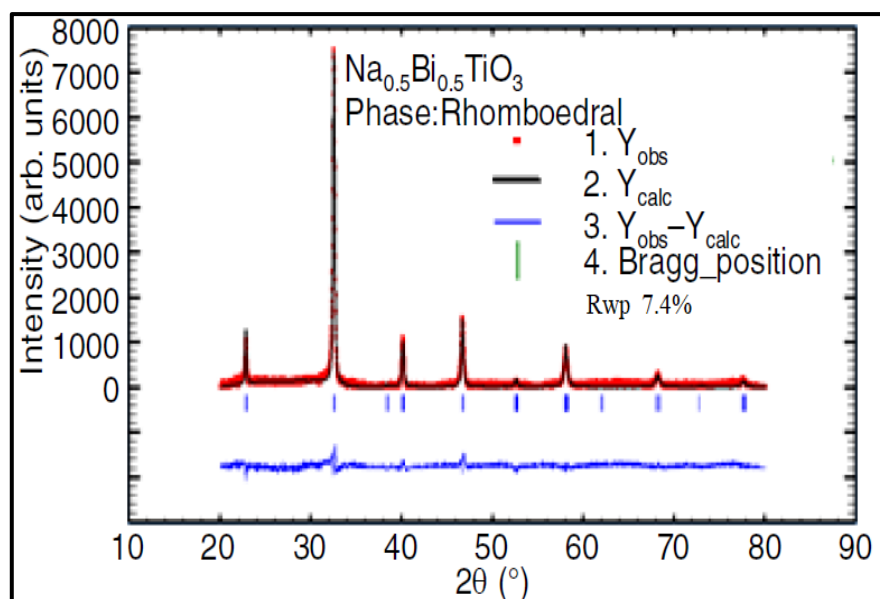


Figure VI-3 Affinement Rietveld de la structure du composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

D'après l'affinement Rietveld, le composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ adopte une symétrie rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ dont les paramètres de maille sont les suivants : $a=5.487$ $b=5.487$ et $c=13.472$ Å.

4. Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier

L'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée sur des poudres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ traitées à 200°C avant et après l'activité photocatalytique. Les échantillons ont été pulvérisés et dispersés dans du KBr (1 mg de l'échantillon pour 100 mg de KBr). Une méthode standard pour la préparation des pastilles pressées a été appliquée ici.

Les spectres obtenus sur la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont présentés sur la figure VI.4. Ce spectre présente une série de bande d'absorption dans la plage de 400 à $4\,000\text{ cm}^{-1}$:

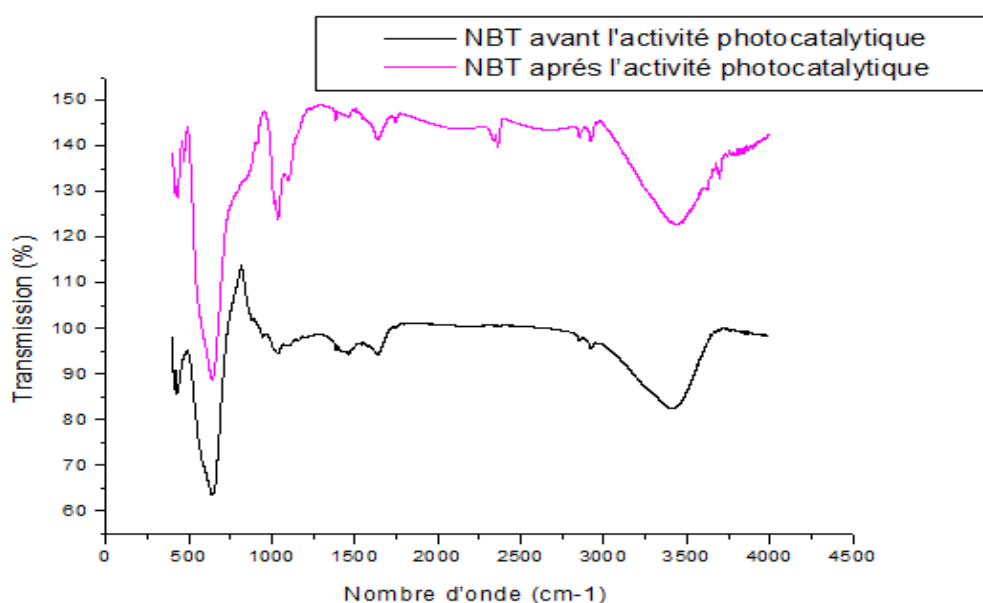


Figure VI-4 Spectre infrarouge de la poudre NBT traitée à 200°C

- La bande observée sur $\sim 430\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations du Ti-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. [193]
- Nous constatons que les bandes de ~ 430 , ~ 530 , ~ 668 , $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à des vibrations métal-oxygène. [221]
- La bande d'absorption observée à $\sim 668\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à des vibrations de TiO_6 octaèdres et pourrait être attribuée aux vibrations de Ti-O-Ti. [221]
- Les bandes apparues sur ~ 1388 , ~ 1643 et $\sim 2927\text{ cm}^{-1}$ confirment la présence de groupes octaédriques TO_6 dans la structure de la pérovskite, fournissant des liaisons T-O le long de l'axe c. [222]

- Sur le spectre de la poudre $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, 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. [222]

5. Microscopie électronique à balayage

L'analyse de l'échantillon étudié par microscopie électronique à balayage (MEB) est donnée sur la figure VI.5.

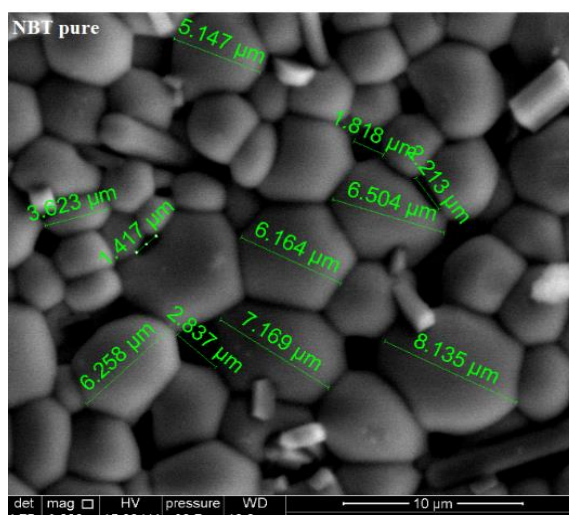


Figure VI-5 Cliché de MEB pour le matériau NBT synthétisé par voie hydrothermale à 200°C pendant 24 heures.

L'échantillon est constitué de grains de forme hexagonale et d'une taille moyenne d'environ $6.54\text{ }\mu\text{m}$. L'échantillon présente une faible porosité, ce qui montre un degré élevé de cohésion et d'homogénéité entre les grains.

6. Protocole expérimentale

Le photoréacteur est constitué de trois lampes UV situées verticalement à une distance d'environ 10 cm de l'échantillon de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ maintenu dans un réacteur en verre Pyrex. Le volume de travail de l'échantillon était de $0,1\text{ L}$ exposé à des lampes UV. L'ensemble a été placé dans un cylindre en aluminium afin de réfléchir toute lumière UV dispersée dans le photoréacteur en présence d'un agitateur magnétique permettant de maintenir une concentration uniforme. Le système était continuellement refroidi avec un ventilateur permanent maintenu à une distance très proche du réacteur. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers, centrifugés à 2000 tr/min pendant 5 min pour éliminer les solides en suspension et analysés par spectrophotomètre UV-visible (figure VI.6).

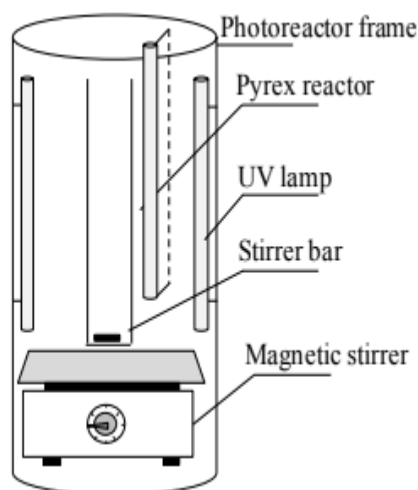


Figure VI-6 Schéma d'un photoréacteur avec des lampes U.V

Les mesures d'absorption UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre VWR UV-6300PC. L'efficacité d'élimination de la photodégradation a été obtenue en utilisant l'équation suivante:

$$\text{Elimination \%} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad \text{Équation VI-2}$$

Où C_i et C_f désignent les concentrations initiales et finales.

6.1. Objectif de la manipulation

La dégradation photocatalytique peut être effectuée sous lumière artificielle (U.V.) et au moyen d'un photocatalyseur $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, dont l'étude portera à tous les facteurs qui peuvent influencer cette expérience. L'évolution spectrale et les mesures de l'absorption des solutions préparées en présence de colorant bleu de méthylène (BM), à différents temps de réaction, différents pH et différentes concentrations de matière seront testées afin de déterminer les conditions optimales.

Pour évaluer la capacité (l'activité) photocatalytique de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ préparé par voie hydrothermale, nous avons préparé une solution du bleu de méthylène de concentration de masse 10mg/L. Nous avons fait varier la concentration de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ de (0,25, 0,5 et 1 mg/L) pour déterminer la quantité maximale sur laquelle l'efficacité photocatalytique doit être la plus élevée. Nous avons également étudié l'effet du pH (= 3,5, 8 et 12) du milieu sur la photodégradation du (BM). Ainsi, l'évolution de la dégradation a été contrôlée toutes les 30 minutes.

6.2. Etude de l'activité photocatalytique

Une étape d'adsorption du bleu de méthylène (BM) en solution à la surface du photocatalyseur est effectuée. Elle consiste en une agitation du mélange à l'obscurité pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène (BM). Dans notre étude, une durée de 60 min est suffisante pour atteindre cet équilibre. Après atteinte de l'équilibre d'adsorption, un prélèvement est réalisé, celui-ci représente la concentration du bleu de méthylène à l'équilibre, C_{eq}. A partir de ce moment (t=0), l'irradiation par les lampes est enclenchée et le suivi de la dégradation photocatalytique est commencé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers.

La figure VI.7 présente en premier lieu, la photolyse du bleu de méthylène (BM) sous UV, puis en présence de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et, en dernier lieu, en présence de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ plus U.V. La partie adsorbée a été retirée de la courbe.

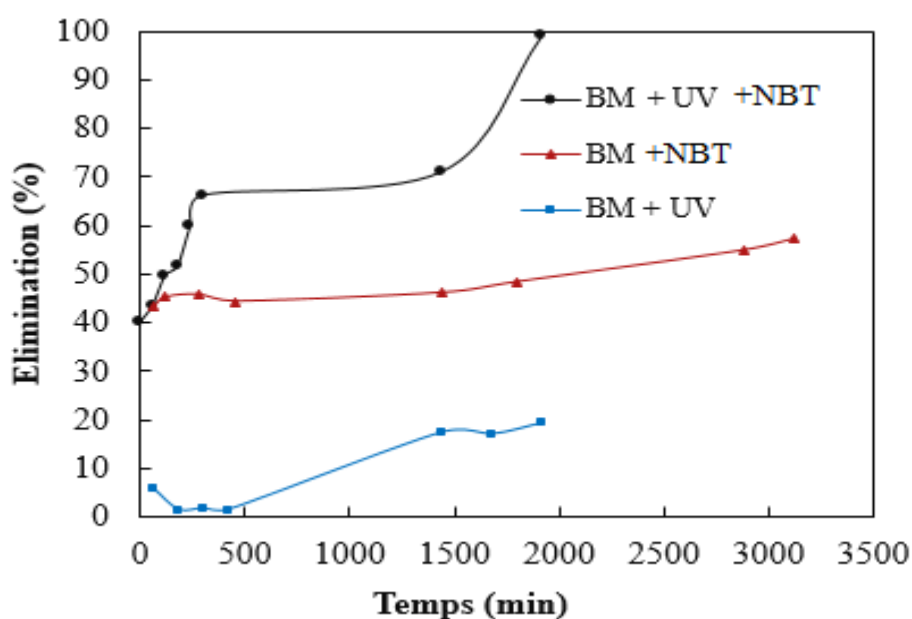


Figure VI-7 Cinétique de la photodégradation bleu de méthylène (BM)

Cette figure VI.7 montre l'évolution du taux d'élimination (%) en absence de photocatalyseur (la photolyse du MB) est négligeable, ce qui indique que l'augmentation du taux d'élimination en présence de photocatalyseur (NBT) et d'UV est due uniquement au processus photocatalytique. En plus, pour le cas du bleu de méthylène (BM) avec $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ et sans lumière, nous constatons une dégradation du (BM) avec une activité qui se stabilise au cours du temps. Cela confirme la nature photocatalytique de la réaction. En outre, les poudres de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sont à l'origine de cette activation.

Un taux de dégradation de 66% a été obtenu avec le photocatalyseur $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ sous l'irradiation UV dans l'intervalle 60-300 min. En effet, la dégradation d'une quantité de 66% du colorant (BM) nécessite une période de 300 min en présence de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ plus U.V.

6.3. Effet de masse

Pour évaluer l'influence de la concentration sur la photodégradation du (BM), on changera à chaque fois la concentration de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec (0.25, 0.50, et 1g/L), pour une durée du traitement jusqu'à 2000 minute (figure VI.8).

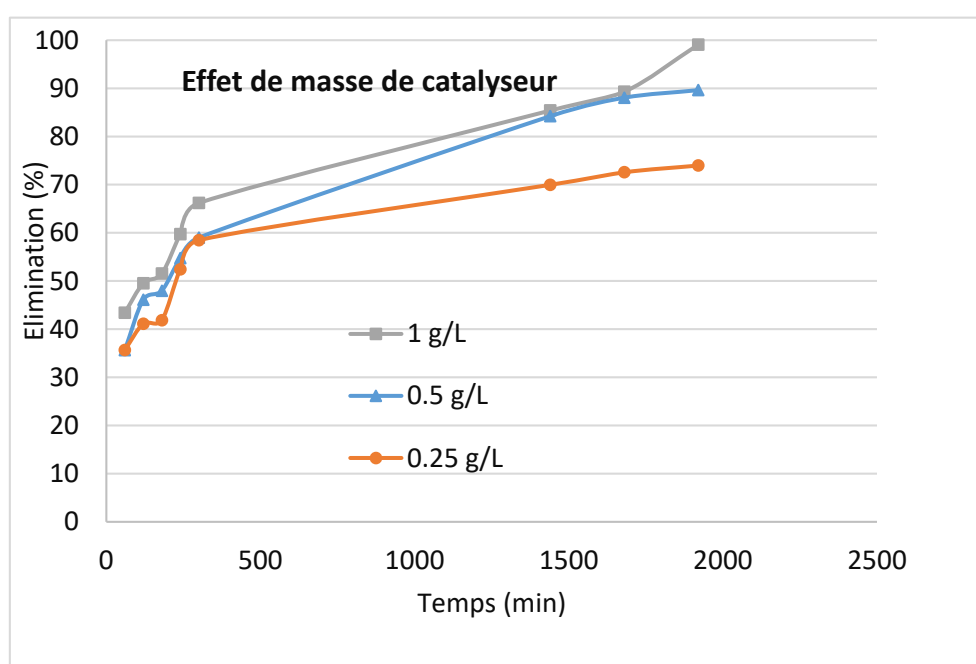


Figure VI-8 Spectres UV visible du BM photodégradé sous l'effet de la concentration de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Nous observons que la diminution de l'absorbance de (BM) s'accompagne d'une augmentation de la concentration d'oxyde de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, de sorte qu'une bonne dégradation de (BM) dépend de l'augmentation de la concentration du photocatalyseur $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$,

6.4. Effet du pH

Le processus de dégradation photocatalytique trouve son origine à la fois dans la nature des charges de surface transporté par le matériau ferroélectrique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, à l'état ionique des molécules de colorant, à l'adsorption du colorant et à la concentration des radicaux hydroxyles produits. Toutes ces propriétés dépendent du pH en raison de son influence sur la charge électrique de la surface du photocatalyseur.

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, nous avons choisi trois solutions de pH différentes : 3.5, 8 et 12. Avec une concentration de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ de (1g/L).

La figure VI.9 montre que le taux de décoloration est plus élevé lorsque le pH augmente. Ainsi, la dégradation photocatalytique de BM par le photocatalyseur $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est maximale pour la valeur de pH égale à 12. En effet, la nature basique du milieu favorise la dégradation du bleu de méthylène (BM) liée au phénomène d'adsorption des polluants.

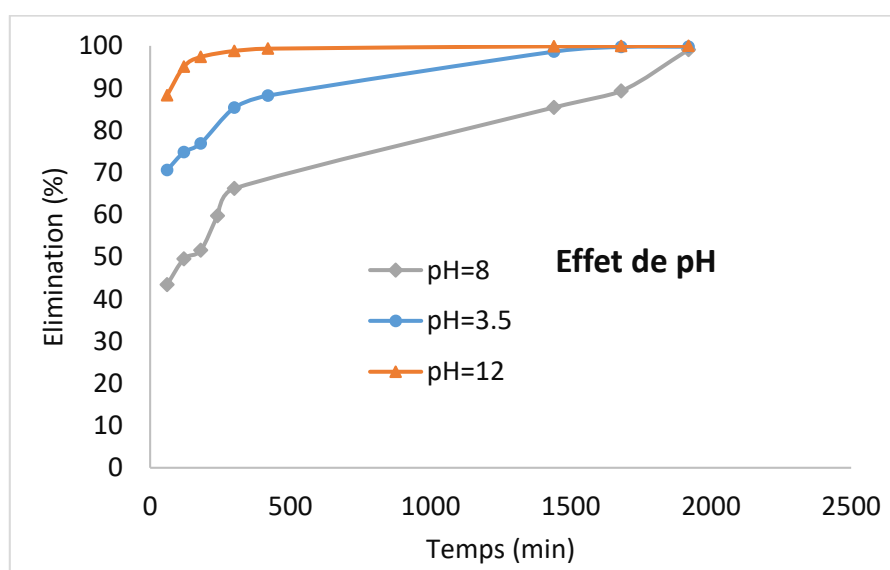


Figure VI-9 Spectres UV visible du BM photodégradé en fonction de pH du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

L'étude de la photodégradation du bleu de méthylène (BM) par l'oxyde de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ nous permet de conclure que le meilleur résultat (jusqu'à 95% pour une durée de 120 minutes) est obtenu lorsque : la concentration du catalyseur $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ est de (1g/L) et la valeur du pH est de l'ordre de 12.

7. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons présenté le montage expérimental du photo-réacteur ainsi que les différentes étapes de synthèse du matériau ferroélectrique $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$. Les propriétés photocatalytiques de la poudre synthétisée par la voie hydrothermale ont été évaluées vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène (BM). Ainsi que l'effet de différents paramètres (masse et pH) sur la dégradation du (BM). Les résultats ont montré une amélioration

significative de l'efficacité photocatalytique avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur (1g/L) et du pH (12) du milieu de sorte qu'un taux d'élimination de 95% pour une durée de 120 minutes a été obtenu.

Conclusion Générale

Ce projet de thèse a été, dans une certaine mesure, un défi pour l'étude des matériaux ferroélectriques avec des structures complexes de pérovskite. Ainsi, face aux normes européennes (RoHS) de plus en plus restrictives visant à interdire l'utilisation du plomb, notamment dans l'électronique, les industries électroniques ont tourné leur attention vers la recherche d'un matériau multifonctionnel, remplaçant les PZT et autres PMN, et respectueux de l'environnement. Les matériaux dérivant de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (noté NBT), ont suscité beaucoup d'attention au cours des dernières décennies. En effet, leurs propriétés structurales (séquences de transition de phase), piézoélectriques, ferroélectriques et diélectriques en général sont très intéressantes. En plus, ses possibilités de dopages en sites A et/ou B avec divers cations de valences différentes enrichit grandement ses applications potentielles.

Au cours de notre travail de thèse, nous avons décidé d'étudier les solutions solides binaires et ternaires, dérivant de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, qui sont relativement peu étudiés, ces compositions sont : $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $(1-x-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ avec $0.05 \leq x \leq 0.07$, $0.12 \leq y \leq 0.16$ et $(0.05 \leq x \leq 0.07$ et $0.16 \leq y \leq 0.20)$. Tous ces composés sont en fait le résultat d'une substitution partielle, en sites A, des cations Na^+ et Bi^{3+} dans $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par des cations Ba^{2+} et K^+ . Tout d'abord, nous avons dû maîtriser l'élaboration des différentes compositions sous forme de poudres.

La première phase de la partie expérimentale de ce projet de thèse a donc été dédiée à la mise au point d'un protocole de synthèse spécifique au composé $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ par différentes voies (états solide, sol-gel et hydrothermale) basé sur le traitement thermique d'un mélange, dans des proportions stoechiométriques bien définies en utilisant des oxydes et des carbonates comme précurseurs de départ. L'optimisation du temps de traitement hydrothermale et l'étude de la variation de la température, à une concentration fixe, a permis de déterminer un temps optimal de 24 h et une concentration en NaOH de 10 M. En revanche, par réaction à l'état solide, tous ces composés sont obtenus à des températures élevées de l'ordre de 1000°C . De plus, Nous avons pu constater que la voie sol-gel permet d'obtenir, après calcination à plus de 700°C , des grains de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ de taille nanométrique, de structure pérovskite, constitués de grains plus petits de formes sphériques d'environ 600 nm.

Les poudres étaient ensuite pressées uni-axialement en pastilles. Les céramiques correspondantes ont été obtenues par un frittage spécifique à haute température dans un milieu confiné pour éviter l'évaporation de Na et Bi. Il convient de noter que la température de frittage a été optimisée, pour chaque composé, en fonction de la méthode de synthèse, entre 1000°C et 1100°C . Ainsi, la synthèse par la voie hydrothermale nous permet de fritter les composés à des

températures inférieures de 100°C à celles utilisées dans le frittage de céramiques synthétisées par la voie solide et sol-gel. De plus, Les taux de densification pour nos céramiques varient selon la méthode de synthèse. En outre, les mesures diélectriques ont montré une dépendance vis-à-vis à la méthode de synthèse employée. De plus, la température de dépolarisation, correspondant à la transition ferroélectrique → antiferroélectrique (détectée par mesures diélectriques), demeure relativement invariable. D'une autre part, l'étude diélectrique révèle un caractère diffus avec l'augmentation de la température. Ceci a été mis en évidence grâce à l'introduction de la loi d'Uchino modifiée par N.S Echadou et al qui s'est révélé un outil efficace pour tenter de « quantifier » le caractère de dispersion.

Toutes ces études ont eu pour but, à terme, de mettre en relation d'une part, la méthode de synthèse et les propriétés structurales. Et d'autre part les propriétés diélectriques et le caractère diffus. De plus, les différentes voies de synthèse adoptées dans ce travail de thèse modifient les propriétés du matériau céramique (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃. Les résultats de cette étude comparative sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau : Influence de la méthode de synthèse de la céramique (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃.

Méthode de synthèse	Méthode solide	Méthode sol gel	Méthode hydrothermale
Températures du traitement thermique	1000 °C	800 °C	200 °C
Temps du traitement thermique	4 heures	4 heures	24 heures
Paramètres de maille			
a (Å)	5.4915	5.5015	5.487
b (Å)	5.4915	5.5015	5.487
c (Å)	13.4706	13.5206	13.472
c/a	2.4529	2.457	2.4552
V (Å ³)	353.11	354.41	353.11
Taille cristallite (nm)	165.23	161.13	167.73
Taille moyenne des grains	5 µm	600 nm	11.27 µm
Propriétés diélectriques	ε _r =4890 Tanδ =3% T _m = 320°C T _d = 220°C	ε _r =1889 Tanδ = 4% T _m = 340°C T _d = 220°C	ε _r =4095 Tanδ = 2% T _m = 357°C T _d = 247°C
Caractère diffus	1.4	-	1.5

La deuxième phase de ce projet a été consacrée à l'étude des caractéristiques physico-chimiques des solutions solides binaire et ternaire en adoptant deux méthodes de synthèse (états solide et hydrothermale). En général, nous nous sommes concentrés sur la détermination des plages de la zone morphotropique (MPB) et de caractériser les transitions de phase induites. Dans le but de révéler l'influence du dopage sur les propriétés structurales, vibratoires et diélectriques. L'étude cristallographique des poudres par diffraction des rayons X montre, d'une part, la formation de solutions solides continues, monophasées, pour les plus faibles valeurs de x ainsi que pour les plus fortes valeurs de x . Ces deux zones monophasées sont séparées par une zone intermédiaire biphasée ; nous avons montré que cette zone est une zone morphotropique ou zone MPB. Dans cette zone, telle que $0,05 \leq x < 0,07$ pour le composé $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ et $0,12 \leq y \leq 0,16$ pour le composé $(1-x)\text{NBT}-y\text{KBT}$, coexistent effectivement deux phases, l'une rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ et l'autre tétragonale. Par spectroscopie Raman, nous avons cherché à approfondir la caractérisation des compositions dans la zone morphotropique. Les spectres obtenus montrent l'existence de bandes larges en raison de la nature désordonnée de la répartition des cations ($\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$) dans ces phases. La séquence des transitions qui sont obtenues entre les groupes d'espace des phases observées est la suivante : $R3c \rightarrow R3c + P4bm \rightarrow P4bm$. Par la suite, un mécanisme de transition de phase spécifique à cette séquence a été défini. D'autre part, la morphologie des surfaces du système binaire $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ élaboré par la voie hydrothermale à des concentrations en soude très importantes (10M) à basse température 200°C est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB montrent que les particules présentent une homogénéité très importante de forme hexagonale ainsi que la taille des particules dans la zone MPB est appréciée entre 21.88 et 24.26 μm . En effet, l'addition de BT favorise le grossissement de ces derniers au cours de frittage au niveau de la zone de transformation morphotropique (MPB). De plus, nos résultats dévoilent bien l'incorporation du Ba^{2+} et/ou K^+ dans les sites A. Ainsi, tant par DRX que par spectroscopie Raman, les phases caractérisées sont toujours des solutions solides dérivées du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ avec des paramètres cristallins ou des bandes de vibration qui varient continuellement avec x et y , taux de dopage du Ba^{2+} et K^+ .

Le système binaire se distingue par une température de transition T_m relativement faible. Le passage dans le système ternaire $((1-x-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3 - y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)$ permet d'augmenter cette température. Ce ternaire et les binaires associés présentent ainsi une grande versatilité de propriétés diélectriques et des coefficients piézoélectriques. Par ailleurs, une constante diélectrique maximale de l'ordre de 400000 a été obtenue pour la composition binaire 0,93

NBT-0,07BT produite par la voie hydrothermale. D'une autre part, les caractéristiques diélectriques mesurées sur des céramiques de $(1-x)$ NBT- x BT, $(1-y)$ NBT- y KBT et $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3 - y(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ obtenus par voie solide ou par procédé hydrothermale présentent une augmentation de la permittivité diélectrique pour la phase morphotropique MPB par rapport à celles obtenues au $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ pure. Cette augmentation est attribuée à une augmentation du nombre de direction possible de la polarisation spontanée pour la composition près de la phase morphotropique MPB en raison de la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale. De plus, la constante diélectrique des composés synthétisés par la voie hydrothermale est plus élevée que celle des composés préparés par la voie solide. Associé à ces caractéristiques diélectriques, un phénomène de dispersion est mis en évidence par caractérisation diélectrique dans toutes les céramiques.

Par ailleurs, l'ensemble de notre étude confirme, que la substitution cationique sur les sites A de la pérovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ modifie profondément les propriétés diélectriques du matériau. De plus, les différents résultats obtenus par les divers procédés de synthèse utilisés dans ce projet de thèse sont bien corrélés entre eux. Cela nous a permis de proposer des diagrammes de phases spécifique à chaque système étudié : $(1-x)$ NBT- x BT, $(1-y)$ NBT- y KBT et $(1-x-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3 - y\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ces diagrammes présentent les séquences de transitions de phase produites dans chacune des compositions ainsi qu'un cadrage de la zone MPB.

D'autre part, pour satisfaire notre curiosité scientifique, nous avons examiné la dégradation du bleu de méthylène (BM) en milieu aqueux en utilisant le $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ comme photocatalyseur. Les tests de l'activité photocatalytique révèlent des résultats très encourageants montrant l'effet de la structure ainsi que l'alcalinité du milieu. Les performances observées dans ce cas nous invitent à élargir nos recherches sur tous les produits dérivés du $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$.

Références

Références

- [1] V. Dorcet, G. Trolliard, and P. Boullay, "Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 15, pp. 5061–5073, Aug. 2008, doi: 10.1021/cm8004634.
- [2] E. D.-O. J. E. Union and undefined 2003, "Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)," *telecomconnections.ltd.uk*.
- [3] H. Yan, C. Li, J. Zhou, W. Zhu, L. He, and Y. Song, "A-site (MCE) substitution effects on the structures and properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 39, no. 11, pp. 6339–6342, Nov. 2000, doi: 10.1143/jjap.39.6339.
- [4] P. Popper, S. Ruddlesden, T. I.-T. B. C. Soc, and undefined 1957, "Double oxides with layer structures related to perovskite. I. Structure and electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its application in dielectrics."
- [5] T. R. Shrout and S. J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?," *J. Electroceramics*, vol. 19, no. 1, pp. 111–124, Sep. 2007, doi: 10.1007/s10832-007-9047-0.
- [6] SMOLENSKY and G. A., "New ferroelectrics of complex composition. IV," *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 2, pp. 2651–2654, 1961.
- [7] V. Isupov, ... T. K.-N. S., and undefined 1983, "SOME PHYSICAL-PROPERTIES OF $\text{Na}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ FERROELECTRIC," *MEZHODUNARODNAYA Kn.* 39
- [8] J. Suchanicz and J. Kwapiulski, "X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$," *Ferroelectrics*, vol. 165, no. 1, pp. 249–253, 1995, doi: 10.1080/00150199508228304.
- [9] C. Xu, D. Lin, K. K.-S. state sciences, and undefined 2008, "Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics," *Elsevier*.
- [10] C. S. Tu, I. G. Siny, and V. H. Schmidt, "Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 17, pp. 11550–11559, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.11550.
- [11] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. G.-M. Letters, and undefined 2005, "Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectric ceramics," *Elsevier*.
- [12] E. Aksel and J. L. Jones, "Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1935–1954, Mar-2010, doi: 10.3390/s100301935.
- [13] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 8, 2009, doi: 10.1063/1.3115409.
- [14] T. Takenaka, K. I. Maruyama, and K. Sakata, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9S, pp. 2236–2239, 1991, doi: 10.1143/JJAP.30.2236.
- [15] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Systems," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. Part 1, No. 9B, pp. 5564–5567, Sep. 1999, doi: 10.1143/jjap.38.5564.
- [16] Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 6B, pp. 4350–4353, Jun. 2005, doi: 10.1143/jjap.44.4350.
- [17] V. Dorcet, "Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $\text{Na}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 ," 2008.
- [18] P. A. Thomas, "Investigation of the Structure and Phase Transition in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$," doi: 10.1107/S0108768101020845.
- [19] ... A. G.-C. S. B. S. C. and undefined 1972, "The classification of tilted octahedra in perovskites," *scripts.iucr.org*.
- [20] T. V. Kruzina, P. P. Kapostins, and J. V. Zvirgzde, "X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$," *Ferroelectrics*, vol. 40, no. 1, pp. 75–77, 1982, doi: 10.1080/00150198208210600.
- [21] S. Vakhruhev, N. Okuneva, É. Plachenova, P. S.-J. Lett, and undefined 1982, "Phase transitions in sodium-bismuth titanate," *jetpletters.ac.ru*.
- [22] P. A. Thomas, G. O. Jones, and P. A. Thomas, "The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -A new variant of the perovskite structure Structural Science The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 \pm$ a new variant of the perovskite structure," *Acta Cryst*, 2000, doi: 10.1107/S0108768100001166.
- [23] J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm, and J. Warczewski, "High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$," *Phase Transitions*, vol. 70, no. 3, pp. 223–229, 1999, doi: 10.1080/01411599908240686.
- [24] S. Zeroual, H. Lidjici, W. Chatta, and H. Khemakhem, "Dielectric and Raman spectroscopy studies of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ceramic," *Ceramica*, vol. 65, no. 374, pp. 222–226, 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653742627.
- [25] D. Rout, K. S. Moon, S. J. L. Kang, and I. W. Kim, "Dielectric and Raman scattering studies of phase transitions in the $(100-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ system," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 8, Oct. 2010, doi: 10.1063/1.3490781.
- [26] M. Geday, J. Kreisel, and A. Glazer, "Imagerie par biréfringence des transitions de phase: application à $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$," *J. des appliqués*, 2000.
- [27] T. Kruzina, V. Duda, J. S.-M. S. and E. B, and undefined 2001, "Peculiarities of optical behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$."

- 5TiO₃ single crystals,” *Elsevier*.
- [28] J. Petzelt *et al.*, “Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 15, pp. 2719–2731, Apr. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/15/022.
- [29] J. Lee, J. Yi, K. H.-J. of S. S. Chemistry, and undefined 2004, “Structural and electrical properties of (1–x)(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃–xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ solid solution,” *Elsevier*.
- [30] S. Emelyanov, ... I. R.-F., and undefined 1984, “Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals,” *MEZHDUNARODNAYA Kn.* 39
- [31] K. Sakata and Y. Masuda, “Ferroelectric and Antiferroelectric Properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–SrTiO₃ Solid Solution Ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 7, no. 1, pp. 347–349, Jan. 1974, doi: 10.1080/00150197408238042.
- [32] J. Suchanicz, I. Mercurio, ... P. M. status solidi, and undefined 2001, “Axial Pressure Influence on Dielectric and Ferroelectric Properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ceramic,” *Wiley Online Libr.*
- [33] H. Nagata, T. Shinya, ... Y. H.-... in dielectric materials, and undefined 2012, “Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics,” *books.google.com*.
- [34] J. Suchanicz, “Behaviour of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics in the a.c. electric field,” *Ferroelectrics*, vol. 209, no. 1, pp. 561–568, Apr. 1998, doi: 10.1080/00150199808018070.
- [35] K. Roleder, I. Franke, A. M. Glazer, P. A. Thomas, S. Miga, and J. Suchanicz, “The piezoelectric effect in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 21, pp. 5399–5406, Jun. 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/21/314.
- [36] J. Gomah-Pettry, “Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb: Na(0, 5)Bi(0, 5)TiO₃(M= Ba, Sr, Ca),” 2002.
- [37] B. K. Barick, K. K. Mishra, A. K. Arora, R. N. P. Choudhary, and D. K. Pradhan, “Impedance and Raman spectroscopic studies of (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 35, Sep. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/35/355402.
- [38] J. Suchanicz, “Elastic constants of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ single crystal,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 489–491, Feb. 2002, doi: 10.1023/A:1013705204937.
- [39] M. Cernea, B. S. Vasile, C. Capiani, A. Ioncea, and C. Galassi, “Dielectric and piezoelectric behaviors of NBT-BT_{0.05} processed by sol-gel method,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 133–139, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.038.
- [40] V. Dorcet, “Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ – BiFeO₃.”
- [41] M. Spreitzer, M. Valant, D. S.-J. of M. Chemistry, and undefined 2007, “Sodium deficiency in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃,” *pubs.rsc.org*.
- [42] Y. S. Sung *et al.*, “Effects of Na nonstoichiometry in (Bi_{0.5}Na_{0.5+x})TiO₃ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, 2010, doi: 10.1063/1.3275704.
- [43] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Phase transition temperatures and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 45, no. 9 B, pp. 7409–7412, Sep. 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.7409.
- [44] X. X. Wang, X. G. Tang, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, “Effect of excess Bi₂O₃ on the electrical properties and microstructure of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 80, no. 5, pp. 1071–1075, Feb. 2005, doi: 10.1007/s00339-003-2350-y.
- [45] X. Wang, K. Kwok, X. Tang, ... H. C.-S. S., and undefined 2004, “Electromechanical properties and dielectric behavior of (Bi_{1/2}Na_{1/2})(1–1.5 x)Bi_xTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *Elsevier*.
- [46] R. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang, and L. Li, “Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 311–315, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.02.007.
- [47] K. SAMBASIVA RAO, H. WORKINEH, A. SWATHI, and B. S. KALYANI, “SYNTHESIS, PIEZOELECTRIC, DIELECTRIC AND CONDUCTIVITY STUDIES ON Dy₂O₃ SUBSTITUTED (Bi_{0.94}Na_{0.04})_{0.5}Ba_{0.06}TiO₃ CERAMICS,” *J. Adv. Dielectr.*, vol. 01, no. 04, pp. 455–464, Oct. 2011, doi: 10.1142/s2010135x11000513.
- [48] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Phase transition temperatures and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 45, no. 9 B, pp. 7409–7412, Sep. 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.7409.
- [49] X. X. Wang, X. G. Tang, and H. L. W. Chan, “Electromechanical and ferroelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 1, pp. 91–93, Jul. 2004, doi: 10.1063/1.1767592.
- [50] M. M. Sidi, M. Ben, and F. A. Sidi, “Investigation of Morphotropic Phase Boundary by Rietveld Refinement and Raman Spectroscopy for (1–x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–xBaTiO₃ Ceramics ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY,” 2018, doi: 10.14233/ajchem.2018.21116.
- [51] G. Smolenskii, ... V. I.-T., and undefined 1954, “* SEGNETOELEKTRICHESKIE SVOISTVA TVERDYKH RASTVOROV STANNATA BARIYA V TITANATE BARIYA,” *MEZHDUNARODNAYA Kn.* 39
- [52] A. A.-B. A. S. U. S. Phys and undefined 1960, “Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure.”
- [53] G. Jones, J. Kreisel, P. T.-P. diffraction, and undefined 2002, “A structural study of the (Na_{1–x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature,” *cambridge.org*.
- [54] Y. Hou, L. Hou, S. Huang, M. Zhu, and H. Wang, “Etude comparative de K_{0.5}Bi_{0.5} Nanoparticules 5TiO₃ dérivées des voies sol – gel-hydrothermique et sol-gel,” *Solid state*, 2006.
- [55] O. Elkechai, M. Manier, and J. P. Mercurio, “Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBT-KBT) system: A structural

- and electrical study,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 157, no. 2, pp. 499–506, 1996, doi: 10.1002/pssa.2211570234.
- [56] B. Pan.- Almelo, undefined Netherlands, and undefined 2012, “X’Pert HighScore Plus software.”
- [57] R. W. Schwartz, “Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films,” *Chemistry of Materials*, vol. 9, no. 11. American Chemical Society, pp. 2325–2340, 1997, doi: 10.1021/cm970286f.
- [58] M. Alkoxides, “DC Bradley, RC Mehrotra and DP Gaur,” 1978.
- [59] N. V. Golubko, M. I. Yanovskaya, I. P. Romm, and A. N. Ozerin, “Hydrolysis of titanium alkoxides: Thermochemical, electron microscopy, saxs studies,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 245–262, Mar. 2001, doi: 10.1023/A:1008769918083.
- [60] F. Remondiere, B. Malič, M. Kosec, and J. P. Mercurio, “Study of the crystallization pathway of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 117–125, May 2008, doi: 10.1007/s10971-008-1717-0.
- [61] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, ... B. V.-J. of A. and, and undefined 2012, “Structural and piezoelectric characteristics of BNT–BT0.05 thin films processed by sol–gel technique,” *Elsevier*.
- [62] M. Mesrar, T. Lamcharfi, N. Echataoui, F. Abdi, A. Harrach, and F. Z. Ahjyaje, “Hydrothermal synthesis, microstructure and electrical properties of (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ ceramics,” *Moroccan J. Quant. Qual. Res.*, vol. 0, no. 1, pp. 14–24, 2019.
- [63] R. I. Walton, “Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials,” 2002, doi: 10.1039/b105762f.
- [64] M. M. Sidi *et al.*, “High dielectric constant of (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ prepared by the hydrothermal method Effects of different synthesizing methods on the dielectric and piezoelectric properties of (1-x) (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ ceramics View project Hydrothermal Synthesis of Oxide and Carbonate Powders of (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ Ceramics View project High dielectric constant of (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ prepared by the hydrothermal method,” 2019.
- [65] C. Aymonier, P. Beslin, C. Jolival, F. C.-T. J. of Supercritical, and undefined 2000, “Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound: the fenuron,” *Elsevier*.
- [66] A. Ernouf, “Denis Papin: sa vie et son oeuvre, 1647-1714,” 1874.
- [67] A. Rabenau, “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 24, no. 12. pp. 1026–1040, 1985, doi: 10.1002/anie.198510261.
- [68] J. H. Boivinnet, “2,633,414 UNITED STATES PATENT OFFICE 2,633,414 PROTECTIVE LINER FOR AUTOCLAVES,” 1953.
- [69] ’ Kenn Gc, “PRESSURE.VOLUME TEMPERATURE RELATIONS IN CO₂ AT ELEVATED TEMPERATURES AND PRESSURES PRESSURE.VOLUME·TEMPERATURE RELATIONS IN CO₂ AT ELEVATED TEMPERATURES AND PRESSURES*,” 1954.
- [70] L. R. B. Elton and D. F. Jackson, “X-Ray Diffraction and the Bragg Law,” *Am. J. Phys.*, vol. 34, no. 11, pp. 1036–1038, Nov. 1966, doi: 10.1119/1.1972439.
- [71] S. S.-M. C. for M. S. and Engineering and undefined 2012, “Introduction to PANalytical X’Pert HighScore Plus v3.0.”
- [72] H. M. Rietveld, “Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,” *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, Jan. 1967, doi: 10.1107/s0365110x67000234.
- [73] H. R.-J. of applied Crystallography and undefined 1969, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *ucr.org*.
- [74] “Détecteur Everhart-Thornley — Wikipédia.” [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Détecteur_Everhart-Thornley. [Accessed: 26-Jun-2020].
- [75] I. Lewis and H. Edwards, “Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line,” 2001.
- [76] E. Schuller, R. Claus, H. F.-... für N. A, and undefined 1977, “Comparative FTR-and Ramanspectroscopic Studies of Fundamental Mode Frequencies in LiNbO₂ and the Present Limit of Oblique Phonon Dispersion,” *degruyter.com*.
- [77] R. Loudon, “The Raman effect in crystals,” *Adv. Phys.*, vol. 13, no. 52, pp. 423–482, 1964, doi: 10.1080/00018736400101051.
- [78] P. Colombar, “Imagerie Raman de matŽriaux et dispositifs hŽtŽrog•nes.”
- [79] R. Poilblanc, “Spectroscopies infrarouge et Raman,” 2006.
- [80] W. Jo *et al.*, “Evolving morphotropic phase boundary in lead-free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ piezoceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 1, Jan. 2011, doi: 10.1063/1.3530737.
- [81] W. Jo *et al.*, “On the phase identity and its thermal evolution of lead free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-6 mol BaTiO₃,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 7, Oct. 2011, doi: 10.1063/1.3645054.
- [82] A. Q. Jiang, Z. X. Hu, and L. D. Zhang, “Investigations of morphotropic phase transformations in the solid solution of Bi₄Ti₃O₁₂ and Bi₂Ti₄O₁₁ accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 1739–1745, 1999, doi: 10.1063/1.369340.
- [83] L. W. Fu, H. Wang, S. X. Shang, X. L. Wang, and P. M. Xu, “Preparation and characterization of Bi₂Ti₂O₇ thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 139, no. 3–4, pp. 319–322, May 1994, doi: 10.1016/0022-0248(94)90181-3.
- [84] E. Aksel and J. L. Jones, “Phase formation of sodium bismuth titanate perovskite during solid-state processing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3012–3016, Oct. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03977.x.
- [85] M. I. Kay, R. E. Newnham, and D. K. Smith, “Crystal structure of Bi₄Ti₃O₁₂,” *Ferroelectrics*, vol. 3, no. 1, pp. 17–27, Feb. 1972, doi: 10.1080/00150197108237680.
- [86] Z. Shi *et al.*, “Two-Step Hydrothermal Synthesis of Well-Dispersed (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ Spherical Powders,”

- 2019, doi: 10.1155/2019/4768069.
- [87] B. Pan.-A. Neth and undefined 2006, "X'Pert HighScore Plus software, Version 2.2 b."
- [88] J. Rodríguez-Carvajal, "Octobre 2000 Séminaire LCSIM-Rennes Nouveaux développements de FullProf Analyse de la microstructure et utilisation du recuit simulé pour la résolution de structures Séminaire LCSIM-Rennes Séminaire LCSIM-Rennes," 2000.
- [89] W. T. Pennington, "DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 5, pp. 1028–1029, Oct. 1999, doi: 10.1107/s0021889899011486.
- [90] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, no. 11, pp. 3384–3392, Nov. 1972, doi: 10.1107/s0567740872007976.
- [91] S. Gorfman and P. A. Thomas, "Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3," *J. Appl. Cryst.*, p. 43, 2010, doi: 10.1107/S002188981003342X.
- [92] G. C.-L. Céramique and undefined 1968, "Le frittage sous son aspect physico-chimique."
- [93] P. Sarrazin, "Evolutions structurale et microstructurale d'une poudre lors de l'élaboration de pièces céramiques crues: cas de BaTiO₃," 1995.
- [94] W. Zhao, J. Ya, Y. Xin, L. E, D. Zhao, and H. Zhou, "Fabrication of Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3 -BaTiO 3 -textured ceramics templated by plate-like Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3 particles," in *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, no. 7, pp. 1607–1609, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03043.x.
- [95] L. Luo *et al.*, "Raman spectroscopic study of Na1/2Bi1/2TiO 3-x%BaTiO3 single crystals as a function of temperature and composition," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, Jun. 2011, doi: 10.1063/1.3587236.
- [96] A. Garbout, S. Bouattour, and A. W. Kolsi, "Sol-gel synthesis, structure characterization and Raman spectroscopy of Gd2-2xBi2xTi2O7 solid solutions," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 229–236, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.01.086.
- [97] J. Kreisel, A. M. Glazer, P. Bouvier, and G. Lucazeau, "High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The Na0.5Bi0.5TiO3 perovskite," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 17, pp. 1741061–17410610, 2001, doi: 10.1103/physrevb.63.174106.
- [98] "J. Suchanicz, I. Jankowska-Sumara, et T. V. Kruzina,... - Google Scholar." [Online]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=J.+Suchanicz%2C+I.+Jankowska-Sumara%2C+et+T.+V.+Kruzina%2C+«+Raman+and+infrared+spectroscopy+of+Na0.5Bi0.5TiO3+-+BaTiO3+ceramics+»%2C+J.+Electroceramics%2C+vol.+27%2C+no.+2%2C+p.+45%2C+oct.+2011.&btnG=. [Accessed: 23-Oct-2019].
- [99] L. Eric Cross, "Relaxor ferroelectricity," *Ferroelectrics*, vol. 76, no. 1, pp. 241–267, 1987, doi: 10.1080/00150198708016945.
- [100] S. Swain, S. Kumar Kar, and P. Kumar, "Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT–BT ceramics near MPB," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10710–10717, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.005.
- [101] G. Cilaveni, K. V. Ashok Kumar, S. S. K. Raavi, C. Subrahmanyam, and S. Asthana, "Control over relaxor, piezo-photocatalytic and energy storage properties in Na0.5Bi0.5TiO3 via processing methodologies," *J. Alloys Compd.*, vol. 798, pp. 540–552, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.235.
- [102] C. Sameera Devi, M. Buchi Suresh, G. S. Kumar, and G. Prasad, "Microstructural and high temperature dielectric, ferroelectric and complex impedance spectroscopic properties of BiFeO3 modified NBT-BT lead free ferroelectric ceramics," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 228, pp. 38–44, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.11.005.
- [103] C. Neusel and G. A. Schneider, "Size-dependence of the dielectric breakdown strength from nano- to millimeter scale," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 63, no. 1, pp. 201–213, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jmps.2013.09.009.
- [104] Z. Yang *et al.*, "Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties," *Nano Energy*, vol. 58, pp. 768–777, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.02.003.
- [105] N. Echatooui, T. L.-... & chemical news, and undefined 2005, "Diffuse phase transition and relaxation behavior in hydrothermally processed PLZT ceramics," *Phys. Chem. News*.
- [106] J. P. Elhorst, "Matlab Software for Spatial Panels," *Int. Reg. Sci. Rev.*, vol. 37, no. 3, pp. 389–405, Jul. 2014, doi: 10.1177/0160017612452429.
- [107] A. Chaouchi *et al.*, "Characterization of sol-gel synthesised lead-free (1 - X)Na 0.5Bi0.5TiO3-xBaTiO3-based ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 37, pp. 9138–9143, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.06.085.
- [108] E. Mercadelli, C. Galassi, A. L. Costa, S. Albonetti, and A. Sanson, "Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 39–45, Apr. 2008, doi: 10.1007/s10971-008-1693-4.
- [109] Y. D. Hou, L. Hou, T. T. Zhang, M. K. Zhu, H. Wang, and H. Yan, "(Na 0.8 K 0.2) 0.5 Bi 0.5 TiO 3 nanowires: Low-temperature sol-gel-hydrothermal synthesis and densification," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 6, pp. 1738–1743, Jun. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01657.x.
- [110] K. Parmar, A. Sharma, K. Bala, and N. S. Negi, "Structural and magnetic study of Fe doped Na0.5Bi 0.5TiO3 prepared by sol gel method," in *AIP Conference Proceedings*, 2013, vol. 1536, pp. 1320–1321, doi: 10.1063/1.4810729.
- [111] R. Roukos, S. A. Dargham, J. Romanos, F. Barakat, and D. Chaumont, "Complex structural contribution of the morphotropic phase boundary in Na0.5Bi0.5TiO3 - CaTiO3 system," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 4, pp. 4467–4473, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.126.
- [112] "Structural, Raman and electrical studies of 2 at.% Dy-doped NBT - ScienceDirect." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.univ-artois.fr/science/article/pii/S0925838812022165>. [Accessed: 27-Jun-2020].
- [113] H. Li, W. Y.-M. Letters, and undefined 2004, "Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Bi1/2Na1/2) TiO3–BaTiO3 morphotropic-phase-boundary composition," *Elsevier*.

REFERENCES

- [114] B. Chu, D. Chen, G. Li, Q. Y. the E. C. Society, and undefined 2002, "Electrical properties of Na1/2Bi1/2TiO3–BaTiO3 ceramics," *Elsevier*.
- [115] "Ferroelectrics with diffuse phase transitions," *AMER INST PHYSICS*
- [116] S. S. Sundari, B. Kumar, and R. Dhanasekaran, "Dielectric and conductivity properties of flux grown Ce doped NBT–BT single crystals," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 582, p. 411978, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2019.411978.
- [117] Y. Zhao, X. Hao, and M. Li, "Dielectric properties and energy-storage performance of (Na0.5Bi0.5)TiO3 thick films," *J. Alloys Compd.*, vol. 601, pp. 112–115, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.02.137.
- [118] T. Takenaka and K. Sakata, "Grain orientation effects on electrical properties of bismuth layer-structured ferroelectric Pb(1-x)(NaCe)x/2 Bi 4Ti4O15 solid solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 1092–1099, 1984, doi: 10.1063/1.333198.
- [119] S. Zhang, T. R. Shrout, S. Member, H. Nagata, Y. Hiruma, and T. Takenaka, "TiO 3-(Na0.5Bi0.5)TiO3–BaTiO 3 lead-free ceramics Article," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 54, no. 5, 2007, doi: 10.1109/TUFFC.2007.336.
- [120] M. Raghavender, G. S. Kumar, and G. Prasad, "A-site substitution-controlled dielectric dispersion in lead-free sodium bismuth titanate," *Pramana - J. Phys.*, vol. 72, no. 6, pp. 999–1009, Jun. 2009, doi: 10.1007/s12043-009-0092-x.
- [121] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, and J. M. Miao, "Ferroelectric and electrical behavior of (Na0.5Bi 0.5)TiO3 thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 804–806, Aug. 2004, doi: 10.1063/1.1771808.
- [122] J. Trelcat, S. d'Astorg, C. Courtois, ... P. C.-J. of the E., and undefined 2011, "Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics," *Elsevier*.
- [123] Y. Wang *et al.*, "Hydrothermal synthesis and characterization of Na0.5Bi0.5TiO3 microcubes," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 1657–1659, May 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.07.018.
- [124] M. M. Lencka, M. Oledzka, and R. E. Riman, "Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Bismuth Titanates," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 1323–1330, May 2000, doi: 10.1021/cm9906654.
- [125] K. Kaswan, A. Agarwal, S. Sanghi, and O. Singh, "Rietveld refinement and dielectric properties of (Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3)-(Bi 0.8 Ba 0.2 FeO 3) ceramics," in *AIP Conference Proceedings*, 2015, vol. 1665, doi: 10.1063/1.4918223.
- [126] J. Suchanicz, I. Jankowska-Sumara, and T. V. Kruzina, "Raman and infrared spectroscopy of Na0.5Bi0.5TiO 3 - BaTiO3 ceramics," *J. Electroceramics*, vol. 27, no. 2, pp. 45–50, Oct. 2011, doi: 10.1007/s10832-011-9648-5.
- [127] A. M. Quittet, M. I. Bell, M. Krauzman, and P. M. Raccach, "Anomalous scattering and asymmetrical line shapes in Raman spectra of orthorhombic KNbO3," *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 11, pp. 5068–5072, 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.14.5068.
- [128] B. Sundarakannan, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Frequency and temperature dependent dielectric and conductivity behavior of KNbO3 ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, pp. 5182–5187, Oct. 2003, doi: 10.1063/1.1610260.
- [129] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and characterization of KNbO 3 ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 7, pp. 1754–1759, Jul. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00347.x.
- [130] E. Aksel, E. Erdem, P. Jakes, J. L. Jones, and R. A. Eichel, "Defect structure and materials 'hardening' in Fe2 O3 - doped [Bi0.5 Na0.5] TiO3 ferroelectrics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 1, Jul. 2010, doi: 10.1063/1.3455888.
- [131] S. Sayyed, S. A. Acharya, P. Kautkar, and V. Sathe, "Structural and dielectric anomalies near MPB region of Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3 -SrTiO 3 solid solution."
- [132] M. Otoničar, S. Škapin, ... M. S.-J. of the E., and undefined 2010, "Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the Na0. 5Bi0. 5TiO3–K0. 5Bi0. 5TiO3 system," *Elsevier*.
- [133] J. Yao *et al.*, "Role of coexisting tetragonal regions in the rhombohedral phase of Na 0.5Bi 0.5TiO 3 -xat.BaTiO 3 crystals on enhanced piezoelectric properties on approaching the morphotropic phase boundary," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 1, Jan. 2012, doi: 10.1063/1.3673832.
- [134] S. Kanuru, K. Baskar, R. D.-C. International, and undefined 2016, "Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT–BT ceramics for piezoelectric applications," *Elsevier*.
- [135] R. Kumari, N. Ahlawat, A. Agarwal, S. Sanghi, and M. Sindhu, "Structural transformation and investigation of dielectric properties of Ca substituted (Na0.5Bi0.5)0.95–xBa0.05CaxTiO3ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3282–3289, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.200.
- [136] J. Suchanicz, I. J.-S.-J. of electroceramics, and undefined 2011, "Raman and infrared spectroscopy of Na0.5Bi0.5TiO3 - BaTiO3 ceramics," *Springer*.
- [137] J. Parsons, L. R.-S. S. Communications, and undefined 1967, "Raman spectrum of BaTiO3," *Elsevier*.
- [138] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. L.-S. S. Communications, and undefined 1967, "The Raman spectrum of BaTiO3," *Elsevier*.
- [139] T. Singh, L. Rey, and R. Gartia, "Applications of PeakFit software in thermoluminescence studies," 2011.
- [140] S. B. Vakhrushev *et al.*, "Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate," *Ferroelectrics*, vol. 63, no. 1, pp. 153–160, 1985, doi: 10.1080/00150198508221396.
- [141] B. Parija, T. Badapanda, P. Sahoo, M. Kar, P. Kumar, and S. Panigrahi, "Structural and electromechanical study of Bi0.5Na0.5TiO3–BaTiO3 solid-solutions," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 7, no. 2, pp. 73–80, 2013, doi: 10.2298/pac1302073p.
- [142] T. Takenaka, K. I. Maruyama, and K. Sakata, "(bi1/2na1/2)tio3-bati o3 system for lead-free piezoelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9S, pp. 2236–2239, 1991, doi: 10.1143/JJAP.30.2236.
- [143] C. Ma, X. Tan, E. Dul'kin, and M. Roth, "Domain structure-dielectric property relationship in lead-free (1-x)(Bi1/2Na1/2)TiO3□xBaTiO3 ceramics," doi: 10.1063/1.3514093.
- [144] J. Hao, W. Bai, W. Li, and J. Zhai, "Cold sintering Functional Materials View project Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance (Ba 0.85 Ca 0.15)(Zr 0.1 Ti 0.9)O 3 Lead-Free

- Piezoelectric Ceramics,” 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x.
- [145] A. Ishimaru, Seung-Woo Lee, Y. Kuga, and V. Jandhyala, “Generalized constitutive relations for metamaterials based on the quasi-static lorentz theory,” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 51, no. 10, pp. 2550–2557, Oct. 2003, doi: 10.1109/TAP.2003.817565.
- [146] T. J. Cui, D. R. Smith, and R. Liu, *Metamaterials*. Boston, MA: Springer US, 2010.
- [147] B. Semmar, R. Aksas, M. Challal, A. Azrar, and M. Trabelsi, “Numerical Determination of Permittivity and Permeability Tensors of a Dielectric Metamaterial Composed of an Infinite Number of Split Ring Resonators,” *Wirel. Pers. Commun.*, vol. 83, no. 4, pp. 2925–2947, Aug. 2015, doi: 10.1007/s11277-015-2574-0.
- [148] A. Elbasset, S. Sayouri, F. Abdi, T. Lamcharfi, and L. Mrharab, “Effect of Sr addition on piezoelectric properties and the transition temperature of BaTiO₃,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 43, no. 1, pp. 91–97, Jan. 2017, doi: 10.1134/S1087659617010059.
- [149] H. S. Mohanty, A. Kumar, B. Sahoo, P. K. Kurliya, and D. K. Pradhan, “Impedance spectroscopic study on microwave sintered (1 – x) Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–x BaTiO₃ ceramics,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 8, pp. 6966–6977, Apr. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8683-2.
- [150] A. Kamal, M. A. Rafiq, M. N. Rafiq, M. Usman, M. Waqar, and M. S. Anwar, “Structural and impedance spectroscopic studies of CuO-doped (K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.995}Mn_{0.005}O₃) lead-free piezoelectric ceramics,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 12, pp. 1–10, Dec. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0564-z.
- [151] C. S. Devi, M. B. Suresh, G. S. Kumar, and G. Prasad, “High-temperature complex impedance and modulus spectroscopic studies of doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–BaTiO₃ ferroelectric ceramics,” *Ionics (Kiel)*, vol. 22, no. 12, pp. 2363–2377, Dec. 2016, doi: 10.1007/s11581-016-1781-3.
- [152] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, Mar. 1990, doi: 10.1002/adma.19900020304.
- [153] S. Wu *et al.*, “Dielectric Properties and Defect Chemistry of WO₃-Doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Ceramics,” doi: 10.1007/s11664-013-2975-3.
- [154] B. V. Bahuguna Saradhi, K. Srinivas, and T. Bhimasankaram, “IMPEDANCE AND MODULUS SPECTROSCOPY OF (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}CaxTiO₃ CERAMICS IMPEDANCE AND MODULUS SPECTROSCOPY OF (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}Ca_xTiO₃ CERAMICS,” *Artic. Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 16, no. 31, pp. 4755–4766, 2012, doi: 10.1142/S0217979202014747.
- [155] B. Saradhi, K. Srinivas, ... G. P.-M. S. and, and undefined 2003, “Impedance spectroscopic studies in ferroelectric (Na_{1/2}Bi_{1/2}) TiO₃,” *Elsevier*.
- [156] V. K. Katiyar, S. L. Srivastava, and J. Singh, “Dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate doped with chromium oxide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 455–465, 1994, doi: 10.1063/1.357096.
- [157] M. Onoe and H. Jumonji, “Useful Formulas for Piezoelectric Ceramic Resonators and Their Application to Measurement of Parameters,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 39, no. 6, pp. 1223–1223, Jun. 1966, doi: 10.1121/1.1942709.
- [158] Q. Xu *et al.*, “Structure, piezoelectric properties and ferroelectric properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}BaxTiO₃ system,” *Elsevier*.
- [159] H. Xie, L. Jin, D. Shen, X. Wang, G. S.-J. of crystal growth, and undefined 2009, “Morphotropic phase boundary, segregation effect and crystal growth in the NBT–KBT system,” *Elsevier*.
- [160] Y. Li *et al.*, “Phase structure and electrical properties of lead-free (1 – 2x)NBT–xKBT–xBT ceramics,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 9, pp. 7851–7856, May 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8784-y.
- [161] “logiciel X’pert HighScore - Google Scholar.” [Online]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=logiciel+X%27pert+HighScore&btnG=. [Accessed: 21-Oct-2019].
- [162] X. P. Jiang, M. Lin, N. Tu, C. Chen, and Y. M. Li, “Synthesis of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nanowires and ceramics by a simple hydrothermal method,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 175, no. 1, pp. 90–93, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2010.06.010.
- [163] I. Krad, O. Bidault, N. Geoffroy, and M. El Maaoui, “Preparation and characterization of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ particles synthesized by a stirring hydrothermal method,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 3, pp. 3751–3756, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.158.
- [164] M. Benyoussef, M. Zannen, J. Belhadi, ... B. M.-C., and undefined 2020, “Complex impedance and Raman spectroscopy of Na_{0.5}(Bi_{1-x}Dyx)_{0.5}TiO₃ ceramics,” *Elsevier*.
- [165] J. Suchanicz, A. Kania, P. Czaja, ... A. B.-J. of the E., and undefined 2018, “Structural, thermal, dielectric and ferroelectric properties of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics,” *Elsevier*.
- [166] H. Xie, L. Jin, D. Shen, X. Wang, and G. Shen, “Morphotropic phase boundary, segregation effect and crystal growth in the NBT-KBT system,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 14, pp. 3626–3630, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.05.031.
- [167] M. S. Zhang, J. F. Scott, and J. A. Zvirgzs, “Raman Spectroscopy Of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃,” *Ferroelectr. Lett. Sect.*, vol. 6, no. 5, pp. 147–152, Dec. 1986, doi: 10.1080/07315178608200490.
- [168] U. Fano, “Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts,” *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, pp. 1866–1878, 1961, doi: 10.1103/PhysRev.124.1866.
- [169] V. Dorcet, G. Trolliard, and P. Boullay, “Reinvestigation of phase transitions in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 15, pp. 5061–5073, Aug. 2008, doi: 10.1021/cm8004634.
- [170] L. Hou, Y. Hou, X. Song, M. Zhu, ... H. W.-M. research, and undefined 2006, “Sol–gel-hydrothermal synthesis and sintering of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nanowires,” *Elsevier*.
- [171] M. Benyoussef *et al.*, “Complex impedance and Raman spectroscopy of Na_{0.5}(Bi_{1-x}Dyx)_{0.5}TiO₃ ceramics,”

REFERENCES

- Ceram. Int.*, vol. 46, no. 8, pp. 10979–10991, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.114.
- [172] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, “Phase diagrams and electrical properties of (Bi₁/2Na₁/2)TiO₃-based solid solutions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 12, 2008, doi: 10.1063/1.3043588.
- [173] K. Uchino and S. Nomura, “Critical Exponents Of The Dielectric Constants In Diffused- Phase-Trans Ition Crystals,” *Ferroelectrics*, vol. 44, no. 1, pp. 55–61, Apr. 1982, doi: 10.1080/00150198208260644.
- [174] S. Pattipaka, A. James, P. D.-J. of A. and Compounds, and undefined 2018, “Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BNT-KNNG piezoelectric ceramics,” *Elsevier*.
- [175] K. S. Rao, B. Tilak, K. C. Varada Rajulu, A. Swathi, and H. Workineh, “A diffuse phase transition study on Ba²⁺-substituted (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ferroelectric ceramic,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 25, pp. 7121–7129, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.04.021.
- [176] Y. M. Li, R. H. Liao, X. P. Jiang, and Y. P. Zhang, “Impedance spectroscopy and dielectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 484, no. 1–2, pp. 961–965, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.05.087.
- [177] K. S. Hemalatha, G. Sriprakash, M. V. N. Ambika Prasad, R. Damle, and K. Rukmani, “Temperature dependent dielectric and conductivity studies of polyvinyl alcohol-ZnO nanocomposite films by impedance spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 15, Oct. 2015, doi: 10.1063/1.4933286.
- [178] G. Christie and F. Van Berkel, “Relations microstructure-conductivité ionique dans les électrolytes ceria-gadolinia,” *Ionics Solid State*, 1996.
- [179] S. B.-S. S. Ionics and undefined 1995, “Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities,” *Elsevier*.
- [180] H. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramics: Non-metallic solids: a series of monographs*. 1971.
- [181] W. Chen, Y. Li, Q. Xu, and J. Zhou, “Electromechanical properties and morphotropic phase boundary of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *J. Electroceramics*, vol. 15, no. 3, pp. 229–235, Dec. 2005, doi: 10.1007/s10832-005-3301-0.
- [182] W. Li, W. Cao, D. Xu, W. Wang, W. F.-J. of alloys and compounds, and undefined 2014, “Phase structure and piezoelectric properties of NBT-KBT-BT ceramics prepared by sol-gel flame synthetic approach,” *Elsevier*.
- [183] W. Li, W. Cao, D. Xu, W. Wang, W. F.-J. of A. and Compounds, and undefined 2014, “Phase structure and piezoelectric properties of NBT-KBT-BT ceramics prepared by sol-gel flame synthetic approach,” *Elsevier*.
- [184] V. A. Shuvaeva *et al.*, “Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric (K_xNa_{1-x})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 17, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.174114.
- [185] W. Li, W. Cao, D. Xu, W. Wang, W. F.-J. of A. and Compounds, and undefined 2014, “Phase structure and piezoelectric properties of NBT-KBT-BT ceramics prepared by sol-gel flame synthetic approach,” *Elsevier*.
- [186] H. Yan *et al.*, “Enhanced piezoelectric response and thermal stability in (1-x-y)(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-y(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-xBaTiO₃ ternary ferroelectric single crystals,” *Elsevier*.
- [187] W. L. Li, W. P. Cao, D. Xu, W. Wang, and W. D. Fei, “Phase structure and piezoelectric properties of NBT-KBT-BT ceramics prepared by sol-gel flame synthetic approach,” *J. Alloys Compd.*, vol. 613, pp. 181–186, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.06.031.
- [188] D. Fu, H. Taniguchi, M. Itoh, S. Y. Koshihara, N. Yamamoto, and S. Mori, “Relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃: A ferroelectric with multiple inhomogeneities,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 20, Nov. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.207601.
- [189] “Lead-free Piezo-Ceramic Solid Solutions - R. Saravanan - Google Livres.” [Online]. Available: https://books.google.co.ma/books?hl=fr&lr=&id=Wix5DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP2&dq=NBT-BT-KBT+solid+state&ots=5pcidfoQW4&sig=2f_f3Z1zw3_nwf8WB_GVMhxSEeg&redir_esc=y#v=onepage&q=NBT-BT-KBT solid state&f=false. [Accessed: 20-Nov-2019].
- [190] S. Kanuru, K. Baskar, R. D.-C. International, and undefined 2016, “Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT-BT ceramics for piezoelectric applications,” *Elsevier*.
- [191] J. Kreiselt, A. M. Glazer, G. Jones, P. A. Thomas, L. Abello, and G. Lucazeau, “An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: The (Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (0 ≤ x ≤ 1) solid solution,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 14, pp. 3267–3280, Apr. 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/14/305.
- [192] D. Dutta, M. Roy, N. Maiti, and A. Tyagi, “Evolution de phase dans des nanocristallites de BaTiO₃ dopés au Fe³⁺ synthétisés par la sonographie: caractérisation structurale, magnétique et ferroélectrique,” *Physico-chimie Chim.*, 2016.
- [193] C. Devi, G. Kumar, G. P.-M. S. and E. B. and undefined 2013, “Control of ferroelectric phase transition in nano particulate NBT-BT based ceramics,” *Elsevier*.
- [194] U. Sidi *et al.*, “Influence of Zr on Structure and Dielectric Behavior of BaTiO₃ ORGANIC PHOTOVOLTAICS View project PROOF : Photovoltaic and GrennROOF View project Abdelhalim Elbasset Influence of Zr on Structure and Dielectric Behavior of BaTiO₃ Ceramics,” *Artic. Indian J. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 13, pp. 974–6846, 2015, doi: 10.17485/ijst/2015/v8i13/56574.
- [195] G. Liu *et al.*, “Effects of sintering temperature and KBT content on microstructure and electrical properties of (Bi₅Na₅)TiO₃-BaTiO₃-(Bi₅K₅)TiO₃ Pb-free ceramics,” *Elsevier*.
- [196] S. Zhang, T. R. Shrout, H. Nagata, Y. Hiruma, and T. Takenaka, “Piezoelectric properties in (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 54, no. 5, pp. 910–916, May 2007, doi: 10.1109/TUFFC.2007.336.
- [197] R. Roy, “Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses,” *J. Solid State Chem.*, vol. 111, no. 1, pp. 11–17, 1994, doi: 10.1006/jssc.1994.1192.
- [198] U. DE Tunis El Manar Preparaee A, P. A. L, and É. DE Normale Superieure Cachan, “THESE DE DOCTORAT LA

FACULTE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES, PHYSIQUES ET NATURELLES DE TUNIS ÉCOLE DOCTORALE Mathématiques, Informatique, Sciences et Technologies de la Matière ÉCOLE DOCTORALE N°575 Physique et Ingénierie : Électrons, Photons, Sciences du Vivant Tayssir BEN GHZAIEL Synthèse, Caractérisation et Étude des Propriétés Magnétiques et Diélectriques de Nanocomposites Polyaniline/Hexaferriite pour l'Absorption des Micro-ondes."

[199] C. Lavado and M. G. Stachiotti, "Fe³⁺/Nb⁵⁺ co-doping effects on the properties of Aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 731, pp. 914–919, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.112.

[200] M. Muneeswaran, P. Jegatheesan, and M. Gopiraman, "Propriétés structurales, optiques et multiferroïques du BiFeO₃ monphasé," *Phys. appliquée A*, 2014.

[201] D. Nath, F. Singh, and R. Das, "X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122021.

[202] M. Wei, X. Huang, C. Gao, and Y. Cui, "Étude sur NBT - KBT - BT système ternaire céramique piézoélectrique sans plomb," *Piezoelectr. Acoustoopt.*, 2008.

[203] A. F. Devonshire, "Theory of ferroelectrics," *Adv. Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 85–130, 1954, doi: 10.1080/00018735400101173.

[204] H. Louanes, "Étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb_{0.98}Ca_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ effet du dopage," 2013.

[205] M. González-Pleiter, S. Gonzalo, I. R.-P.-W. research, and undefined 2013, "Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment," *Elsevier*.

[206] P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, A. M. Mayes, and A. M. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades," in *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, World Scientific Publishing Co., 2009, pp. 337–346.

[207] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, and L. Palmisano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212. Elsevier, pp. 3–29, 15-Apr-2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.050.

[208] Y. Huo, Z. Xie, X. Wang, H. Li, M. Hoang, and R. A. Caruso, "Methyl orange removal by combined visible-light photocatalysis and membrane distillation," *Dye. Pigment.*, vol. 98, no. 1, pp. 106–112, 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.02.009.

[209] "Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen productionev. 11 (3) (2007) 401 - Recherche Google." [Online]. Available: https://www.google.fr/search?ei=MRmXXozRMdGIlwTvgYHIBg&q=Parametric+study+of+solid+oxide+steam+electrolyzer+for+hydrogen+productionev.+11+%283%29+%282007%29+401&oq=Parametric+study+of+solid+oxide+steam+electrolyzer+for+hydrogen+productionev.+11+%283%29+%282007%29+401&gs_lcp=CgZwc3ktYWIQDEoLCBcSBzEYLTewNjIKCAGYegQxMi0xUK_qBliv6gZgoPMGaABwAHgAgAGnCIgB_A2SAQU2LTEuMZgBAKABAqABAooBB2d3cy13aXo&scient=psy-ab&ved=0ahUAEwjmrcGh0eroAhVRxiUKHe9AAGkQ4dUDCAw. [Accessed: 15-Apr-2020].

[210] "Nakata K., Fujishima A., J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 13 (3) (2012) 169 - Recherche Google." [Online]. Available: https://www.google.fr/search?ei=pRmXXvmKOdGsa6bZo_gE&q=Nakata+K.%2C+Fujishima+A.%2C+J.+Photochem.+Photobiol.+C+Photochem.+Rev.+13+%283%29+%282012%29+169&oq=Nakata+K.%2C+Fujishima+A.%2C+J.+Photochem.+Photobiol.+C+Photochem.+Rev.+13+%283%29+%282012%29+169&gs_lcp=CgZwc3ktYWIQDEoKCBcSBjEYLTc0MEoICBGBDEYLTJQyOIFWMjiBWDe6wVoAHAAeACAacwGiAHAC5IBBTUuMS4xmAEAAeCoAEBqgEHZ3dzLXdpeg&scient=psy-ab&ved=0ahUKEwi58fDY0eroAhVR1hoKHabsCE8Q4dUDCAw. [Accessed: 15-Apr-2020].

[211] U. Gaya, A. A.-J. of photochemistry and photobiology C, and undefined 2008, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems," *Elsevier*.

[212] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," 1999.

[213] A. Ammuri, S. Hejioeji, K. Ziat, and M. Saidi, "Dégradation photo-catalytique d'un colorant azoïque, orange de méthyle, par une suspension aqueuse de trioxyde de bismuth (photodégradation of methyl orange in solution in presence of bismuth trioxide)," *Environ. Sci.*, vol. 5, no. S1, pp. 2066–2072, 2014.

[214] B. Soram, B. Ngangom, H. S.-T. S. Films, and undefined 2012, "Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of sol–gel processed nanocrystalline BiFeO₃ thin films," *Elsevier*.

[215] X. Zhu, J. Zhang, F. C.- Chemosphere, and undefined 2010, "Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi₁₂TiO₂₀ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light," *Elsevier*.

[216] R. He, S. Cao, P. Zhou, and J. Yu, "Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts," *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, no. 7. Science Press, pp. 989–1007, 01-Jul-2014, doi: 10.1016/s1872-2067(14)60075-9.

[217] R. Abirami, C. Kalaiselvi, and L. Kungumadevi, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules de pérovskite ZnTiO₃ et ZnTiO₃ dopées Ag et leur activité photocatalytique et antibactérienne renforcée," *J. Solid State*, 2020.

[218] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993, doi: 10.1021/cr00018a003.

[219] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazúr, M. M.-A. C. B, and undefined 2002, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Elsevier*.

[220] D. Zhang, R. Qiu, L. Song, B. Eric, ... Y. M.-J. of H., and undefined 2009, "Role of oxygen active species in the

REFERENCES

- photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation,” *Elsevier*.
- [221] C. S. Devi, G. S. Kumar, and G. Prasad, “Control of ferroelectric phase transition in nano particulate NBT-BT based ceramics,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 178, no. 5, pp. 283–292, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.mseb.2012.12.001.
- [222] C. Sun, X. Wang, C. Ma, and L. Li, “Low-temperature sintering barium titanate-based x8r ceramics with Nd 2O₃ Dopant and ZnO-B₂O₃ flux agent,” in *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, no. 7, pp. 1613–1616, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03066.x.