



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahrz - Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : sciences des matériaux et procédés industriels

Discipline : physique

Spécialité : sciences des matériaux

Laboratoire : physique théorique et appliquée

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

K R I M E C H F a t i m a z a h r a

**Elaboration et caractérisations microstructurales et diélectriques des
composés pérovskites à base de baryum**

Soutenue le 16/12/2017 devant le jury composé de :

Pr Yahya Ababou	FSDM - FES	Président
Pr Abdelilah Rjeb	FSDM - FES	Rapporteur
Pr Elmaati Ech-chamikh	FS - MARRAKECH	Rapporteur
Pr Boujemaa Jaber	CNRST - RABAT	Rapporteur
Pr Mohammed Bennani	FS - MEKNES	Examineur
Pr Taj-Dine Lamcharfi	FST - FES	Examineur
Pr Salaheddine Sayouri	FSDM - FES	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de laboratoire de physique théorique et appliquée sous la direction de Monsieur le Professeur **Salaheddine SAYOURI**. Je lui exprime ma gratitude et ma sincère reconnaissance et toute ma sympathie, du fait qu'il a dirigé mes recherches en sacrifiant tout son temps. Il m'a su guider habilement dans un sujet riche tout en m'accordant sa confiance. Ses compétences et son enthousiasme scientifique qui ont été des sources permanentes de soutien et de motivation. Il me tient à cœur d'insister sur l'extrême gentillesse. En outre je remercie Monsieur le Professeur **Taj-Dine LAMCHARFI** de la faculté des sciences et techniques de Fès, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire, pour faire les mesures diélectriques concernant la première partie de ma thèse. Merci infiniment pour leurs nombreux coups de main, de votre sens de la gentillesse et de bonne humeur, et Je remercie également Monsieur le Professeur **Lahoucine HAJJI** de la faculté des sciences et techniques de Marrakech de m'avoir accueilli dans son Laboratoire, pour faire les mesures diélectriques concernant la deuxième partie de ma thèse. Je le remercie pour son aide et ses conseils.

Toute ma reconnaissance va ensuite à Monsieur le Professeur **yahya ABABOU** qui a accepté d'être président du jury de ma thèse. Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail, Mr. **Abdelillah RJEB**, Professeur à la Faculté des sciences Dhar EL Mahraz Fès, Mr. **Elmaati ECH-CHAMIKH**, Professeur à la Faculté des sciences semlalia Marrakech, Mr. **Boujemaa JABER**, Professeur au CNRST Rabat, Mr. **Mohammed BENNANI**, Professeur à la Faculté des sciences Meknès, Mr. **Taj-Dine LAMCHARFI**, Professeur à la Faculté des sciences et technique Fès.

Un grand merci à ma famille et à mes amies qui m'ont soutenu et aidés pendant cette période à finaliser ce modeste travail que je souhaite donner une valeur ajoutée à la recherche scientifique.

RESUME

Ce travail de thèse concerne l'élaboration par voie sol-gel, et la caractérisation structurale et physicochimique de deux types des pérovskites complexe et simple, $Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$, $BaTiO_3$ pur et dopé au lithium et au cuivre (BLxT et BCxT), avec des taux de dopage allant de 0 à 30%. La caractérisation structurale de $Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$ par diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie d'absorption (Infrarouge IR), montrent que nos échantillons sont bien cristallisés dans la phase pérovskite pure avec une symétrie monoclinique. Les caractéristiques diélectriques du matériau $Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$ ont révélé une transition de phase ferro-paraélectrique de caractère relaxeur; ce dernier a été étudié et confirmé par la loi de Uschino modifiée. Les valeurs obtenues de la température du maximum de la permittivité sont inférieures à celles rapportées dans la littérature. Ensuite nous avons observé un phénomène de résonance dans la dépendance en fréquence de la permittivité, avec des valeurs élevées de cette dernière.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), des composés (BLxT et BCxT), montre que nos échantillons cristallisent dans la phase pérovskite pure. Le dopage au Li ou au Cu diminue la quadracité des composés, et les mène vers une phase pseudo cubique. Les spectres de la spectroscopie Raman confirment ces résultats.

Les caractérisations diélectriques montrent que le dopage au Li ou au Cu augmente le caractère diffus de la transition de phase quadratique cubique du $BaTiO_3$. Par ailleurs, le dopage au lithium (Li) diminue les pertes diélectriques et la valeur du maximum de la constante diélectrique, et augmente la température de transition.

Nous avons déterminé des coefficients piézoélectriques des composés (BFN) et BLxT obtenus à partir des fréquences de résonance et anti résonance pour chaque température de mesure.

Mots clés : *Céramique, $BaTiO_3$, $Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O_3$, Sol-gel, Dopage, Lithium, Cuivre, DRX, IR, Raman, MEB, Diélectrique, Piézoélectrique.*

ABSTRACT

This thesis deals with the structural and physicochemical characterizations of sol gel processed of Ba (Fe_{1/2}Nb_{1/2}) O₃ and BaTiO₃ perovskites; the latter has been doped with lithium and copper (BLxT and BCxT), with doping ratios ranging from 0 to 30%. The structural characterization of Ba (Fe_{1/2}Nb_{1/2}) O₃ by X-ray diffraction (XRD), and by absorption spectroscopy (IR), showed that our samples crystallized in the pure perovskite phase with a monoclinic symmetry. The dielectric characteristics of the material (BFN) revealed a ferro-to-paraelectric phase transition of relaxing character; the latter has been studied and confirmed by the modified Uschino law. The obtained values of the maximum permittivity temperature are lower than those reported in the literature. Then, we observed a phenomenon of resonance in the frequency dependence of the permittivity.

X-ray diffraction (XRD) characterization of the BLxT and BCxT compounds showed that our samples crystallize in the pure perovskite phase. Li or Cu doping reduces the quadraticity of the compounds and leads them to a pseudo cubic phase. The spectra of Raman spectroscopy confirm these results.

Dielectric characterizations showed that Li or Cu doping increased the diffuse character of the cubic quadratic phase transition of BaTiO₃. Moreover, the lithium doping decreased the dielectric losses and the value of the maximum of the dielectric constant, and increased the transition temperature.

Moreover, we have determined the piezoelectric coefficients of the BFN and BLxT compounds obtained from the resonance and anti resonance frequencies for each measurement temperature.

Key words: *Ceramic, BaTiO₃, Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O₃, Sol-gel, Doping, Lithium, Copper, DRX, IR, Raman, SEM, Dielectric, Piezoelectric.*

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES	3
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	35
CHAPITRE III: ELABORATION ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DIELECTRIQUES DE Ba (Fe $_{1/2}$ Nb $_{1/2}$) O₃ (BFN)	55
CHAPITRE IV: SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DU MATERIAU TITANATE DE BARYUM PUR ET DOPE AU LITHUIM ET AU CUIVRE	85
Partie A : TITANATE DE BARYUM DOPE AU LITHUIM (BL_xT)	86
Partie B : TITANATE DE BARYUM DOPEE AU CUIVRE (BC_xT)	133
Conclusion générale	157
Liste des figures	159
Liste des tableaux	163
Table des matières	165

Introduction générale

Depuis une cinquantaine d'années, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux pérovskites ABO_3 , présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques intéressantes. Les qualités de ces céramiques permettent de répondre à des exigences très spécifiques, pouvant assurer les fonctions mécaniques, thermiques, optiques, magnétiques et chimiques. Elles ont fait l'objet de nombreuses applications industrielles, notamment dans les domaines de haute technologie tels que l'électronique, l'aéronautique, l'automobile, la biotechnologie et les télécommunications.

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

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

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

L'objectif de notre travail est l'élaboration de matériaux céramiques diélectriques exempts de plomb par voie sol-gel et l'étude des caractérisations structurales, diélectriques et piézoélectriques de ces matériaux. Notre choix s'est porté d'une part sur l'étude des matériaux ferroélectriques appartenant à des structures pérovskites complexes, notamment les matériaux $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, et d'autre part, à l'étude d'un matériau ferroélectrique ayant une structure pérovskite simple qui est $BaTiO_3$ dopé au lithium (Li^+) et au cuivre (Cu^{2+}) pour les concentrations $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres principaux.

Le chapitre I est consacré à l'historique et à une présentation générale de la piézoélectricité et la ferroélectricité, ainsi qu'à une revue bibliographique sur les matériaux de type pérovskite et la nature des différents types de dopants possibles dans cette structure et leur rôle dans les applications optoélectroniques.

Le chapitre II est consacré aux différents procédés de synthèse et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations des poudres et des céramiques élaborées, ainsi que les caractérisations diélectriques.

Le chapitre III est consacré à l'élaboration par voie sol-gel et à la caractérisation des céramiques Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O₃, à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX, infrarouge IR, MEB, et mesures diélectriques). Ainsi que l'interprétation et discussion des résultats obtenus et leur comparaison avec ceux de la littérature.

Le chapitre IV est constitué de deux parties, dont la première est consacrée à la synthèse par voie sol-gel et l'étude des céramiques BT dopé au lithium (x= 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 et 0.3). Nous nous intéressons à la caractérisation structurale et diélectrique du composé BT pur et dopé au lithium (BL_xT), élaboré par la voie sol-gel. Ce matériau exempt de plomb est également potentiellement intéressant en vue d'un abaissement des pertes diélectriques par rapport au Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST). Nous avons effectué des caractérisations physico-chimiques et diélectriques par différentes techniques dans le but de déterminer la structure des matériaux et d'étudier le comportement de certaines propriétés physico-chimiques en fonction du dopage. Pour la deuxième partie, nous nous intéressons à la caractérisation structurale et diélectrique du composé BT dopé au cuivre (x= 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3), élaboré par la voie sol-gel, pour lequel nous avons effectué des caractérisations par différentes techniques (DRX, MEB, Spectroscopie Raman, et mesures diélectriques), afin d'en faire une comparaison avec les résultats obtenus pour la première partie concernant BT dopé au lithium.

Nous terminons le mémoire par une conclusion générale résumant l'essentiel de notre travail et présentant quelques perspectives.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES

Résumé

Dans ce chapitre nous présentons les principales propriétés des matériaux ferroélectriques et quelques généralités sur la structure pérovskite ABO_3 ainsi que la description de quelques propriétés des matériaux diélectriques: Niobate de baryum et de fer [$Ba (Fe_{0.5} Nb_{0.5}) O_3$] et le titanate de baryum ($BaTiO_3$). Nous abordons aussi quelques notions fondamentales concernant les matériaux diélectriques et ensuite quelques coefficients des matériaux piézoélectriques et nous terminons cette partie par une classification des dopants et quelques applications des matériaux ferroélectriques, piézoélectriques...

I.A- LA FERROELECTRICITE

Un composé ferroélectrique est caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée même en l'absence d'un champ électrique. La ferroélectricité, qui résulte de l'alignement des dipôles par interaction mutuelle, apparaît au-dessous d'une température de transition appelée température de Curie, T_C . La direction et le sens de la polarisation ne sont uniformes qu'au sein d'un « domaine ferroélectrique », et peuvent être modifiés par application d'un champ électrique. Au-dessus de T_C , la ferroélectricité disparaît, et la phase devenue non polaire est dite paraélectrique.

I.A.1- Historique

Le premier composé ferroélectrique $\text{NaKC}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$, connu sous le nom de sel de rochelle, fut fabriqué dans une pharmacie, en 1655, par le Dr. Seignette en égard à ses pouvoirs purgatifs, moins déplaisants que les feuilles de séné. Ce n'est qu'en 1920 que Valseak mis en évidence les propriétés ferroélectriques de ce composé. En 1935 fut découverte toute une famille de composés ferroélectriques basée sur les dihydrogènes de phosphates et d'arsenates avec différents types de cation, et en particulier le dihydrogèno-phosphate de potassium, KH_2PO_4 (KDP). Par ailleurs, la structure de ces corps étant plus simple que celle du sel de Rochelle, les tous premiers modèles microscopiques purent être développés. C'est ainsi que le modèle de Slater, basé sur la présence de liaisons hydrogènes, est mis en place dès 1941. Ce modèle est très rapidement abandonné après la découverte, en 1945, du titanate de baryum (BaTiO_3) par Wul et Goldman qui ont ainsi montré que la liaison hydrogène n'est pas une condition nécessaire à la ferroélectricité.

La découverte de BaTiO_3 est particulièrement importante, car c'est le premier composé de la famille, très nombreuse, des pérovskites ferroélectriques dite simple de type ABO_3 . La simplicité de la structure pérovskite a aussi permis un nouvel effort théorique pour une meilleure compréhension du phénomène de la transition ferroélectrique-paraélectrique qui peut être displacive ou de type ordre - désordre.

Parmi ces composés à structure pérovskite vint s'ajouter, à la fin des années 50, une nouvelle classe de matériaux dite à structure pérovskite complexe dont le composé modèle est $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). PMN présente une transition de phase très diffuse, caractéristique d'une nouvelle famille des ferroélectriques nommée relaxeurs ferroélectriques.

I.A.2- Définitions

I.A.2.1- Diélectrique

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre (d'où leur propriété d'isolants électriques).

I.A.2.2- Isolant

Substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique.

I.A.2.3- Céramique

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains), comme illustré sur la figure.I.1.

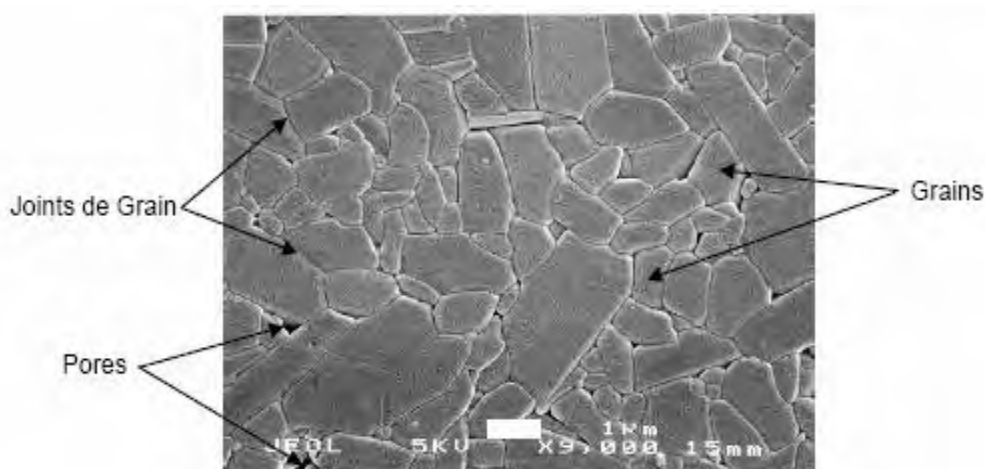


Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

I.A.3- Les matériaux paraélectriques

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet, l'agencement des charges, régi par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi, les caractères piézoélectriques, pyroélectrique et ferroélectrique (défini ci-après) ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux (Tableau I.1 [1]).

Propriétés optiques	Système cristallin	Classe de symétrie			
		centro-symétrique		Non centrosymétrique	
		non piézoélectrique		piézoélectrique	
				non polaire	polaire pyroélectrique
biaxe	triclinique	-1			1
	monoclinique	2/m			2 m
	orthorhombique	mmm		222	mm2
uniaxe	quadratique	4/m 4/mmm		-4 422 - 42m	4 4mm
	trigonal	-3 -3/m		32	3 3m
	hexagonal	6/m 6/mmm		-6 -6m2 622	6 6mm
isotrope	cubique	m3 m3m	432	23 -43m	

Tableau I.1 : Propriétés des cristaux suivant leur symétrie ponctuelle [1].

I.A.4- Ferroélectricité et piézoélectricité

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques.

La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels parmi lesquels 11 sont centrosymétriques : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent

présenter aucune polarisation. Parmi les 21 classes non centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique : c'est à dire qu'un champ électrique induit une déformation ou qu'une contrainte mécanique entraîne une polarisation.

Parmi les 20 groupes qui permettent l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux possèdent un axe polaire unique. De tels cristaux sont dits polaires dans la mesure où ils sont le siège d'une polarisation spontanée, ils peuvent être décrits, dans un certain domaine de température, par un ensemble d'anions et de cations dont les positions d'équilibre sont telles que leurs barycentres respectifs sont disjoints, donnant naissance à un moment dipolaire.

Toutefois, bien qu'un cristal possédant des axes polaires soit piézoélectrique, il peut ne pas être le siège d'une polarisation spontanée si la somme des moments dipolaires le long de l'ensemble de ces axes est nulle. Aussi seuls les cristaux à axe polaire unique présenteront une polarisation spontanée, P_s , le long de cet axe. Cette polarisation spontanée varie avec la température : les cristaux correspondants se chargent si leur température varie, ils sont dits pyroélectriques [2,3].

Parmi les cristaux pyroélectriques certains sont caractérisés par la possibilité d'une réorientation ou d'un renversement de la direction de polarisation spontanée sous l'action d'un champ électrique externe, ces cristaux sont appelés ferroélectriques. La variation de leur polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire. Si le champ électrique appliqué est alternatif, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis (Figure I.2).

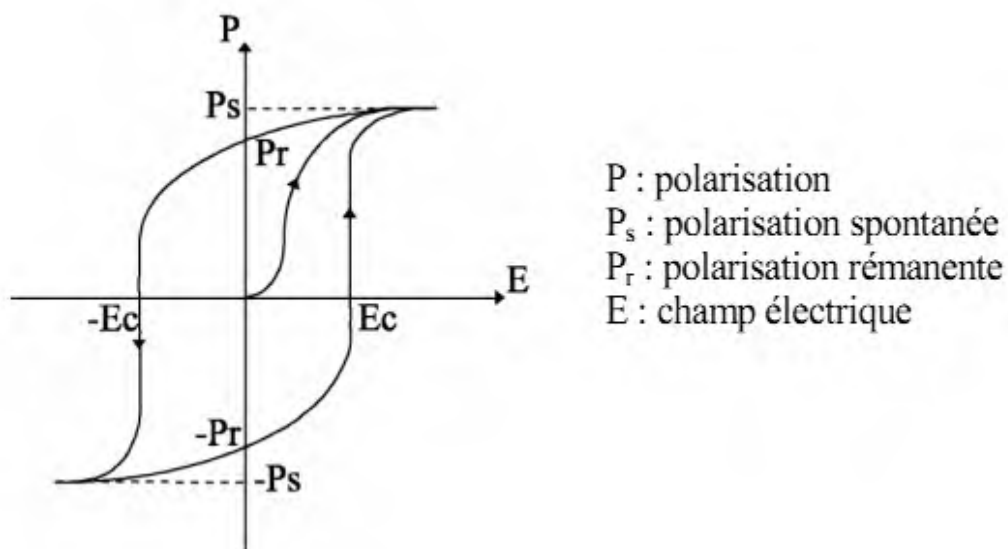


Figure I.2 : Cycle d'hystérésis, $P = f(E)$, d'un matériau ferroélectrique.

Le cycle est caractérisé par la polarisation à saturation (égale à la polarisation spontanée dans le cas idéal), la polarisation rémanente P_r (polarisation à champ nul) et le champ coercitif E_c (champ électrique appliqué nécessaire à l'annulation de la polarisation).

Les ferroélectriques appartiennent donc à la classe des matériaux présentant la symétrie d'un des 10 groupes ponctuels : 1, m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6 et 6mm.

I.A.5- Mécanisme de la polarisation

Un corps isolant possède des dipôles électriques dont le moment a pour expression :

$$\mu = Q d \quad Q : \text{charge ponctuelle}$$

d : distance séparant les 2 charges

L'application d'un champ électrique tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ. Le vecteur polarisation P correspond, en intensité, dans le cas d'un diélectrique polarisé, à la densité de charges liées à la surface des armatures. La polarisation est le résultat de plusieurs contributions (Tableau I.2) [2] :

- ❖ contribution électronique.
- ❖ contribution ionique.
- ❖ contribution dipolaire.
- ❖ contribution interfaciale.


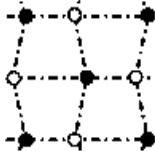

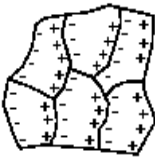
Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-15} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

Tableau I.2: Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation [2].

Pour des matériaux linéaires la polarisation est proportionnelle au champ appliqué (s'il n'est pas trop important) : $P_k = \epsilon_0 \cdot \chi_{kj} \cdot E_j$, où χ_{kj} est le tenseur de susceptibilité électrique et ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). Ce tenseur se réduit à un scalaire χ pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée), et l'équation précédente devient :

$$P = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (\text{Eq. I.1})$$

La permittivité relative ϵ_r , s'obtient en combinant cette équation à la définition du vecteur induction électrique D et aux équations de Maxwell :

$$\begin{aligned}
D &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E \\
D &= \varepsilon_0 \cdot E + P \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \chi \quad (\text{Eqs. I.2}) \\
P &= \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E
\end{aligned}$$

La permittivité diélectrique ε , abusivement appelée aussi constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide ε_0 par la permittivité relative ε_r :

$$\mathcal{E} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (\text{Eq. I.3})$$

La valeur de ε est caractéristique d'un matériau diélectrique et peut se déduire de mesures électriques capacitives. Pour un condensateur plan (Figure I. 3), la capacité C mesurée dépend linéairement de la permittivité ε suivant la relation :

$$C = \varepsilon s / e$$

e : épaisseur
s : surface

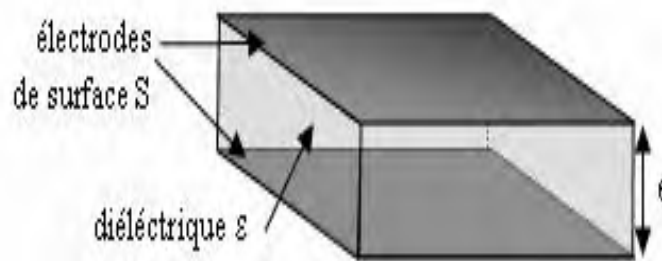


Figure I.3: Schéma d'un condensateur plan.

Comme détaillé ci-dessous, la permittivité peut varier avec la température, la fréquence et l'amplitude du champ électrique d'excitation, les contraintes extérieures, etc....

I.A.5.1- Les pertes diélectriques

Si on excite un matériau diélectrique par un champ électrique sinusoïdal : $\bar{E} = \bar{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$, compte tenu de la durée d'établissement de la polarisation, un retard ou déphasage δ (dépendant de la pulsation ω) peut apparaître entre le champ électrique appliqué E et la polarisation induite $P = P_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}$. Nécessairement l'induction électrique sera sinusoïdale avec le même retard δ par rapport au champ appliqué :

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^*(\omega) \cdot \bar{E} \quad (\text{Eq. I.4})$$

Pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_r^*(\omega) &= \varepsilon_r(\omega=0).e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) + i.\varepsilon''(\omega) \\ \text{avec } \left\{ \begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_r(\omega=0).\cos \delta \\ \varepsilon''(\omega) &= \varepsilon_r(\omega=0).\sin \delta \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (\text{Eq. I.5})$$

Le rapport de $\varepsilon''(\omega)$ par $\varepsilon'(\omega)$ exprime un coefficient de pertes (en %) qui est le rapport de l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique [2].

$$\begin{aligned} D'où \quad W_{dissipée} &= \int_{\text{cycle}} E.dD.dV \\ W_{dissipée} &= V.\varepsilon''.E_0^2 / 2 \end{aligned} \quad (\text{Eqs. I.6})$$

où dV est un élément de volume

V étant le volume du diélectrique

L'énergie électrique s'exprime par :

$$\begin{aligned} W_{totale} &= C.U_{\max}^2 / 2 \\ W_{totale} &= V.\varepsilon'.E_0^2 / 2 \end{aligned} \quad \text{or } C = \varepsilon'.S / e \quad \text{et } U_{\max} = e.E_0 \quad (\text{Eqs. I.7})$$

$$\text{Ainsi } \text{coeff.pertes} = \frac{W_{dissipée}}{W_{totale}} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (\text{Eqs. I.8})$$

I.A.5.2- Relaxation, résonance

Des informations importantes peuvent être obtenues en étudiant les interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. En particulier les variations de la permittivité complexe avec la fréquence (Figure I.4).

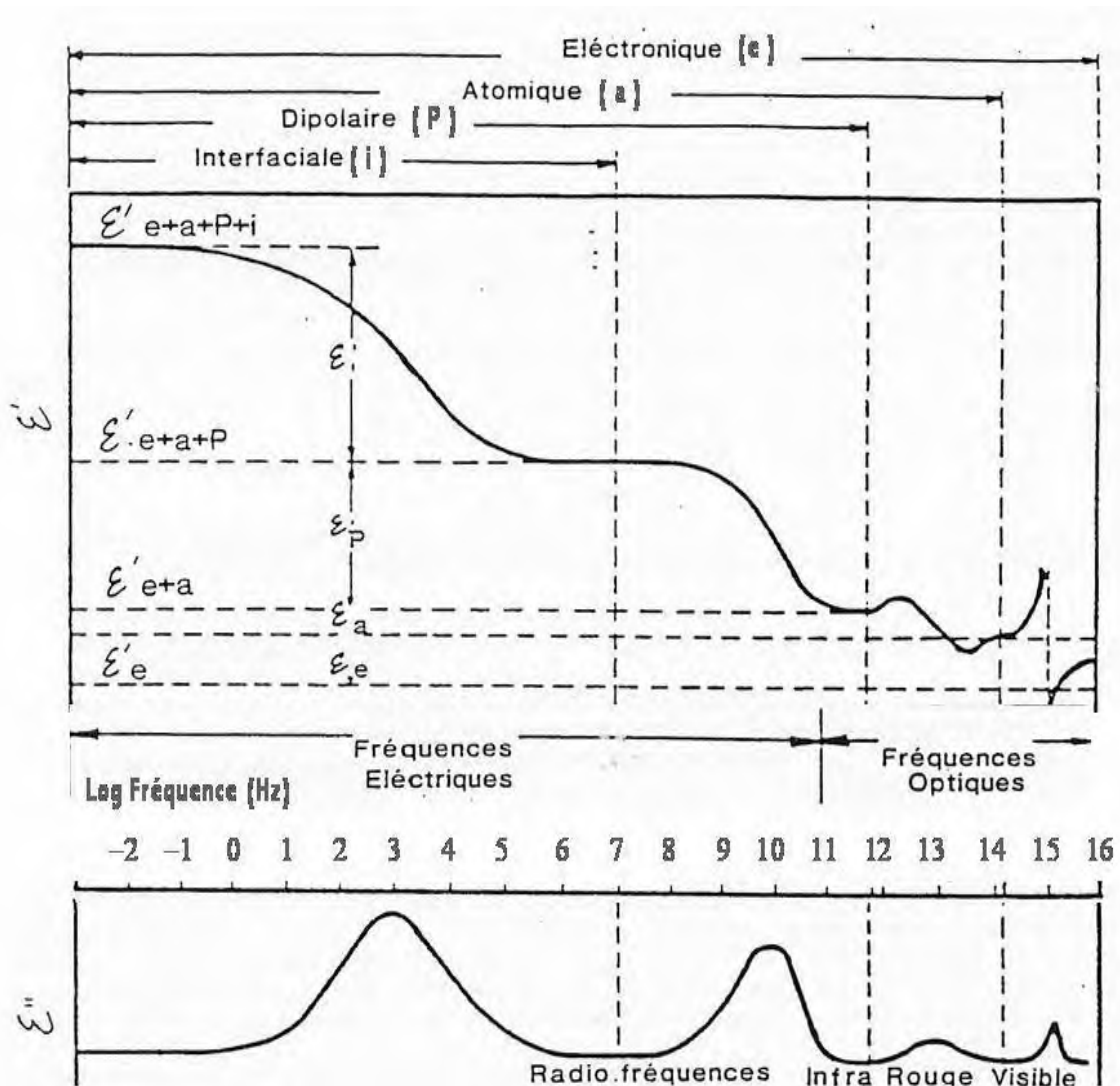


Figure I.4: Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité [2-6]. Aux partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.

Dans le cas des P_e et P_i , les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances.

Par contre dans les deux processus de polarisation P_d et P_s , les mouvements aux quels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation.

I.A.5.3 - Conductivité

Il n'a été question jusqu'ici dans les diélectriques que de la conduction de type électronique, mais il est évident que les ions peuvent contribuer à la conductivité des matériaux solides. Il existe en principe une méthode simple pour déterminer la nature (ionique ou électronique) de la conductivité observée. Elle consiste à soumettre le matériau étudié à une pression hydrostatique élevée. En rapprochant les atomes et/ou les chaînes polymériques, une telle pression favorise le recouvrement des orbitales moléculaires, donc la délocalisation des électrons, et par suite la conductivité électronique. Inversement, en diminuant l'espace disponible pour le déplacement des ions, elle tend à diminuer la conduction ionique [7,8].

La conductivité électrique σ traduit l'aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' par la relation suivante :

$$\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \quad \text{avec} \quad \omega : \text{pulsation} \quad (\text{Eq. I.9})$$

I.A.6- Matériaux anti ferroélectriques

Bien qu'ils présentent une transition structurale accompagnée d'un accident dans la variation thermique de la permittivité, les matériaux anti ferroélectriques ne présentent pas de cycle d'hystérésis (polarisation/champ électrique) au dessous de la température de Curie T_C .

Au dessous de T_C la polarisation spontanée reste nulle. La structure du motif est constituée d'éléments présentant des polarisations spontanées antiparallèles entraînant un moment dipolaire nul (ex. Na Nb O_3 à 300K).

I.A.7 - Caractérisation des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition au delà de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions de telle manière que la symétrie de la phase ferroélectrique soit toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype).

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle, ε_r' , présente à T_C une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de ε_r' . Dans le domaine paraélectrique, ε_r' suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante :

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{où } C \text{ est la constante de Curie (Eq. I.10)}$$

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- ➔ Transitions de phase du premier ordre ou discontinues : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues (Figure I.5). La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C .
- ➔ Transitions de phase du deuxième ordre ou continues : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C .

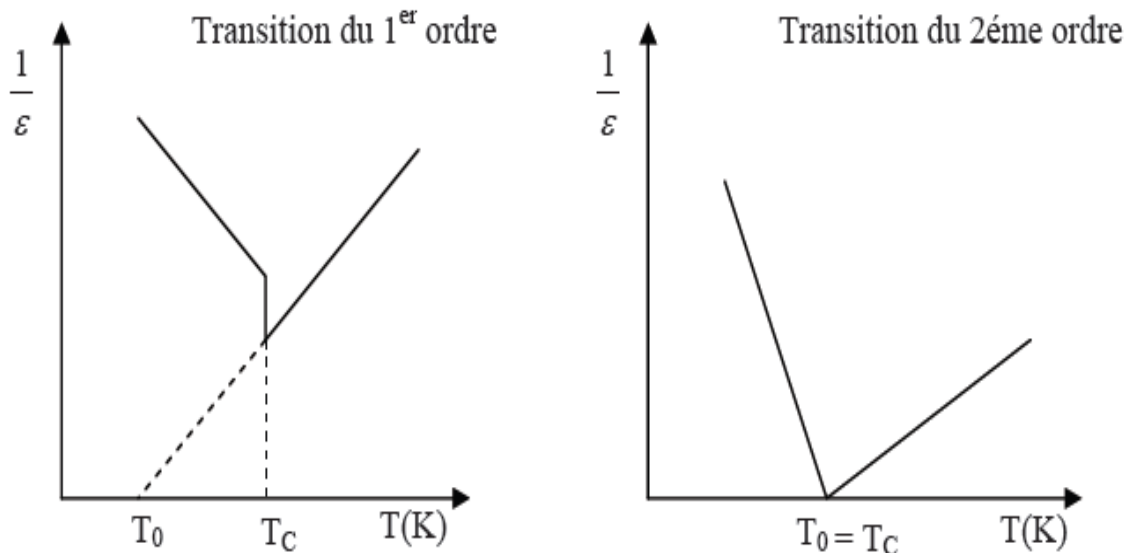


Figure I.5 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

D'une manière générale, le comportement des matériaux ferroélectriques peut s'écarter plus ou moins des résultats théoriques.

I.A.8 - Etude de la structure en domaines d'un matériau ferroélectrique

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées « domaines » séparées par des parois. Chaque domaine possède un sens du vecteur polarisation différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs polarisations des différents domaines (Figure I.6).

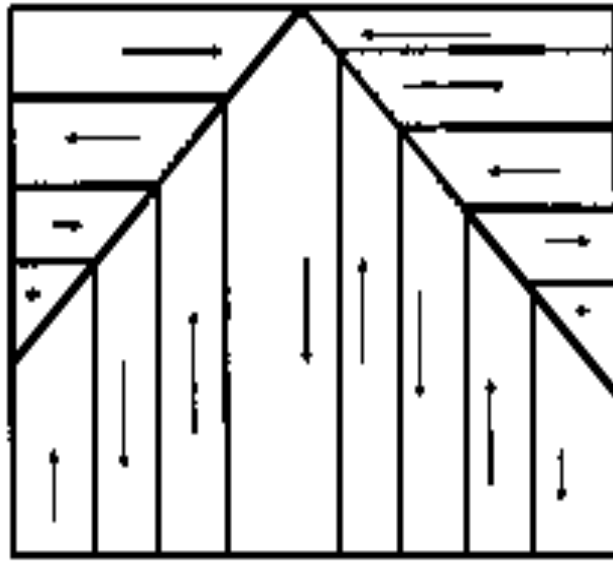


Figure I.6 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

Une paroi de domaine n'interrompt pas le réseau cristallin. Celui-ci reste continu à travers une paroi bien qu'il soit distordu au niveau du réseau. Lorsque deux types de domaines ont des directions de polarisation différentes, l'orientation de la paroi entre ces deux domaines est telle que l'énergie libre soit minimale. Dans un cristal ferroélectrique, l'existence des domaines est due aux différents états de polarisation [9,10].

I.B- STRUCTURE PEROVSKITE

I.B.1- Généralités

Le mot pérovskite est le type de structure du titanate de calcium (CaTiO_3). De nombreuses phases de formule générale ABO_3 cristallisent dans une structure de type pérovskite. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets. Les cations A^{n+} occupent les sites dodécaédriques (Figure I.8). La phase prototype est centrosymétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel $m\bar{3}m$.

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B : les pérovskites simples et celles complexes.

I.B.2- Les pérovskites simples

La pérovskite est un minéral naturel de composition CaTiO_3 . Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de proches voisins oxygène ou nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion d'oxygène (ou le fluor). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}m$ que l'on peut décrire de deux façons équivalentes les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces, les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes la moitié des arêtes du cube (Figure I.7, 8).

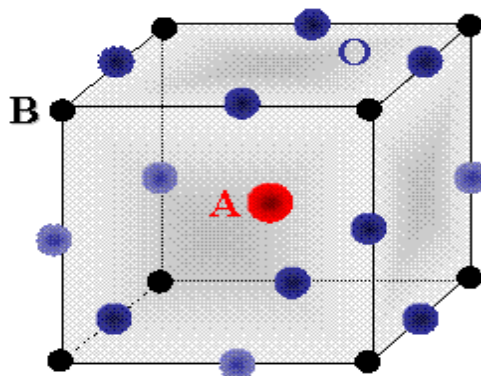


Figure I.7 : Structure pérovskite, Origine en site B.

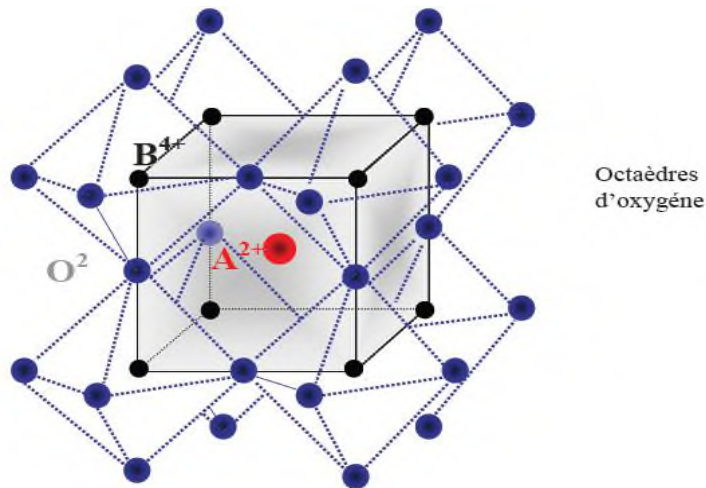


Figure I.8 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

Dans la symétrie $Pm3m$ les pérovskites sont non polaires, Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces distortions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (Figure I.9) :

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

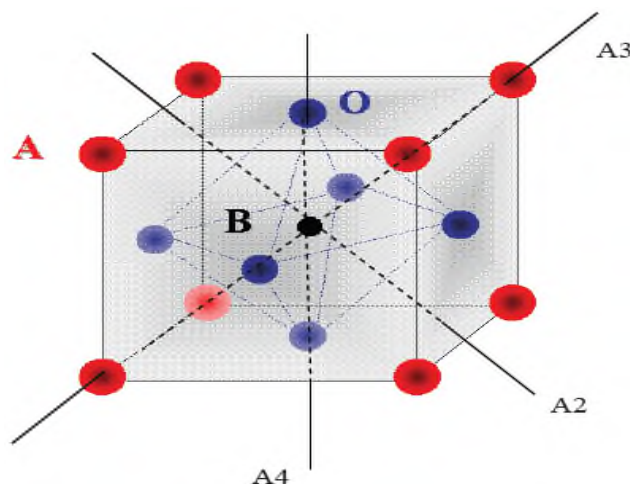


Figure I.9: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont essentiellement dus à un problème de la liaison B-O dans l'octaèdre d'oxygène. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum on obtient BaTiO_3 quadratique et ferroélectrique parce que l'ion Ti^{4+} est assez petit pour pouvoir bouger dans l'octaèdre, tandis que BaSnO_3 est cubique et paraélectrique parce que l'ion Sn^{4+} plus gros est calé au centre de l'octaèdre. Il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et paraélectriques (CaTiO_3 , CaSnO_3 etc.) [11,12].

I.B.3- Les pérovskites complexes

Les sites cristallographiques A et B de la pérovskite peuvent être occupés par des atomes différents. Ainsi, par exemple, des composés de formule $A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$, $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ ou $(A'_{1/2}A''_{1/2})BO_3$ peuvent être obtenus (Figure I.10). La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique.

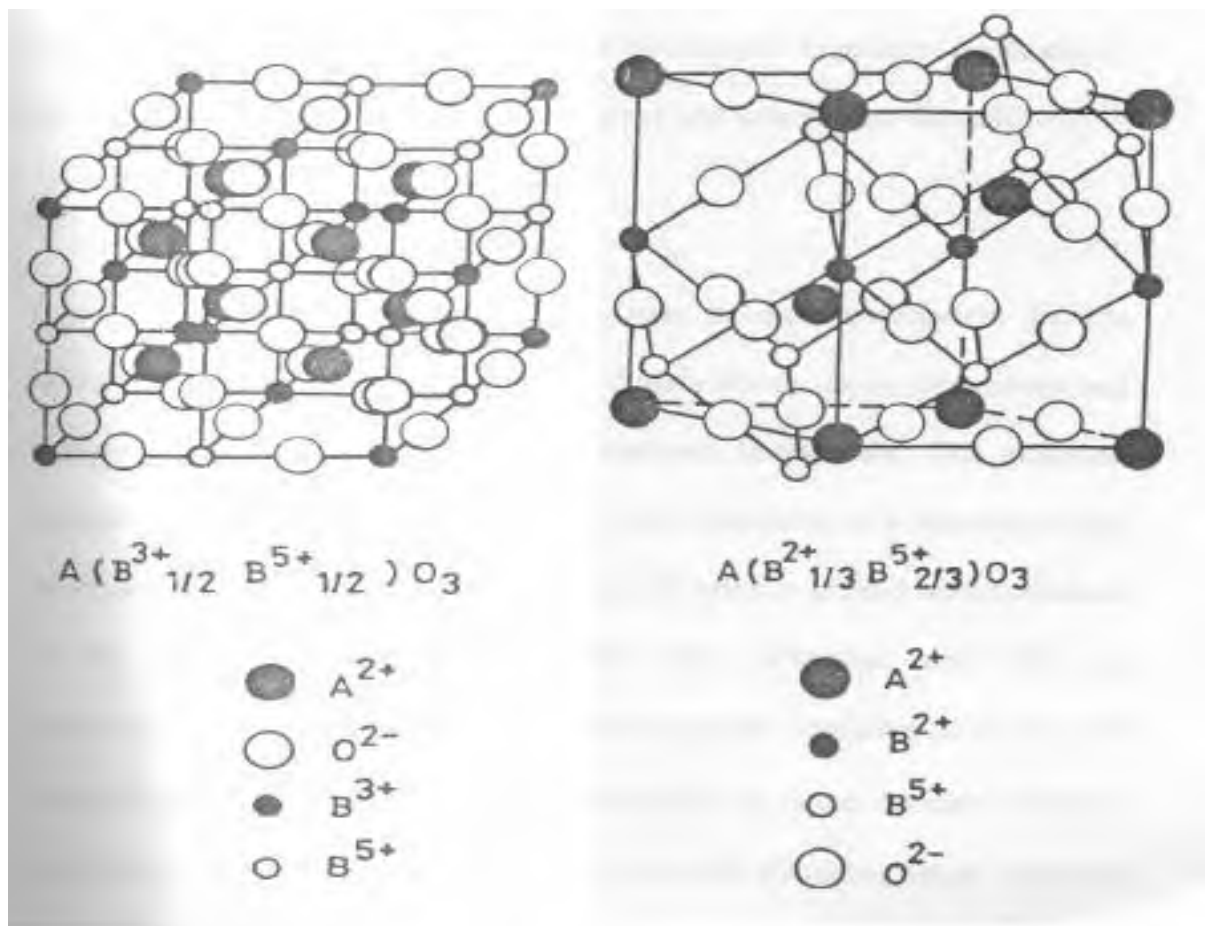


Figure I.10 : Différentes structures pérovskites complexes [13].

I.B.3.a- Critères de stabilité de la structure pérovskite

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le facteur de tolérance t défini par Goldschmidt :

$$t = \frac{R_A - R_O}{(R_B - R_O)\sqrt{2}} \quad (\text{Eq. I.11})$$

R_A : rayon ionique du cation A.

R_B : rayon ionique du cation B.

R_O : rayon ionique de l'oxygène.

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

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

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

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

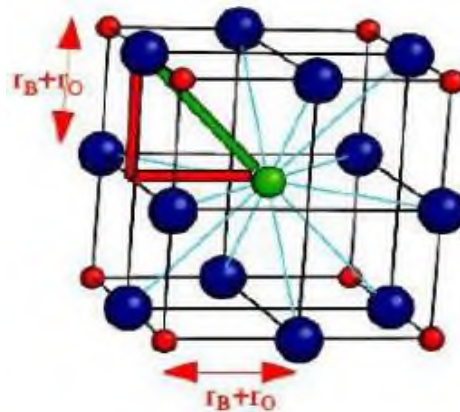


Figure I.11 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

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

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2} \quad (\text{Eq. I.12})$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O.

I.B.3.b- Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres, l'électronique ultrarapide,....

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (pyroélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles, car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelés les caméléons chimiques « *Perovskites-chemical chameleons* » [14].

I.C- FERROELECTRIQUES CLASSIQUES ET RELAXEURS

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

I.C.1- Les ferroélectriques normaux ou classiques

Ils sont caractérisés, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à T_C (Figure. I.12 (a)). De plus, les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique ne présentent aucune variation en fonction de la fréquence (elle peut être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de T_C est donc indépendante de la fréquence.

I.C.2 - Les ferroélectriques relaxeurs

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température du maximum de la partie réelle de la permittivité (ϵ'_r) se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure. I.12 (b)). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température du maximum de permittivité) est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle (ϵ'_r) associée à un maximum de la partie imaginaire (ϵ''_r).

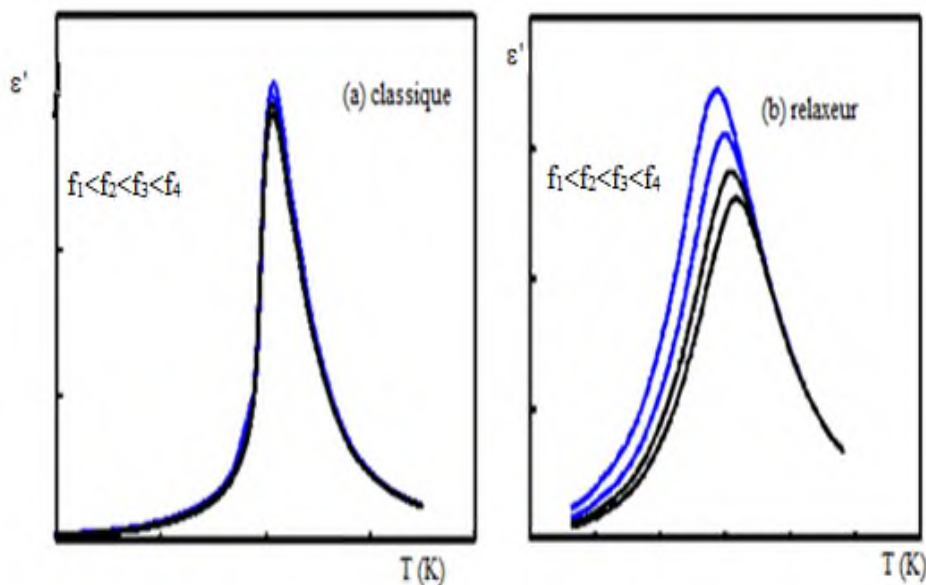


Figure I.12 : Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b) [15].

I.C.3- Techniques d'élaboration et de caractérisation liée à la ferroélectricité

Les composés ferroélectriques sont élaborés sous différentes formes :

- Monocristaux orientés de bonne qualité et de taille moyennement importante.
- Céramiques de haute densité, éventuellement translucides.
- Couches minces déposées par diverses méthodes (pulvérisation cathodique, ablation laser ou dépôt par voie sol-gel) l'épaisseur va de quelques nanomètres au micromètre.
- Couches épaisses déposées par sérigraphie, puis traitées à haute température (épaisseurs de 2 à 30 micromètres).

Les transitions de phase ferro-paraélectriques peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques :

- Mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique).
- Mesures diélectriques (maximum de ϵ_r , cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de P_s à la température de Curie).
- Diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel).
- Analyse thermique différentielle.
- Mesures piézoélectriques.
- Spectroscopie Raman.
- Microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).

I.D- CERAMIQUES FERROELECTRIQUES A BASE DE BARYUM

Les familles de ferroélectriques à base de baryum : Niobate de baryum et de fer $[\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3]$ et titanate de baryum (BaTiO_3) ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications [15-17], en raison de leurs intéressantes propriétés piézo-électriques, optiques non linéaires, électro optiques et holographiques. Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples applications performantes de ces matériaux à l'état massif, sous forme de couches minces, ou sous forme des fibres monocristallines, dans des domaines aussi variés que l'électronique (condensateurs) [14], les mémoires ferroélectriques (dispositifs DRAM : Dynamic Random Access Memory et NVRAM : Non Volatile Random Access Memory...) [15,16].

I.D.1- Matériaux ferroélectriques de type pérovskites complexes : $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (BFN)

Le monde d'aujourd'hui est entraîné avec une tendance à la miniaturisation des dispositifs pour l'application de stockage de charge. Les recherches se tournent vers des nouveaux matériaux fonctionnels, ayant une constante diélectrique élevée, adaptés à l'application capacitive.

Les pérovskites complexes à base de plomb $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs et industriels pour leurs caractéristiques diélectriques, mais ces matériaux contiennent du plomb (Pb), défavorable en raison de ses effets néfastes pour la santé humaine et l'environnement. Récemment, de nombreux travaux de recherche ont été rapportés pour les pérovskites complexes à base de baryum (Ba), en l'occurrence le matériau $[\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3]$ [17-19].

Le niobate de baryum et de fer $[\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3]$ est une pérovskite complexe à base de baryum ayant des ions Ba occupant les sommets du cube, les centres des faces du cube sont occupés par des ions d'oxygène. Le centre de l'octaèdre de l'oxygène est occupé et partagé par les deux ions de fer ou de niobium, comme le montre la Figure I.13.

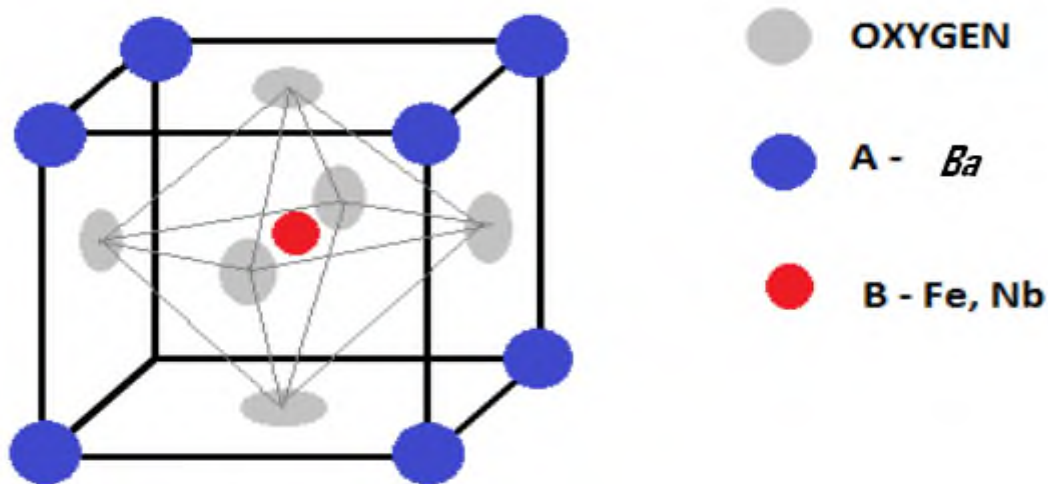


Figure I.13: Disposition des ions dans la structure de pérovskite BFN.

En raison de ses propriétés diélectriques intéressantes, beaucoup d'attention a été consacrée à l'étude de Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O₃ (BFN). En effet, il a été rapporté que ce matériau est un relaxeur ferroélectrique possédant une permittivité diélectrique élevée de 30 000, enregistrée à environ 170°C [20]. Cette céramique est utile pour :

- ▶ Les condensateurs à haute tension.
- ▶ Les mémoires.
- ▶ Les appareils à micro-ondes.
- ▶ Les manomètres et l'électronique ultrarapide....

Ce matériau a été synthétisé par différentes méthodes: la méthode de Co-précipitation [18], la réaction à l'état solide [20], la méthode sol-gel [21], la voie de sel fondu [22] ... Cependant, en ce qui concerne sa structure, il a été rapporté que le matériau BFN peut adopter soit la structure cubique ou monoclinique [23]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons opté pour la voie sol gel en égard à ses avantages par rapport aux autres méthodes, à savoir, faible température de traitement, haute pureté, homogénéité et excellent contrôle de la stœchiométrie des produits [24].

I.D.2 - Ferroélectriques de type pérovskite simple : BaTiO₃ (BT)

Le titanate de baryum BaTiO₃ est un composé très intéressant, aussi bien d'un point de vue théorique (structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques) que d'un point de vue pratique (composé chimiquement et

mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante) [25,26].

Le composé BaTiO_3 possède trois transitions de phase: cubique-quadratique, quadratique-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la figure I.14, les transitions de phase successives du titanate de baryum; concernant la phase orthorhombique, celle-ci est représentée en traits pleins et la phase monoclinique est représentée en pointillés. Les températures de transition sont respectivement 135°C [27], 5°C [28, 29] et -90°C [30].

Au-dessus de 135°C (Température de Curie) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 0.4031 \text{ nm}$. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO_3 dans l'état cubique est donc nul. Au-dessous de la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (figure I.15) se déplace selon l'une des directions $[100]$, $[010]$ ou $[001]$ de la maille cubique si on considère que les autres atomes sont fixés dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 0,3993 \text{ nm}$ et $c = 0,4036 \text{ nm}$. Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée (dirigée suivant l'axe c) est de l'ordre de $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à température ambiante [31].

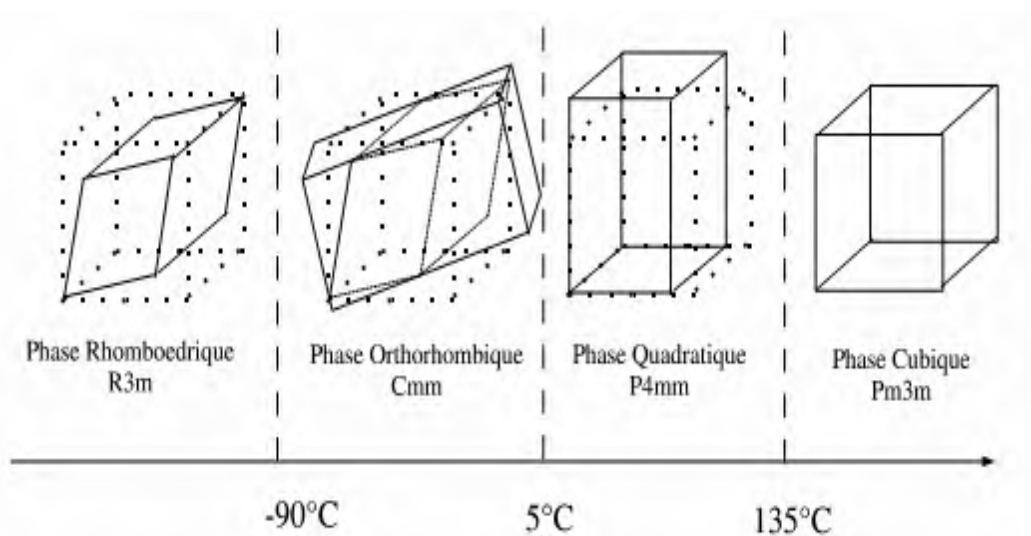


Figure I.14 : Transitions successives du BaTiO_3 .

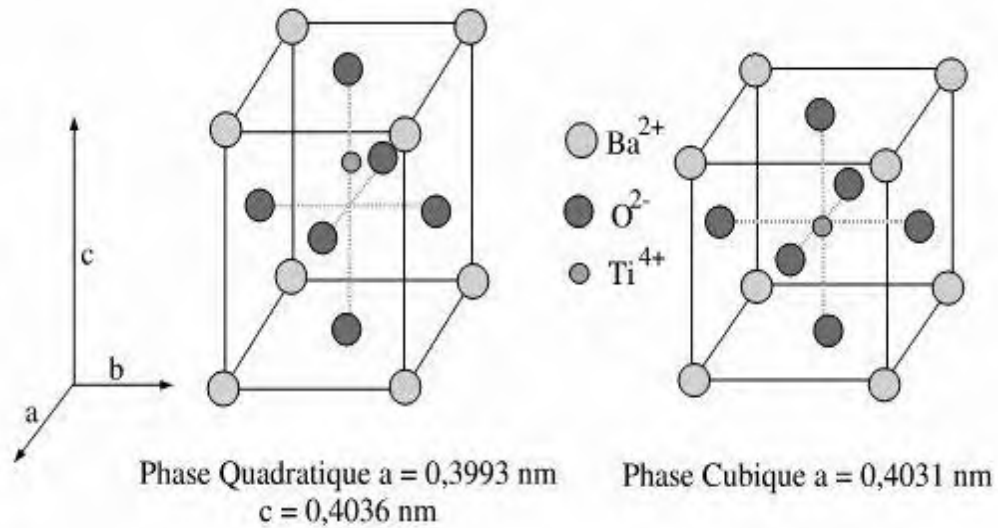


Figure I.15 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3 .

La variation de la permittivité diélectrique d'un échantillon céramique BaTiO_3 en fonction de la température est représentée sur la figure I.16. On distingue nettement trois pics correspondant aux trois transformations cristallographiques. La transformation quadratique - cubique à 130°C se manifeste par une élévation très importante de la permittivité diélectrique. Au-dessus de cette température, le titanate de baryum est cubique et para électrique [32,33].

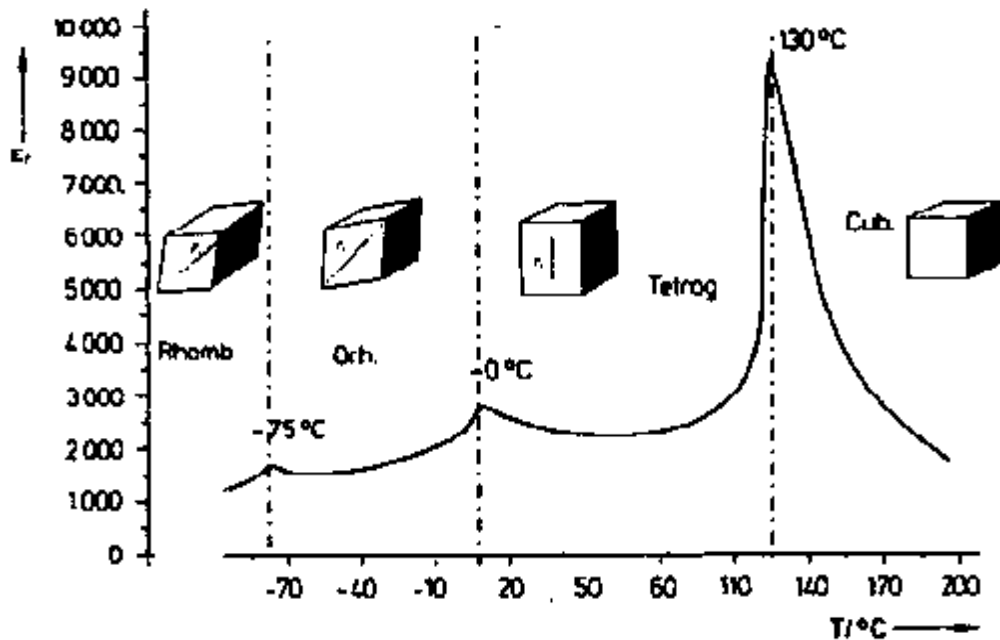


Figure I.16: Evolution de la permittivité diélectrique d'un échantillon céramique BaTiO_3 en fonction de la température.

Le titanate de baryum est utilisé dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques [34, 35] :

- Condensateurs céramiques.
- Céramiques ultrasonores.
- Mémoires.
- Capteurs.

I.D.3- Titanate de Baryum (BaTiO₃) dopé

L'introduction d'un élément (dopant), dont la concentration est x , dans la maille BaTiO₃ (ABO₃), crée un désordre aux sites Ba²⁺ (A) et Ti⁴⁺ (B) selon la composition adoptée, et peut provoquer des changements structuraux, des transitions de phase et l'apparition de certains phénomènes tel que la relaxation. Bien que cette opération a un grand intérêt pratique, et sert à la modification (amélioration) et au développement des propriétés du matériau (électrique, piézoélectrique, diélectrique...), et vu la simplicité de la mise en œuvre, qui s'est développée parallèlement au développement des méthodes de synthèse, les mécanismes complexes qui les régissent ne sont pas parfaitement compris. Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques. En particulier, de considérables efforts ont été alloués pour comprendre l'effet de dopant lithium (Li⁺) sur les propriétés structurales et diélectriques de BaTiO₃, et aussi l'effet de cuivre sur la matrice de titanate de baryum BaTiO₃ (Voir chapitre IV).

I.D.4- Nature des dopants

Suivant leur rayon atomique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories (Tableau I. 3) [36,37] :

❖ Les dopants isovalents

Ce sont les dopants qui ont une valence égale à celle de l'ion substitué, par exemple de Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, en site A et Ce⁴⁺ en site B de la pérovskite. Ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique à température ambiante (cas de (Pb, Zr) TiO₃).

❖ Les dopants accepteurs

Ce sont les dopants qui ont une valence inférieure à celle de l'ion substitué, par exemple, on peut citer K⁺, Na⁺ en site A, Fe^{2+/3+} et Ni^{2+/3+} en site B. Généralement, les dopants

accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du matériau, et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent également une augmentation :

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

Et une diminution :

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

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

❖ **Les dopants donneurs**

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

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

On observe également une diminution :

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

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

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

Additifs (...) rayon ionique en nm	Effet majeur
<p>Isovalents</p> <p>Co²⁺ (0.078), Cu²⁺ (0.069), Ba²⁺ (0.135), Sr²⁺ (0.113) pour Pb²⁺ (0.123)</p>	<p>↓ Point du Curie</p> <p>↑ Permittivité</p>
<p>Doux</p> <p>Co³⁺ (0.063), La³⁺ (0.104), Cr³⁺ (0.061), Nd³⁺ (0.115), Ce³⁺ (0.102), Y³⁺ (0.106), Zr⁴⁺ (0.08) ou Th⁴⁺ (0.110) pour Pb²⁺ (0.132)</p> <p>Nb⁵⁺ (0.070), Ta⁵⁺ (0.070), Sb⁵⁺ (0.067) ou W⁶⁺ pour Ti⁴⁺ (0.068)</p>	<p>↑ Permittivité</p> <p>↑ Pertes de diélectriques</p> <p>↑ Coefficient de couplage</p> <p>↓ Champ coercitif</p> <p>↓ Conductivité</p>
<p>Durs</p> <p>K⁺ (0.114), Na⁺ (0.133) pour Pb²⁺ (0.132)</p> <p>Co³⁺ (0.063), Cr³⁺ (0.061), Fe³⁺ (0.064), Al³⁺ (0.058), ou Sc³⁺ (0.093) pour Ti⁴⁺ (0.068)</p>	<p>↓ Champ coercitif</p> <p>↓ Conductivité</p> <p>↓ Permittivité</p> <p>↑ Pertes de diélectriques</p> <p>↑ Coefficient de couplage</p>

Tableau I.3: Récapitulatif des effets des dopants dans les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite [38].

I.E- APPLICATIONS DES FERROELECTRIQUES CERAMIQUES

Ces matériaux sont dotés de propriétés physiques importantes (piézoélectriques, électroniques, optiques, pyroélectriques,...) qui sont à l'origine de multiples applications performantes de ces matériaux, à l'état massif ou sous forme de couches minces, dans des domaines variés.

I.E.1- Applications pyroélectriques

La pyroélectricité est principalement utilisée dans la détection ponctuelle et l'imagerie infrarouge. Les céramiques (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ (PLZT) sont souvent utilisées pour de telles applications.

I.E.2- Applications électro-optiques

En électronique, Les applications des matériaux ferroélectriques (sous forme de films minces) se retrouvent généralement dans le domaine des mémoires ferroélectriques (volatile ou non volatiles). Les plus connues sont les applications FRAM (ferroélectrique random access memoires) et les DRAM (Dynamic random access memoires). Ces mémoires ferroélectriques sont en général utilisées dans les ordinateurs, les équipements des télécommunications, et les dissipateurs électroniques.

Dans le domaine de l'optique, les applications sont nombreuses, Nous en citons les détecteurs infrarouge, les obturateurs optiques rencontrés dans les usages militaires (lunettes et fenêtres protectrices des yeux contre les flashes, les radiations,...), les guides d'ondes optiques, les mémoires optiques, l'affichage électrique, les projecteurs, et les modulateurs spatiaux.

I.E.3-Applications piézoélectriques

Ces applications peuvent être scindées en trois groupes comme indiqué dans le tableau suivant :

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Application basées sur les deux effets direct et inverse
Générateur d'impulsion à haute tension: Allumage des gaz, Briquets, Allumage des explosifs,	Transducteurs ultrasonores de puissance: Nettoyage ultrasonore, Perçage et soudage par ultrasons, Projecteur sonar en acoustique sous marine	Transducteurs ultrasonores de faible puissance: Contrôle non destructif, Diagnostic médicale, Ligne à retard
Capteurs Microphones, hydrophones, – Accéléromètres Jauges de dureté, de contrainte Télécommande.	Dispositifs de positionnement - Contrôle de petits mouvements en mécanique Actuateurs pour le positionnement des miroirs	Filtres électromécaniques
	Moteurs piézoélectriques	Capteur sonar
	Imprimante à jet d'encre	

Tableau I.4: Applications des matériaux piézoélectriques.

REFERENCES DU CHAPITRE I

1. V. Dorcet. Thèse doctorat, Université de Limoges, n° 01-2008, (2008).
2. C. Huber. « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences ».thèse, Université Bordeaux I, (2003).
3. W. G. Cady, Piezoelectricity, New York, Mc Graw- Hill, p 699, (1946).
4. O. Elkechai. « Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2} \text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{1/2} \text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{1/2} \text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 » thèse, Université de Limoges, (1995).
5. C. Kittel “Introduction to solid state physics”, John Wiley and son, New York, (1961).
6. V. Tolmer “Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la pérovskite complexe $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ”, Thèse, Université de Caen, (1996).
7. J. C. Niepce, J. M. Haussons. « BaTiO_3 matériau de base pour les condensateurs céramiques » Paris, (1994).
8. J. P. Boyeux, F. Michel- Calendini, J. Phys. C, Vol 12, p1455, (1979).
9. G. Chanussot, Ann. Phys, Vol 8, p81, (1974).
10. J. Fousek, V. Janovek, J. Appl. Phys., Vol 40, p135, (1969).
11. Y. Luspin, Y. J. L et al, J. Phys. C Solid State, Vol 13, p3761-3773, (1980).
12. H. F. Kay. Acta Cryst, Vol 1, p229, (1948).
13. Galasso, F.and J.Pinto. “Growth of Simple Crystal of Ba ($\text{Ba}_{1/3} \text{Ba}_{2/3}$) O_3 type” J.Inorg. Chem.2, 482, (1965).
14. B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 100, p745, (1955).
15. Abdelhalim Elbasset Thèse de doctorat Universite Sidi Mohammed Ben Abdellah N° d’ordre 23, (2014).
16. L. Padilla-Campos, D.E. Diaz-Droguett, R. Lavín, S. Fuentes.” Synthesis and structural analysis of Co-doped BaTiO_3 ”. Journal of Molecular Structure. p 502-509, (2015).
17. Thanatep Phatungthane, Gobwute Rujijanagul, “Preparation and dielectric properties of $(\text{Sr}_{1-x} \text{Ca}_x) \text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2$) ceramics”, Ceramics International 39 S41-S45, (2013).
18. NattayaTawichai, Waraporn Sittiyot, Sukum Eitssayeama, Kamonpan Pengpat,Tawee Tunkasiri, Gobwute Rujijanagul, , Ceramics International 38S S121–S124, (2012).
19. M. Ganguly, S. Parida, E. Sinha, S.K. Rout, A.K. Simanshu, A. Hussain, I.W. Kim, Materials Chemistry and Physics 131, 535–539 (2011).

20. S. Saha, T.P. Sinha, J. Phys: Condens Matter 14, 249-258, (2002).
21. Nipaphat Charoenthai and Rakchart Traiphol. "Progress in the synthesis of Ba (Fe_{0.5} Nb_{0.5}) O₃ ceramics: A versatile coprecipitation method". Journal of Ceramic Processing Research, 12, 191-194, (2011).
22. Chao-Yu Chung, Yen-Hwei Chang, Guo-Ju Chen, Yin-Lai Chai. "Preparation, structure and ferroelectric properties of Ba (Fe_{0.5} Nb_{0.5}) O₃ powders by sol-gel method". Journal of Crystal Growth, 284, 100-107, (2005).
23. Rama, N. Philipp, J.B., Opel, M., Chandrasekaran, K., Gross, R. and Ramachandra Rao, M.S. "Preparation, electrical conductivity, and magnetic susceptibility of (Ba_{1-x} Bi_x) (Mn_{0.5+x/2}Nb_{0.5-x/2}) O₃". Journal of Applied Physics, 95, 7528-7530, (2004).
24. Limame, K., Sayouri, S., El Ghazouali, A., Hajji, L., Lamcharfi, T., Jaber, B. and Housni, A. "Diffuse Phase Transition, Relaxor Behavior and Anomalies in (Pb, La) TiO₃". Ceramics, Ferroelectrics, 371, 68, (2008).
25. G. Smolenski, A. Agranovska, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 1, 1562, (1959).
26. G. Smolenski, A. Agranovska, Sov. Phys. Solid State 1, 1429, (1960).
27. R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Hole, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V.Ramachandran, J. Krzystek, J. Appl. Phys, (2007).
28. M.H.Lente, J.D.S.Guerra, G.K.S.deSouza, B.M.Fraygola, C.F.V. Raigoza, D.Garcin, J.A. Eiras, Phys. Rev, (2008).
29. U. Intatha, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, Int. J. Mod. Phys. B 22, 4730-4739, (2008).
30. H.Lidjici. « Effets de vieillissement sur les propriétés électriques des condensateurs céramiques à base de titanate de barium ». Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, (2001).
31. E. C. Subbarao, Ferroelectrics, 5, p. 267, (1973).
32. M.T.Belahrache. « Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de BaTiO₃ ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2003).
33. S.Nenez. « Céramiques diélectriques commandable pour applications micro ondes: composite à base de titanate de barium-strontium et d'un oxide non ferroelectrique ». Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).
34. W.D.Kingery. Introduction to ceramics Wiley-interscience publication, John wiley and sons, New York (1996).
35. S.L.Swartz. Topics in electronic ceramics. IEEE transaction on electrical insulation. 25. (5), 935, (1990).

36. M. Bertin. J. B. Faraux et J. Renault milieu diélectrique et milieu aimanté. Dunod, Paris (1984).
37. D.Berlincourt, "Piezoelectric ceramic compositional development". J.Acoust. Soc. Am, 91, n °5, p, 3034-3040, (1992).
38. J.Recote, C.Alemanly, L.Pardo, J.Mater. Res. 10 (12), p.3194 (1995).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Résumé

Dans ce chapitre, nous décrivons les principales méthodes de préparation, de synthèse et de mise en forme des céramiques. Ensuite, Nous présentons l'ensemble des techniques de base utilisées pour leurs caractérisations structurales et l'étude de leurs propriétés physiques. En fin nous présentons l'une des techniques nécessaire pour l'étude des transitions de phase, ferroélectrique ou structurale : la spectroscopie diélectrique qui permet aussi de déterminer, la contribution de la constante diélectrique complexe, ϵ^* , des différentes excitations relatives à la polarisation.

II.A- PREPARATION DES ECHANTILLONS

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en quatre blocs (Fig. II.1).

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendent d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre, et d'autre part, de la température et du temps de frittage.

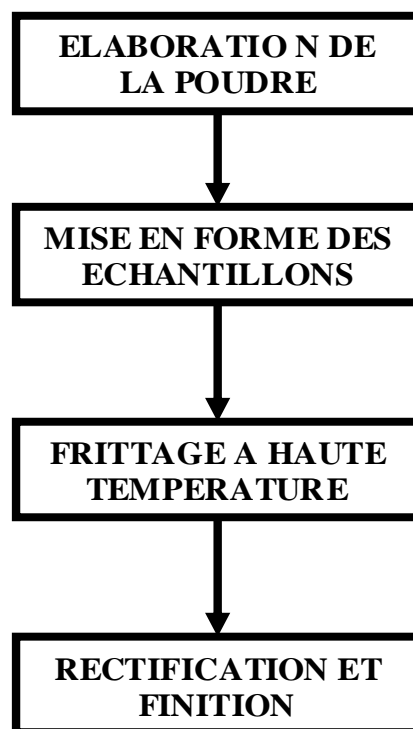


Figure II.1: Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique [1].

II.A.1- Méthodes de synthèse

L'utilisation des poudres ultrafines dans de nombreux domaines d'application ont poussé les chercheurs à développer de nombreuses méthodes de synthèse, que l'on peut classer en trois catégories : synthèse mécanique, synthèse physique et synthèse chimique. En ce qui concerne la synthèse par voie chimique, il existe différentes techniques de préparation des poudres qui peuvent être séparées en deux catégories, selon que la synthèse s'effectue par voie solide ou par voie liquide.

II.A.1.1- Synthèse par voie solide

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

Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé sont [2] :

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

II.A.1.2- Synthèse par voie liquide

La méthode liquide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs avec, comme autres avantages, l'accentuation de :

- L'uniformité de la forme des particules.
- L'homogénéité.

La méthode liquide inclut : La co-décomposition, le processus sol-gel, la coprécipitation, la vaporisation de la glace, la pulvérisation et la pyrolyse.

II.A.1.2.a - Synthèse par Co-précipitation

Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau. Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 sont mélangés dans l'eau. Toutes ces espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalates et d'hydroxydes.

Cette méthode présente trois importants paramètres:

- Contrôle de pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution.

II.A.1.2.b- La voie hydrothermale

C'est le traitement des précurseurs en solution aqueuse, solubles ou en suspension, à haute température, dans des enceintes (autoclave) et à haute pression.

La température varie de 100°C jusqu'à la température critique 374°C, et la pression varie de 10⁵ Pa jusqu'à 15 MPa. L'ajout d'une base est nécessaire car, dans la plupart des cas, des

particules en suspension restent insolubles en solution aqueuse. Le pH diminue lorsque la température augmente.

II.A.1.2.c- Procédé sol-gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution [3,4]. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes (organométalliques), de formule générale $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol, en milieu acide, crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation. Le gel est ensuite séché pour former le xérogel, puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. Ce procédé est très souple, car il est possible d'intervenir au cours du processus de gélification pour modifier la sphère de coordination du précurseur, par une sublimation d'un nouveau ligand. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité (chimiquement et géométriquement homogène).

II.A.1.2.1- Historique

Les suspensions colloïdales ont été utilisées depuis longtemps dans l'industrie céramique. Citons à titre d'exemple la barbotine qui est une suspension colloïdale naturelle de l'argile dans l'eau. Mais c'est seulement à partir du XIX^{ème} siècle que la synthèse par voie sol-gel proprement dite est apparue, notamment dans les travaux de Ebelman [5] puis de Graham [6] sur la synthèse de silice. Cependant, elle resta cloisonnée dans le milieu académique, et suscita peu d'intérêt dans l'industrie.

Ce procédé a connu un grand essor à partir de 1956 avec les travaux de Roy [7, 8] puis de Matijevic et all. [9]. Il est alors généralisé à la fabrication de différentes poudres colloïdales. En 1970, il est utilisé pour les couches minces de silice et de céramique.

C'est en 1984 que des recherches dans l'université de l'Illinois (Etats Unis) utilisent ce procédé sur des matériaux ferroélectriques, ce qui donna naissance à l'élaboration de couches minces et des films de $PbTiO_3$, PZT, PLT et PLZT.

II.A.1.2.2- Définition d'un sol

Un sol est assimilable à une suspension stable de colloïdes (ou particules), de tailles comprises entre 1nm et 100 nm dans un liquide (solvant), et donc intermédiaires entre une molécule et une particule solide. Dans le cas où la taille des colloïdes est de l'ordre de la molécule, on dit qu'on a un solvant vrai et non pas une suspension [10,11].

Ces colloïdes sont chargés, se repoussent et occupent ainsi tout le volume disponible et forment un état macroscopiquement homogène. Pour avoir une suspension stable, il faut que les interactions de solvation (colloïde - solvant) soient plus fortes que les interactions d'agrégation colloïde -colloïde qui entraînent la précipitation. Ces interactions sont fonction du pH, de la température, de la vitesse du mélange, de la concentration des éléments en suspension, ainsi que de la polarité du solvant [12].

La stabilité d'un sol est conditionnée par les trois types d'interactions électrostatiques entre espèces chargées, chimiques comme les liaisons hydrogène, ou physiques faibles comme les liaisons de Van Der Waals ou autres forces entre espèces neutres [13,14].

II.A.1.2.3- Définition d'un gel

Sous certaines contraintes, détaillées dans ce qui suit, les particules du sol se lient entre elles pour donner des agrégats ramifiés conduisant ensuite à un gel. Un gel est un solide riche en liquide retenu dans sa masse, dont la structure est faite de particules formant un réseau [13,15]. On peut distinguer deux types de gels [14] (Fig. II.2). Cette cohésion peut être rompue par simple agitation mécanique. Donc la transition à l'état sol est possible.

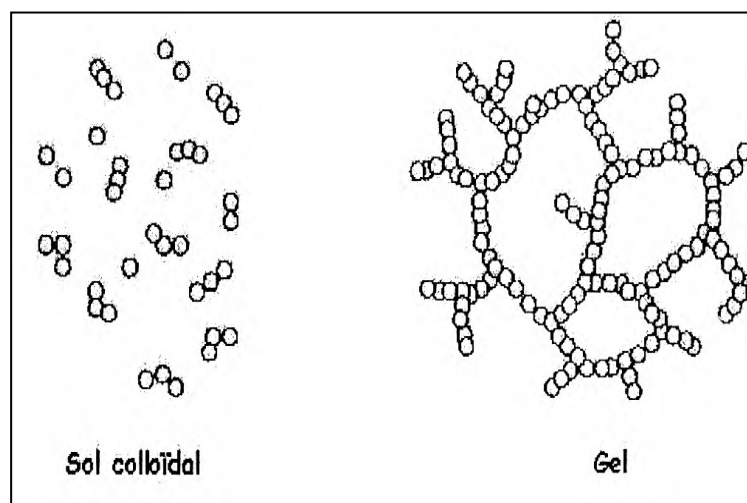


Figure II.2 : Agglomération de particules colloïdales (gel physique) (DSC).

Gel chimique ou alcogel: il est généralement obtenu dans les milieux organiques. Le réseau est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (des macromolécules), le gel est dit polymérique ou chimique. La cohésion du gel est assurée par la polymérisation d'unités multifonctionnelles qui fait intervenir des liaisons chimiques (Fig. II.3). Il est généralement obtenu par hydrolyse et polycondensation des composés organométallique (et par variation du pH dans le cas aqueux).

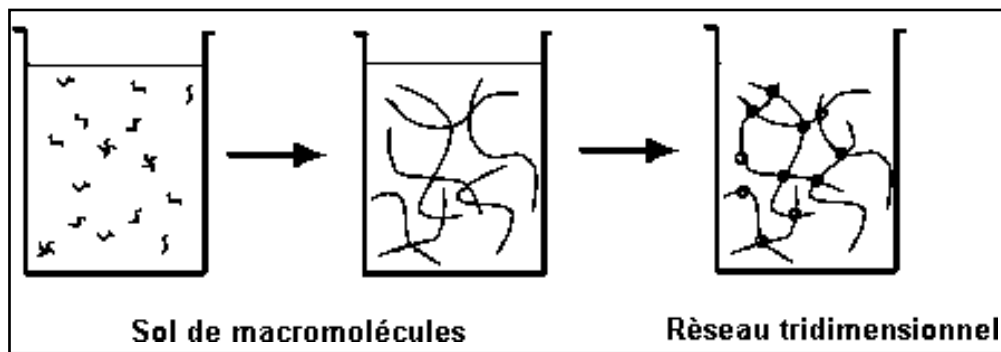


Figure II.3 : Polymérisation de macromolécules (gel chimique) (PEM).

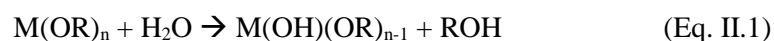
II.A.1.2.4 - Transition sol gel

Deux techniques sont utilisées pour obtenir un gel à partir d'un sol: la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) ou la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) :

➔ La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM)

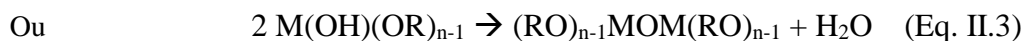
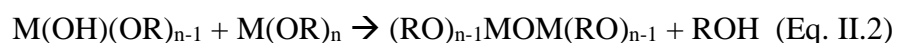
La PEM est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation-polymérisation des composés organiques en solution. En phase organique, la polymérisation est fonction du choix de l'acide et elle est irréversible (Fig. II.4).

Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$, (M: un atome métallique, R : une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et polymérisation: un oxyde polymérique (M-O-M). La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



L'hydrolyse non contrôlée conduit à une précipitation de l'oxyde hydraté. Le contrôle du rapport: eau / alcoxyde est nécessaire.

Deux schémas sont possibles pour la polymérisation:



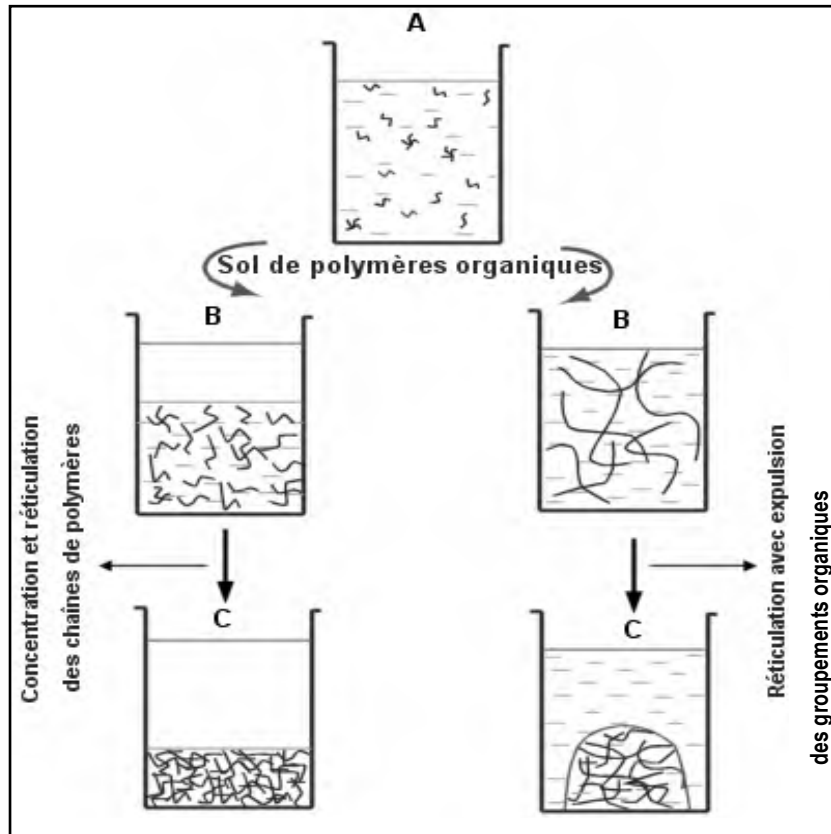


Figure II.4: Modèle de gélification par voie PEM.

→ La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC)

Dans cette méthode, la solution colloïdale est obtenue par peptisation, puis déstabilisée au niveau des interactions entre les particules. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure II.5. Cette deuxième technique a été adoptée pour l'élaboration des différents matériaux étudiés dans ce travail.

Dans le cas d'un alcoxyde $M(OR)_n$, les étapes de la DSC sont les suivantes:

- Hydrolyse de l'alcoxyde, qui donne lieu à un précipité blanc d'oxydes hydratés ($MO_2 \cdot nH_2O$) ou d'hydroxyde métallique ($MO(OH)_2 \cdot nH_2O$) (Fig. II.5-(a)).
- Peptisation de cette suspension d'hydroxyde métallique (ajout d'électrolyte: HNO_3 , NH_4OH). La peptisation consiste à créer une charge sur la surface des particules par adsorption ou désorption de proton; ensuite les répulsions entre les particules de même charge dans le milieu liquide permettent d'obtenir le sol. (Fig. II.5-(b)).
- Déstabilisation du sol (ajout d'électrolyte (acide ou base) ou évaporation du solvant), qui permet d'obtenir le gel (Fig. II.5-(c)).

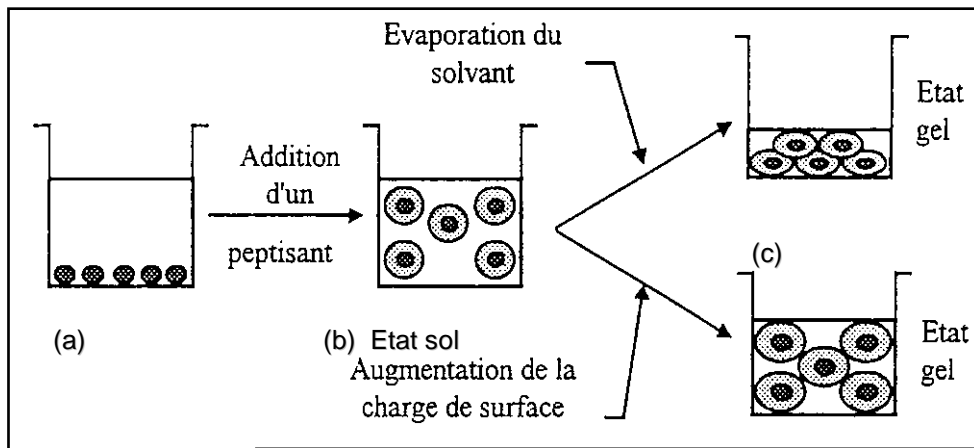


Figure II.5 : Les étapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales [12].

Par la méthode DSC, la transition sol-gel est réversible par ajout du solvant ou par agitation. Un diagramme simplifié montre la préparation d'une céramique par la technique sol-gel (Fig. II.6).

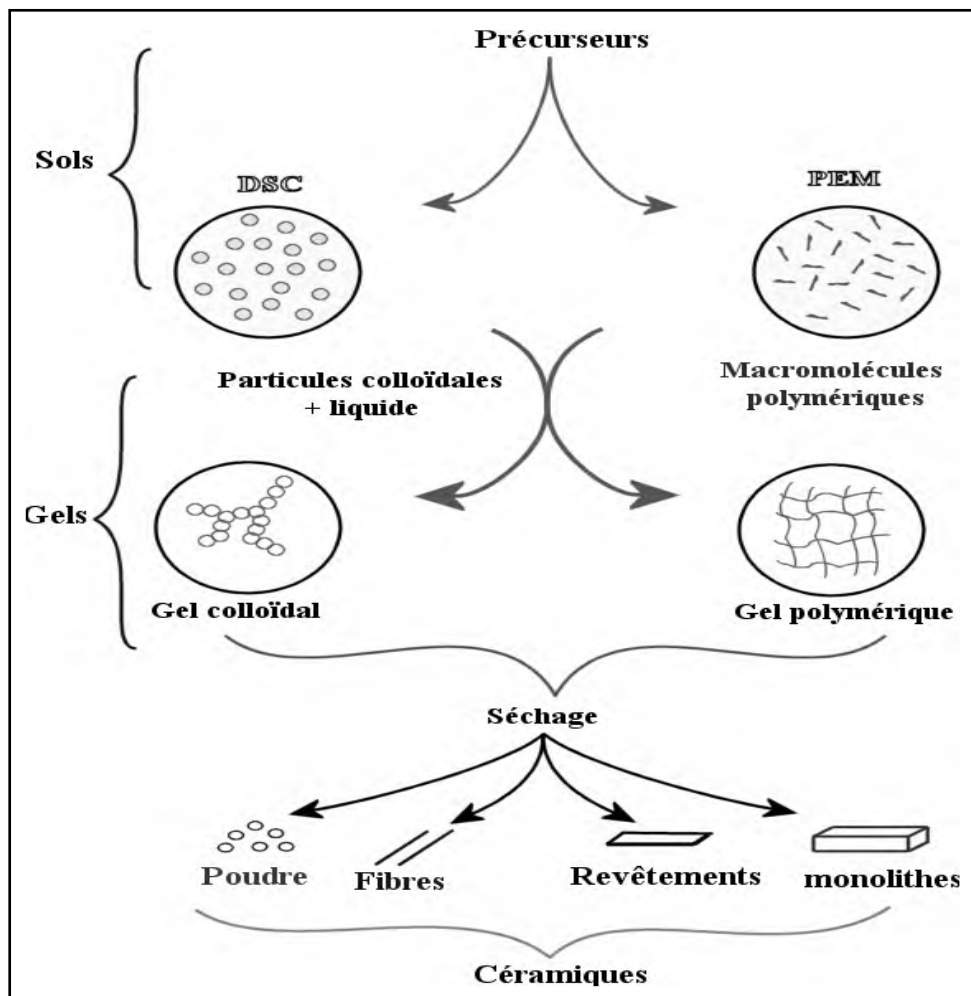


Figure II.6: Diagramme simplifié des procédés sol-gel [16].

➔ **Les avantages de la méthode DSC [12]**

- ❖ Manipulation sous atmosphère libre. Alors que dans le cas de PEM, il faut travailler dans des conditions inertes ou manipuler le plus rapidement possible pour éviter l'hydrolyse de l'alcoxyde au contact de l'air.
- ❖ Utilisation de solvant aqueux (H₂O) pour la DSC est moins dangereux, et de coût plus faible que celui des solvants organiques utilisés généralement dans la PEM.
- ❖ Le sol est très stable au cours du temps. La transition sol-gel est souvent réversible.
- ❖ Possibilité de contrôler la granulométrie, et par suite la porosité de la céramique.
- ❖ Préparation d'un mélange d'oxydes métalliques denses et homogènes à basse température.
- ❖ Poudres d'excellente qualité (fines et homogènes).

➔ **Les inconvénients de la méthode DSC**

- ★ Coût élevé des matières premières.
- ★ Résidus d'hydroxydes et de carbone.

Le tableau II.1 donne une comparaison générale des procédés de synthèse cités auparavant (voies liquide et solide).

Méthode de synthèse	Voie solide	Co-précipitation	Sol-gel	Synthèse Hydrothermale
Etat de développement	Commercial	Commercial	R et D	Démonstration
Contrôle de la composition	Médiocre	Bon	Excellent	Excellent
Contrôle de morphologie	Médiocre	Modéré	Modéré	Bon
Réactivité de la poudre	Médiocre	Bon	Bon	Bon
Taille de grain (nm)	>1000	>10	>10	>100
Pureté (%)	< 99.5	>99.5	>99.9	>99.5
Agglomération	Modérée	Forte	Modérée	Basse
Étape de calcination	Oui	Oui	Oui	Non
Coût	Bas - Modéré	Modéré	Modéré -Elevé	Elevé

Tableau II.1: Comparaison de certaines procédures de synthèse des poudres céramiques [17].

II.A.2- Mise en forme pour le frittage

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme.

Avant le frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, car la densité de la céramique est d'autant plus importante que la densité en crue est plus élevée. La densité devra être au minimum de 50% de la densité théorique pour avoir de bons résultats [18]. Le pressage augmente donc la compacité, qui conduit à un faible retrait du matériau. Si, en plus, le diamètre des pores est faible (comme c'est le cas lors de la préparation par la voie sol gel), le retrait se fait à une température plus basse, et par conséquent le frittage à basse température est favorisé [19].

Les céramiques massives sont obtenues en deux étapes : compactage et frittage. Le compactage a pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores intergranulaires de la poudre initiale. Nous avons choisi la méthode de pressage uniaxiale à froid qui est la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques : il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans une moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (fig. II.7).

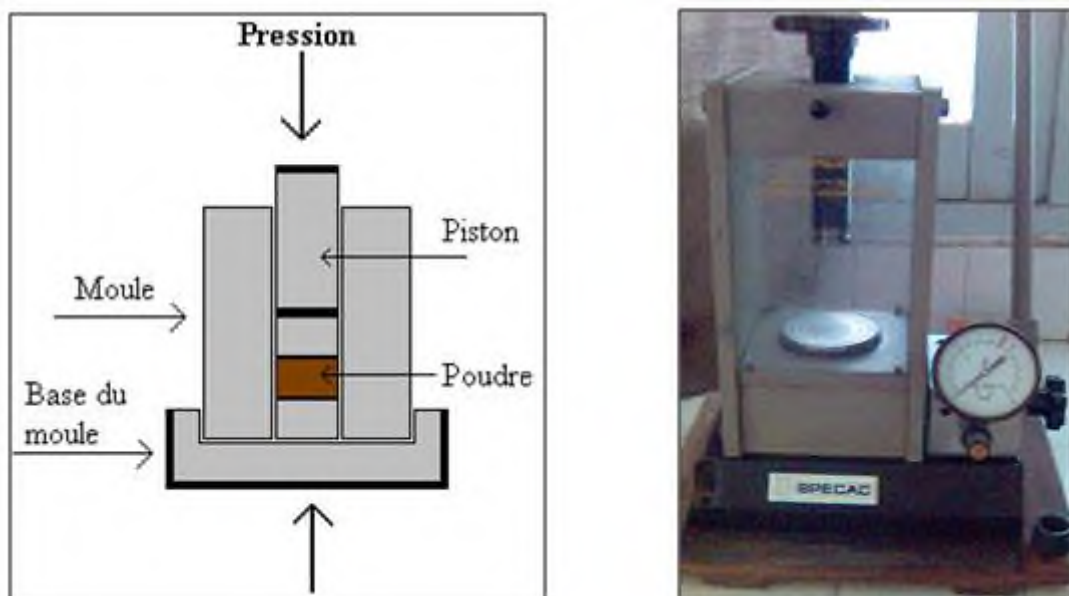


Figure II.7 : Illustration et image de la presse utilisée pour le compactage de la poudre.

Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques (alcool polyvinyle APV) sont souvent utilisés pour y remédier.

II.A.3 - Etape de frittage

La céramique est la forme du matériau qui résulte du processus de frittage de la poudre obtenue après traitement thermique. Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau dense à partir d'une poudre préalablement compactée, sans passer par la fusion totale. Au cours de ce processus, les grains de la poudre s'agglomèrent, les pores disparaissent, certains grains croissent au détriment d'autres, la surface spécifique diminue par formation de joints de grains [20].

Pour optimiser les propriétés diélectriques et optiques du matériau, il faut améliorer la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition [21]. Donc, il faut optimiser les paramètres de frittage qui sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage.

II.B- CARACTERISATION DES CERAMIQUES

II.B.1- Etude structurale

II.B.1.a- Analyse par spectroscopie IR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements chimiques présents dans le matériau.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, et cela va aussi dépendre de la géométrie de la molécule et, en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption en particulier va dépendre de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. Les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe, ainsi que les intensités d'absorption, sont mesurées. Le schéma du dispositif expérimental d'étude en spectroscopie IRTF (Perkin-Elmer 2000) est présenté sur la figure II.8.

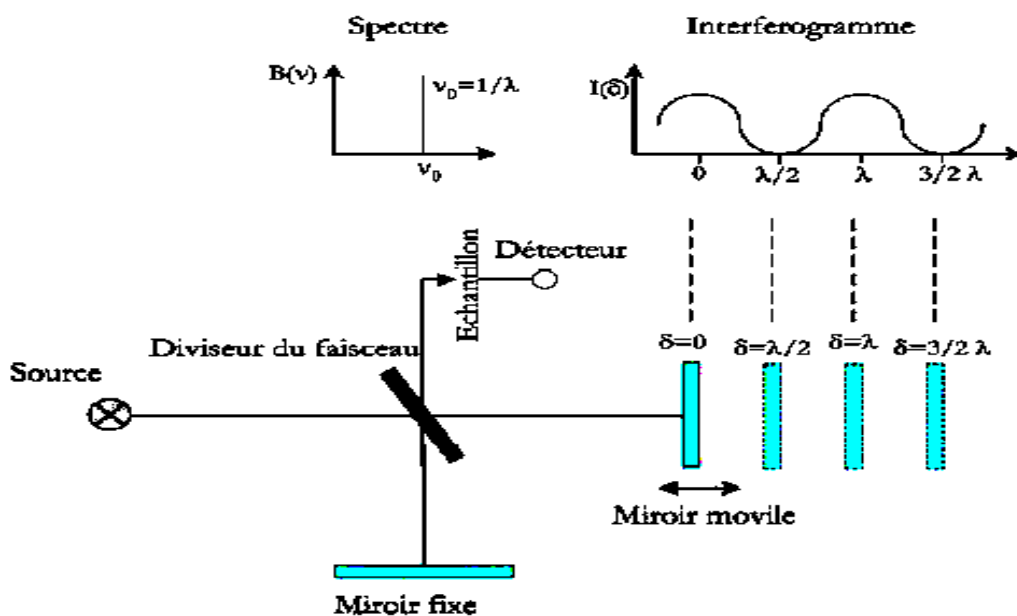


Figure II.8: Schéma de principe du spectrophotomètre IRTF [22].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement, et une diminution de l'intensité transmise sera enregistrée.

Il est alors possible de déterminer, à partir du spectre obtenu, la nature des liaisons présentes dans le matériau analysé [23], et donc la présence ou non d'impuretés, et d'estimer la concentration en liaisons à l'aide de la loi de Beer-Lambert (la concentration en liaisons est proportionnelle à l'aire de la bande d'absorption). Il est également possible de connaître l'état de cristallisation et de contrainte du matériau, en se basant respectivement sur la largeur et la position de la bande.

II.B.1.b- Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont deux méthodes d'analyses vibrationnelles complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule, qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

Lorsque la lumière monochromatique est dirigée sur une molécule, elle peut être diffusée ou absorbée. La majeure partie de la lumière diffusée le sera à la même fréquence que la lumière incidente. On appelle ce phénomène « diffusion de Rayleigh » ou « diffusion élastique » (figure II.9). Cependant, une petite fraction de la lumière (~1 sur 10⁷ photons) sera diffusée de manière inélastique, à des fréquences différentes des photons incidents. La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée est proportionnelle à l'énergie de vibration des molécules diffusantes. Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et la lumière incidente est appelé effet Raman. 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 [24,25] :

- 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).

Principaux avantages de la spectroscopie Raman :

- ◆ Pas de préparation de l'échantillon avant l'analyse.
- ◆ Analyse non destructive.
- ◆ Etude de solutions aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman).
- ◆ Résolution spatiale meilleure en microscopie.

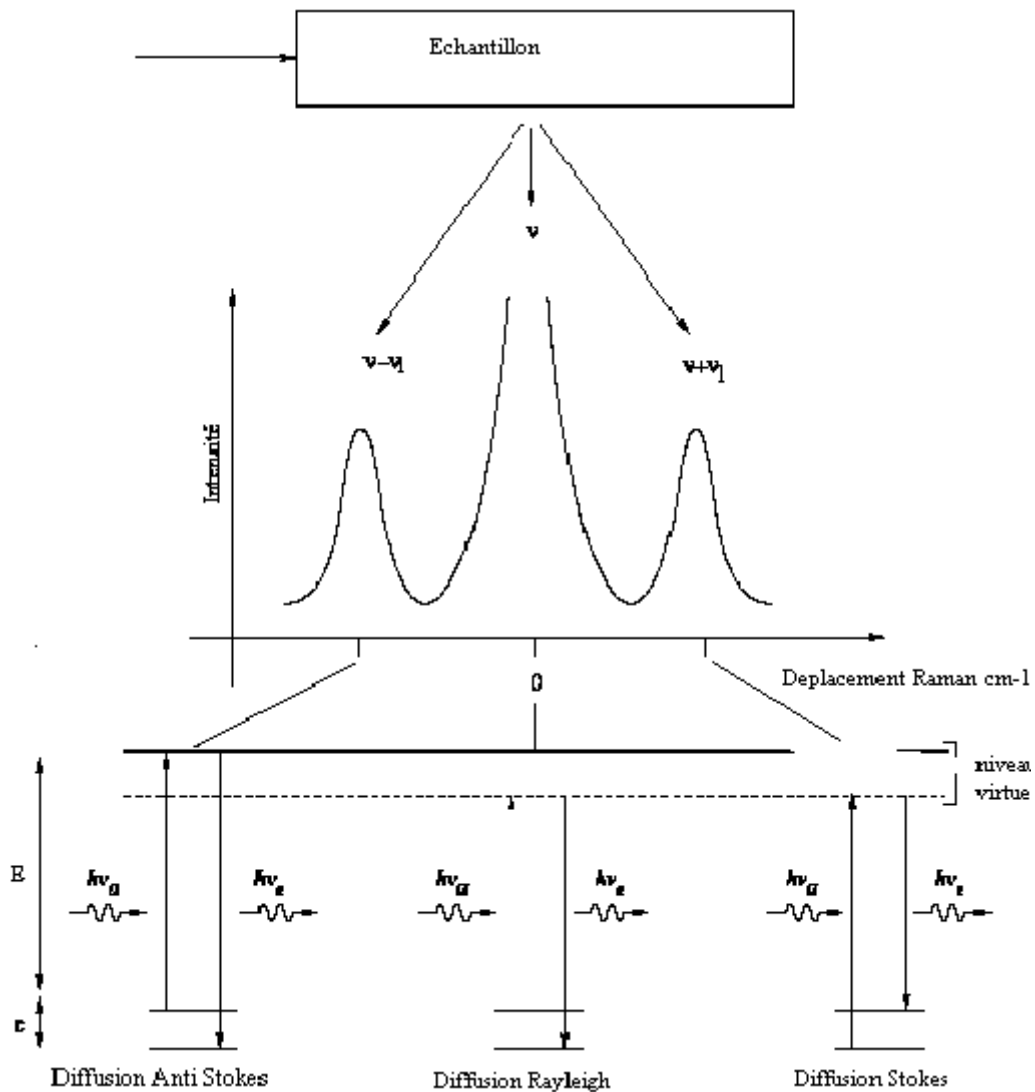


Figure II.9: Schéma de principe de la diffusion Raman [26].

II.B.1.c- Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est l'outil le plus utilisé pour analyser la structure cristalline. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces.

Un matériau cristallin est composé d'un empilement tri périodique de mailles élémentaires, répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal décrit sur la figure II.10 comporte des plans réticulaires notés (hkl).

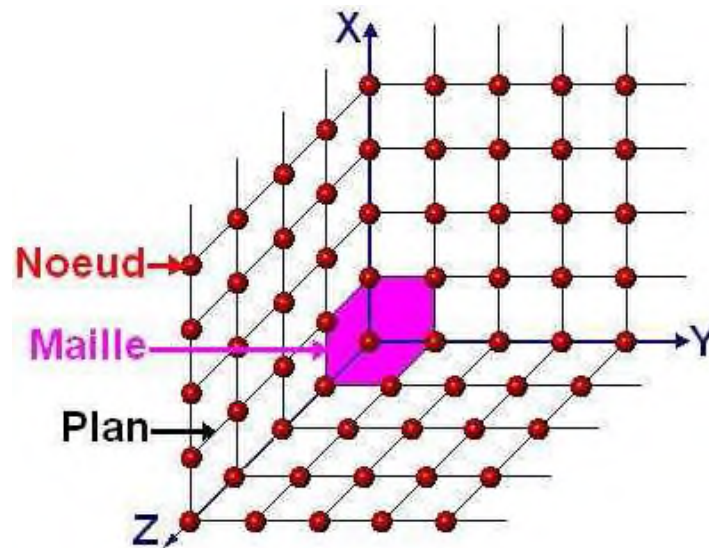


Figure II.10 : Représentation de l'organisation d'un solide idéal.

Irradiés par le rayonnement X, une famille de plans (hkl) diffracte le rayonnement si l'angle entre le faisceau incident et la surface des plans (hkl) est égal à l'angle de Bragg $\theta_{B(hkl)}$ défini par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. II.4})$$

d_{hkl} : distance interréticulaire, λ : longueur d'onde du rayonnement X.

II.B.2- Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à bombarder par un faisceau d'électrons la surface de l'échantillon. Les atomes bombardés libèrent des électrons secondaires de plus faible énergie, qui sont captés par un détecteur. La construction de l'image se fait par un balayage cartésien de la surface de l'échantillon.

II.B.3- Caractérisation diélectrique

II.B.3.a- Procédure expérimentale

Les caractéristiques principales pour déterminer les propriétés électriques d'un matériau diélectrique, sont :

- Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences, ou en fonction de la fréquence, à température constante.

- Variation des pertes diélectriques, $\tan(\delta)$, en fonction de la température, pour différentes fréquences.

Les mesures diélectriques sont réalisées sur une pastille ayant la forme d'un disque d'environ 12 mm de diamètre et de 1.2 mm d'épaisseur. Après frittage, les deux faces de la pastille sont bien polies à sec à l'aide d'un papier abrasif ou d'une meule diamantée de fine granulométrie (de l'ordre de 100 μm). Les faces de la pastille sont ensuite métallisées par une mince couche de laque d'argent, pour former un condensateur plan, puis elle est séchée dans une étuve à 80°C. La capacité (la permittivité relative (ϵ_r)) et les pertes diélectriques ($\tan\delta$) correspondantes en fonction de la température sous différentes fréquences, du condensateur, ainsi formé, sont mesurées à l'aide d'un impédance mètre HP 4284A opérant dans le domaine des fréquences allant de 20Hz à 1 MHz et sous faible niveau d'excitation (1V). La céramique est insérée dans un four tubulaire programmable à température contrôlée, de régulation thermique Eurotherm. L'ensemble (impédance mètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur.

II.B.3.b- Détermination de ϵ_r et $\tan(\delta)$

Un condensateur est principalement caractérisé par sa capacité et par les pertes diélectriques dont il est le siège.

La capacité d'un condensateur plan est liée à la constante diélectrique relative ϵ_r du matériau céramique le constituant par la formule : $C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e}$ (Faraday) (Eq. II.5)

ϵ_0 : constante diélectrique absolue du vide avec $\epsilon_0 = 1/36\pi 10^9$ (F/m).

S : surface de métallisation.

e : épaisseur du condensateur.

Cette formule permet de remonter facilement à la permittivité diélectrique du matériau. Cependant lors de l'application d'une tension sinusoïdale, et sachant que le diélectrique du condensateur n'étant jamais parfait, c'est-à-dire qu'il présente une résistance de fuite R, donc le courant traversant le condensateur comporte un terme courant capacitif I_C correspondant à l'impédance $1/jC\omega$ et un terme courant résistif i_s d'impédance R (Figure II.11).

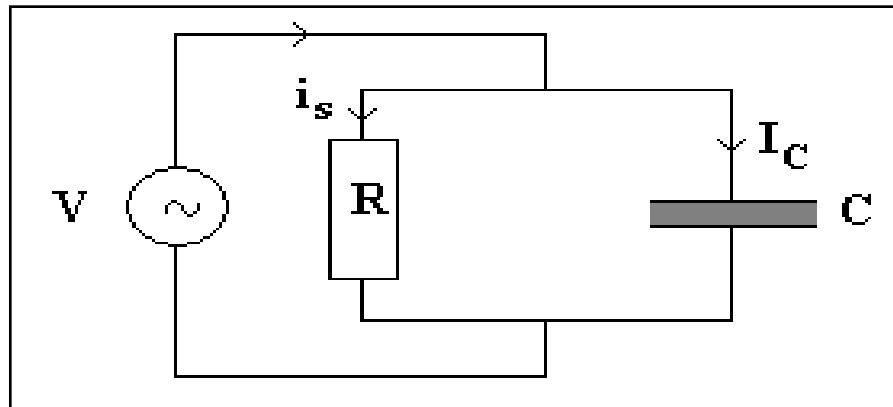


Figure II.11 : Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.

L'impédance du condensateur présentant une résistance de fuite est liée à sa capacité complexe C^* par la relation :

$$\frac{1}{Z} = j C^* \omega = j \epsilon_0 \epsilon^* \frac{S}{e} \omega = j C \omega + \frac{1}{R} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Où $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ est l'expression complexe de la permittivité.

On déduit donc $C = C_0 \epsilon'$ (Eq. II.7)

Et $\frac{1}{R} = \omega C_0 \epsilon''$ (Eq. II.8)

Avec $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$ (Eq. II.9)

La résistance du schéma équivalent au condensateur avec un diélectrique représente les pertes diélectriques dans ce dernier ; elle dépend de la fréquence appliquée. En réalité, une partie de cette conductance correspond à la conductance intrinsèque du matériau $1/r$, et l'autre partie $(C''\omega)$ est due aux phénomènes de dissipation dans le diélectrique, d'où son expression :

$$1/R = 1/r + C''\omega. \quad (C'' = C_0 \epsilon'') \quad (\text{Eq. II.10})$$

La tangente de l'angle de perte est définie par le rapport de l'intensité du courant dû aux pertes diélectriques à l'intensité circulant dans le condensateur.

$$\tan(\delta) = i_s / I_C = (\omega RC)^{-1} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{Eq. II.11})$$

Très souvent, il y a confusion entre la permittivité réelle ε' et la permittivité relative ε_r .

REFERENCES DU CHAPITRE II

1. E. Boucher, Thèse de doctorat en Acoustique, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p57, (2002).
2. S.Rey. Thèse doctorat. Institut National des sciences Appliquées de Lyon. p240, (1986).
3. S. REY, « Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie ». Thèse Matériaux Lyon : Institut National de Science Appliquées, p240, (1992).
4. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Bonston: Academic Press, p908, (1990).
5. R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 39 (4), p145 (1956).
6. R. W. Ford, "Drying" Institute of Ceramics, textbook Series, Maclaren and Sons, London (1964).
7. E. Matijevic, M. Bundnick and L. Meites, J. Colloid Interface Sci.61 (2), p302 (1977).
8. G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, J. Appl. Phys. 64, p 2717 (1988).
9. Fukusttima, K. Kidaira, T. Matsushita, J. Mater. Sci.19, p595 (1984).
10. D. P. Partlow, P. E. Yoldas, J. Non cryst, Solids, 46, 153 (1981).
11. J. Livage, J. Lemberle, Ann. Rev. Mater. Sci, 12, 103, (1982).
12. M. Abrabri, PhD Thesis, University of Montpellier II, France, (1992).
13. J. Livage, J. Lemerle, Ann. Rev. Mater. Sci.12, 103, (1982).
14. M. Henry, Les procédés Sol-gel, Doc. Int. Ecole de chimie du solide, Galerne (1983).
15. J. Zarzyckij, Non cryst. Sol. 48, 105, (1982).
16. P. Colomban, Ind. Ceram. Ver. 792 (3), p 186 (1985).
17. W.J.Dawson, "Hydrothermal synthesis of advanced ceramics powders", J. Am. Ceram. Soc. 6 (10), p 1673 (1988).
18. K. Bouayad, Thèse de doctorat, Unv. Sidi Mohamed Ben Abdallah, FSDM, Fès Maroc, p 81 (2005).
19. Bermache-Assollant Chimie-Physique du Frittage Forceram, Edition Hermès, Paris, p165-222 (1993).
20. Pierre. Abélard. Le frittage. Ecole National Supérieure de Céramique Industrielle (1999).
21. L. E. Depero,. L. P. Sangaletti, F. Armigiani. "Structural modelling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family". In Proceedings of the Symposiu

- of Material Research Society, Boston-USA, December 2-5 (1996).
22. Liese H.D., Applied Spectroscopy, 24, 14-78 (1989).
 23. Socrates G., Infrared Characteristic Group Frequencies. Table and Charts. John Wiley, New York (1980).
 24. W.H. Press et al. « Numerical recipes » Cambridge Univ. press Cambridge (1990).
 25. Dhamelincourt et Bisson, 1977; M.Pinet, et al. 1992; D.C Smith et F.Gendron, p 3 (1996).
 26. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, John Wiley, New York (1967).

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DIELECTRIQUES DE **Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O₃ (BFN)**

Résumé

Ce chapitre présente nos travaux réalisés sur la pérovskite complexe du Niobate de baryum et de fer [Ba (Fe_{0.5} Nb_{0.5}) O₃]. Dans ce chapitre, nous détaillons le procédé sol-gel que nous avons adopté pour la préparation de nos céramiques BFN, et nous présentons et interprétons les résultats obtenus des caractérisations par DRX, MEB, IR, et par mesures diélectriques. Les résultats obtenus sont analysés et comparés avec de nombreuses études de la littérature.

III.A- ELABORATION DES POUDRES BFN

Nous avons vu dans le chapitre II que plusieurs techniques ont été développées pour synthétiser les céramiques, telles que la réaction à l'état solide, la co-précipitation, la technique sol-gel, aussi bien que la méthode hydrothermale. Ces méthodes peuvent toutes être appliquées à la synthèse des céramiques de BFN. La voie sol-gel est parmi ces techniques de synthèse très utilisées dans l'élaboration de matériaux sous différentes formes (poudres, films, couches minces, fibres, ...) et de bonne qualité. Nous avons donc adopté cette technique pour la préparation des poudres de niobate de baryum et de fer $[\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3]$.

Nous rappelons ici que ce procédé, en plus de son aspect de fabrication très simple et à coût de mise en œuvre très modéré, permet un bon contrôle de la stœchiométrie tout en favorisant une cristallisation à plus basse température que celles des autres procédures.

III.A.1-La préparation des céramiques BFN par voie sol gel

Nous décrivons dans ce paragraphe le protocole de fabrication des échantillons BFN. Nous avons utilisé le chlorure de baryum $[\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, le chlorure de fer $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et le chlorure de niobium $[\text{NbCl}_5]$ comme précurseurs (Tableau III.1), et l'acide citrique anhydre (CA), l'éthanol et l'eau distillée comme solvants.

Précurseurs	Formule chimique	Pureté
Chlorure de baryum	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.9%
Chlorure de fer	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9%
Chlorure de niobium	NbCl_5	99.9%

Tableau III.1 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres BFN.

Les différentes étapes de préparation que nous avons utilisées sont schématisées dans l'organigramme de la figure III.1.

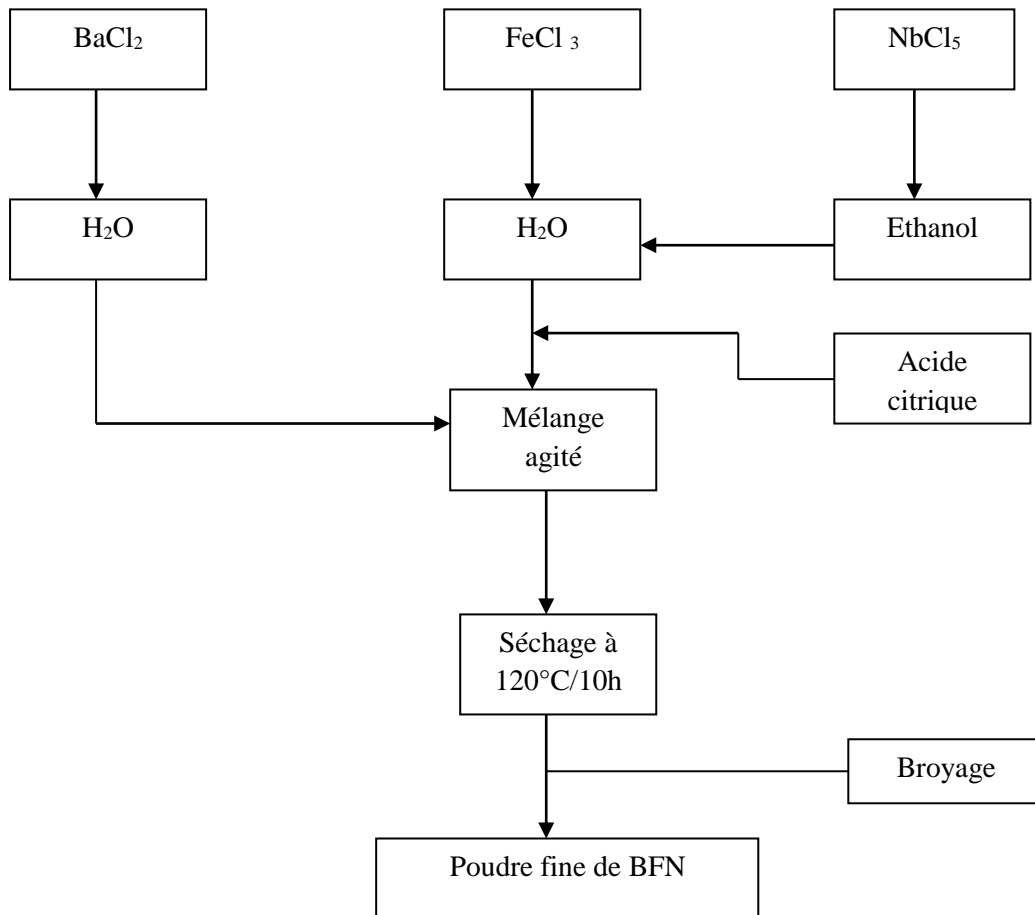


Figure III.1: Les étapes de synthèse des céramiques BFN par voie sol-gel.

La première étape consiste à préparer une solution du niobium ethoxide Nb (OC_2H_5)₅, une solution de chlorure de niobium et l'éthanol, puis l'ensemble est maintenu en agitation grâce à un agitateur pendant 30 minutes, permettant la dissolution complète de chlorure de niobium.

La deuxième étape consiste à peser les chlorures métalliques (FeCl_3 et BaCl_2) puis à les dissoudre séparément dans l'eau distillée pendant 10 minutes.

Le contenu du bécher de chlorure de fer est versé dans la solution (chlorure de niobium + éthanol). Le mélange est alors maintenu sous agitation pendant 15min, auquel on ajoute ensuite l'acide citrique permettant la stabilisation des solutions, et quand les précurseurs sont complètement dissous, la solution de chlorure de baryum est alors ajoutée. Le mélange est soumis à une agitation pendant 1h, puis séché dans l'étuve à 120°C pendant 10h.

III.A.2- Etape de calcination

La poudre fine de BFN, ainsi obtenue, est broyée dans un mortier pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité. Cette poudre est calcinée dans un four programmable à différentes températures (600°C, 700°C, 850°C et 900°C), pendant 8h, avec une montée de 5 °C / min.

Pour nos échantillons, nous avons utilisé une pression équivalente à 8 tonnes, avec l'alcool polyvinylique (APV), et nous avons réussi à avoir des pastilles très compactes sans défauts. Les pastilles obtenues ont, en moyenne, un diamètre de 12 mm et une épaisseur de 1.5 mm.

La température finale de cristallisation de la poudre BFN est de 900°C pendant 8h et a été adoptée en se basant sur les analyses, IR et DRX.

III.B- CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DIELECTRIQUES DE LA POUDRE (BFN)

Pour caractériser les céramiques de BFN que nous avons synthétisé, nous avons utilisé la plupart des méthodes présentées dans le chapitre II. Nous présentons ici leur mise en œuvre et les résultats pertinents obtenus.

III.B.1- Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR, des poudres (BFN) calcinées à différentes températures, ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type JSM5500 assisté par ordinateur de résolution 4 cm^{-1} et de pas 0.964233 cm^{-1} , dans un intervalle de longueur d'onde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

La figure III.2 montre les spectres IRTF des poudres BFN préparées à différentes températures. La bande intense et large détectée à environ 600 cm^{-1} est attribuée à l'absorption de liaisons d'oxyde de métal dans la structure de la pérovskite BFN. L'existence de certains H_2O et le groupe hydroxyle dans le système contribuent à la bande à $2900\text{ - }3600\text{ cm}^{-1}$, tandis que les pics à environ 1633 cm^{-1} sont dus à une vibration d'élongation asymétrique du groupe COO^- . Le spectre est également constitué d'autres bandes d'absorption de fractions organiques résiduelle. Ces concentrations indiquées par l'intensité des bandes d'absorption correspondantes qui diminue avec une augmentation de la température de calcination.

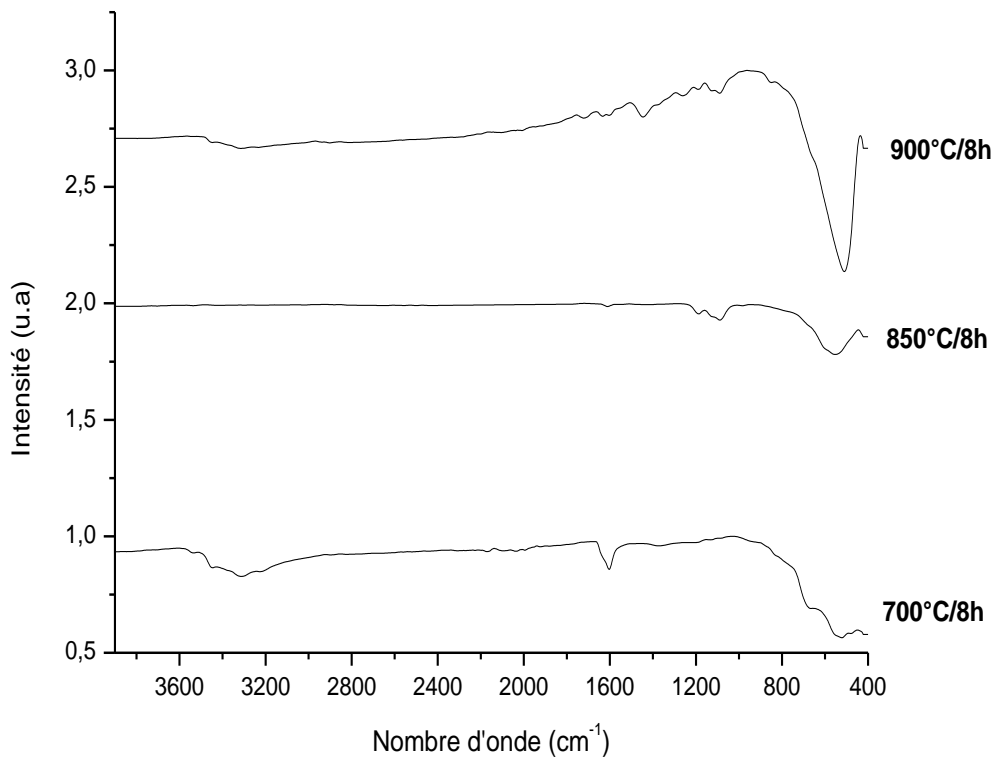


Figure III.2: Spectres IRTF des poudres BFN à diverses températures de calcination.

III.B.2- Analyse par diffraction de rayons X, (DRX)

Le diffractomètre utilisé pour ces mesures est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une anticathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° . La plage de mesure choisie était de $20\text{-}80^\circ$.

La figure III.3 présente les spectres des rayons X des poudres (BFN), calcinées à différentes températures : 600°C , 700°C , 850°C et 900°C pendant 8h. Les spectres des poudres calcinées à 600°C et à 700°C présentent des petits pics, ce qui montre le début de la formation de la phase cristalline. Le spectre de la poudre calcinée à 850°C présente les pics principaux de la phase pérovskite de (BFN). Le spectre de la poudre calcinée à 900°C , révèle que la phase est bien cristallisée dans la structure pérovskite et sans présence de phases secondaires, ce qui justifie l'adoption de cette dernière comme température de calcination de nos échantillons.

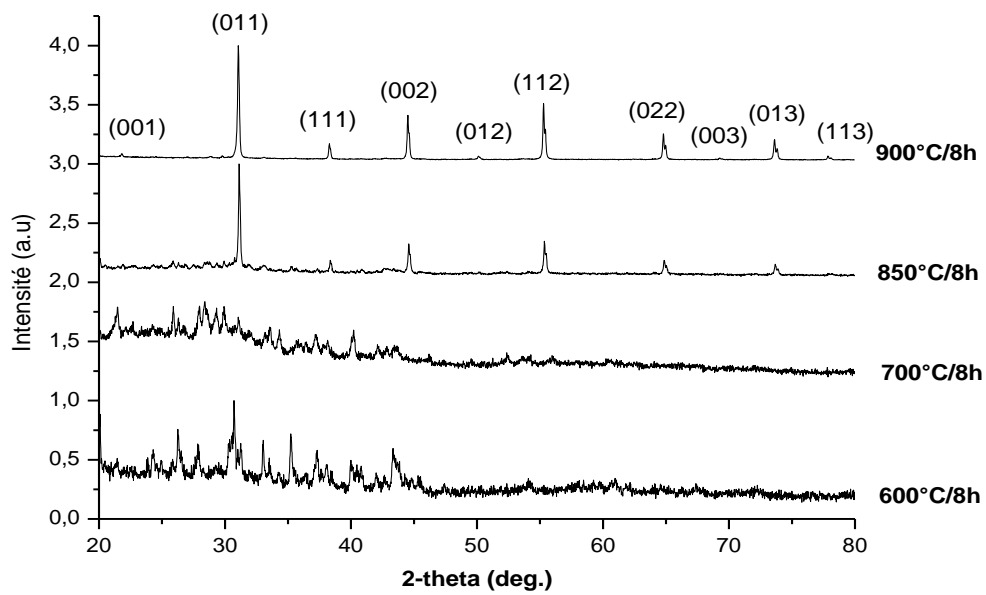


Figure III. 3 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre BFN calcinée à diverses températures pendant 8h.

La figure III.4 présente les diffractogrammes des rayons X obtenus sur les poudres (BFN) calcinées à 900°C pendant des temps différents (5h, 8h et 12h). Une cristallisation de (BFN) dans la structure pérovskite pure est observée lorsque la durée t_c de calcination est 8h. Le couple de paramètres (900°C, 8h) semble optimal pour obtenir une bonne texture.

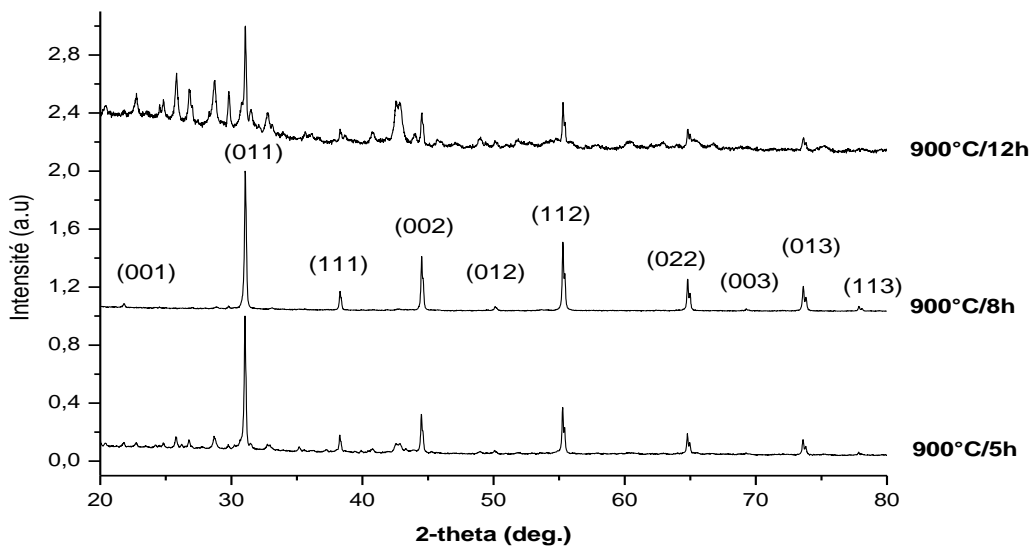


Figure III.4: Diffractogrammes RX des poudres BFN calcinées à 900°C pour différents temps.

Le spectre de la poudre pure du (BFN) présente les pics caractéristiques de la structure monoclinique, sans présence de phases secondaires, avec $\beta = 90.06^\circ$, $a = 4,070 \text{ \AA}$, $b = 4,062 \text{ \AA}$ et $c = 2.870 \text{ \AA}$. Ces paramètres sont légèrement différents de ceux rapportés par Saha et Sinha [1,2]. De plus, des études sur le même composé révèlent la cristallisation dans les structures pérovskite cubique ou monoclinique, mais avec la présence de phases résiduelles. Le tableau III.2 illustre ces résultats.

On peut donc conclure que la température de calcination de 900°C à 8h est suffisante pour la cristallisation complète du matériau (BFN). D'autre part, le tableau III.2 suivant montre la comparaison entre le présent travail et la littérature.

Méthode d'élaboration	Température de calcinations ($^\circ\text{C}$)	structure	Taille des grains (nm)	Référence
réaction à l'état solid	1200/4h	Cubique		[4]
réaction à l'état solid	1200 /10h	monoclinique		[7]
Method molten salt	900	Cubique	55	[6]
Co precipitation	850/14h	Monoclinique + phase secondaire		[3]
Sol-gel	850/5h	Monoclinique + phase secondaire	27	[5]
Sol-gel	900/8h	Monoclinique	9	Présent travail [8]

Tableau III.2: Comparaison du présent travail avec la littérature pour les céramique BFN.

La taille des cristallites a été déterminée en utilisant l'équation de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å), β est la largeur-à-mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction caractéristique et θ l'angle de diffraction (la valeur est calculée à partir de FWHM de la raie la plus intense à l'angle de diffraction). La valeur estimée pour notre échantillon calciné à 900°C pendant 8 h, est trois fois inférieure à celle rapportée par Chao-Yu Chung et al. [5].

III.B.3- Microscopie électronique à balayage

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 réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEI équipé d'une sonde EDAX pour la microanalyse de surface avec une résolution 3.5 nm et un grossissement optique de 20 à 10^6 fois associé à un grossissement numérique.

Nous avons utilisé cette technique pour étudier la microstructure des pastilles de BFN frittées à 1100°C pendant quatre heures (8h). Dans les paragraphes précédents, nous avons détaillé la méthode de préparation des pastilles, ainsi que l'étape du frittage de nos céramiques.

La figure III.5 présente la morphologie et la taille des grains des céramiques BFN pressées à froid, compactées plus l'alcool polyvinylique (+APV) et frittées à 1100°C (8h) pour différents agrandissements (a=2000, b=8000, c=10000, d=20000). La microstructure montre que le matériau BFN est constitué de particules fines ayant une taille moyenne d'environ, 770 nm, et que ces grains sont homogènes et de forme assez régulière.

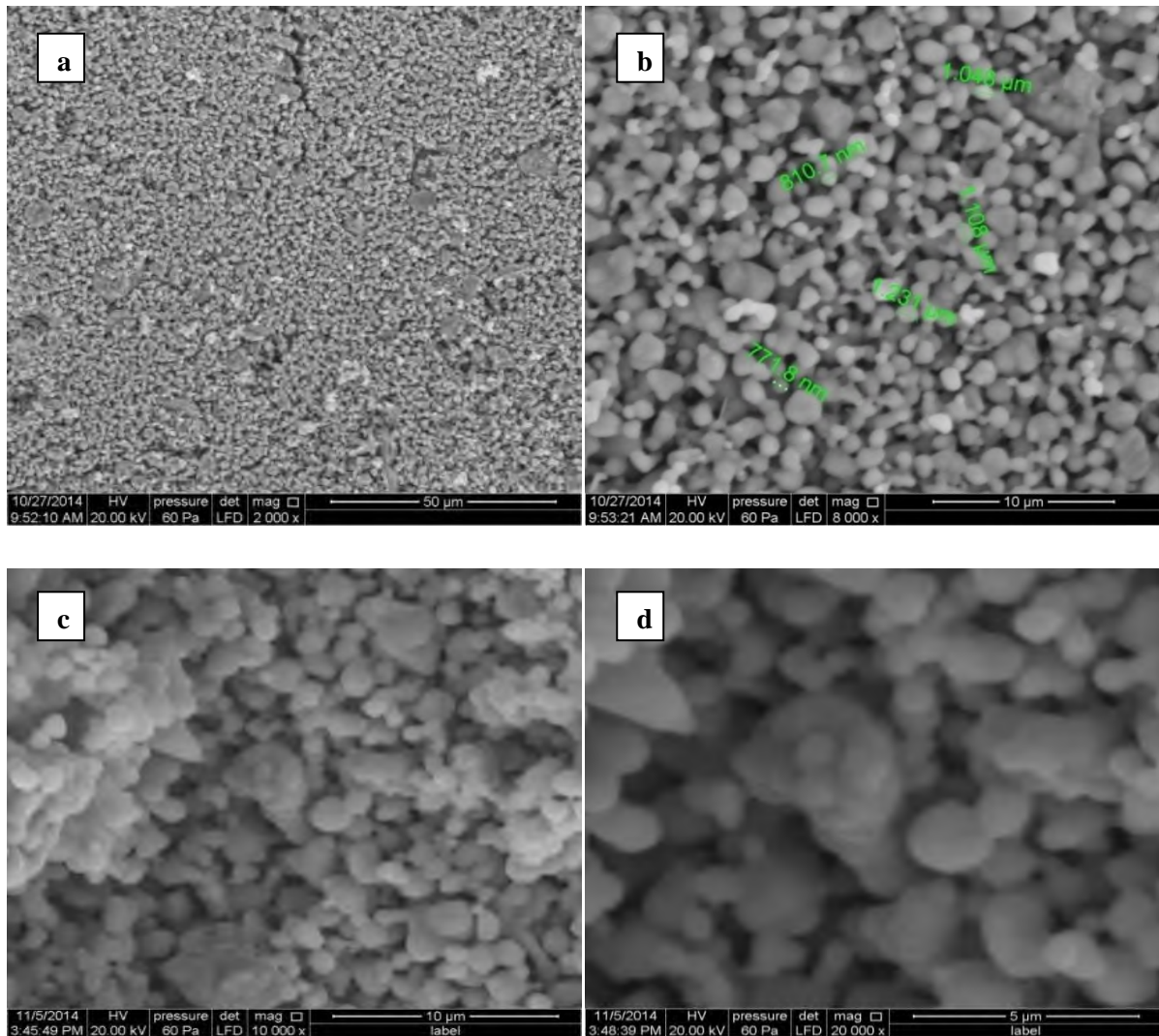


Figure III.5: Images MEB des pastilles BFN frittées à 1100 °C /8h.

III.C- Les caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de BFN de diamètre 12mm et d'environ 1.5mm d'épaisseur, frittées à 1100°C pendant 8 heures. Ces pastilles sont polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une fine couche conductrice de laque d'argent pour former un condensateur plan, puis séchées dans une étuve à 50°C. La capacité, donc la constante diélectrique (ϵ_r) et les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) correspondantes du condensateur ainsi formé, ont été mesurées au laboratoire (LSSC) FST Fés, à l'aide d'un impédance mètre HP 4284A opérant dans le domaine des fréquences allant de 20Hz à 2MHz et sous faible niveau d'excitation (1V). La céramique est insérée dans un four à mouffles programmable à température contrôlée, de régulation thermique Eurotherm. L'ensemble (impédance mètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur.

Nous avons réalisé deux études, une concernant l'évolution de la constante diélectrique ϵ_r , en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure [ambiante, 100°C, 150°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C et 280°C], et l'autre a concerné l'évolution thermique de ϵ_r pour un large domaine de fréquences [10kHz-2MHz]; il s'agit surtout d'étudier:

- L'évolution de la permittivité diélectrique et des pertes correspondantes, du matériau BFN, en fonction de la fréquence et de la température ;
- La variation de ϵ'' en fonction de ϵ' du matériau BFN ;
- La variation de Z'' en fonction de Z' du matériau BFN ;
- La variation de $\ln(Z'')$ et $\ln(Z')$ en fonction $\ln(f)$ du matériau BFN ;
- L'étude des propriétés piézoélectriques du matériau BFN ;

III.C.1- La permittivité diélectrique, ϵ_r , du matériau BFN en fonction de la fréquence

Les figures III.6 (a, b) montrent la variation de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ_r , en fonction de la fréquence, à température ambiante du matériau BFN.

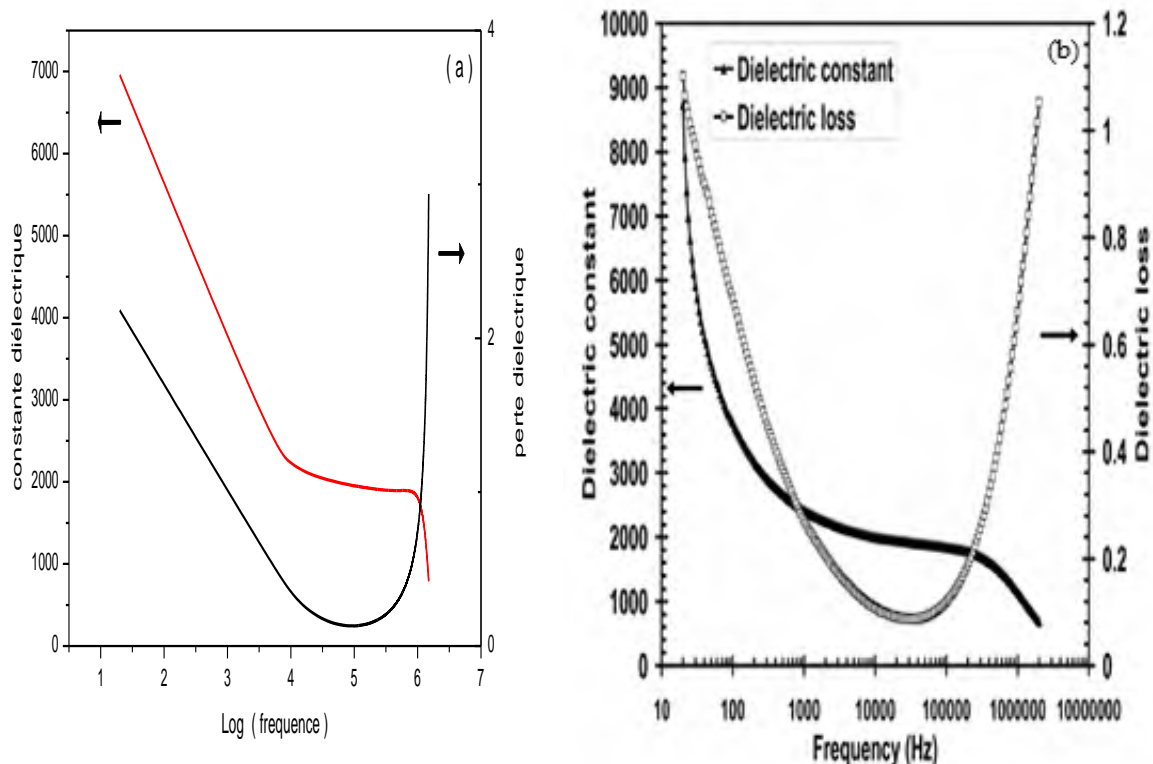


Figure III.6 (a) : Evolution de la constante diélectrique à température ambiante des céramiques BFN, (b) mêmes céramiques BFN préparées par la méthode co-précipitation [3].

La valeur maximale de la constante diélectrique à 20 Hz est d'environ 7000, et cette valeur diminue de manière significative quand la fréquence augmente et atteint environ la valeur de 2500 à 10 kHz. Ce comportement est dû au fait que les dipôles sont capables de suivre le champ appliqué à basse fréquence, mais que cette tendance devient de plus en plus difficile à mesurer que la fréquence augmente. Nous remarquons que les valeurs des pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont dans la gamme de 0,1 à 3. Notons aussi que les valeurs de la réponse diélectrique et des pertes diélectriques de nos échantillons sont comparables à celles rapportées pour les mêmes céramiques BFN préparées par la méthode co-précipitation [3] (Figure III.6 (b)).

L'étude de la variation de la permittivité en fonction de la fréquence, et pour différentes températures de mesures est illustrée sur la figure III.7; on y observe l'existence d'une anomalie révélée à haute fréquence attribuable à l'apparition d'un phénomène de résonance; à notre connaissance, l'existence d'une telle anomalie n'a pas été rapportée dans la littérature. Le tableau III.3 suivant présente les valeurs du maximum de la permittivité et des températures correspondantes enregistrées pour l'anomalie.

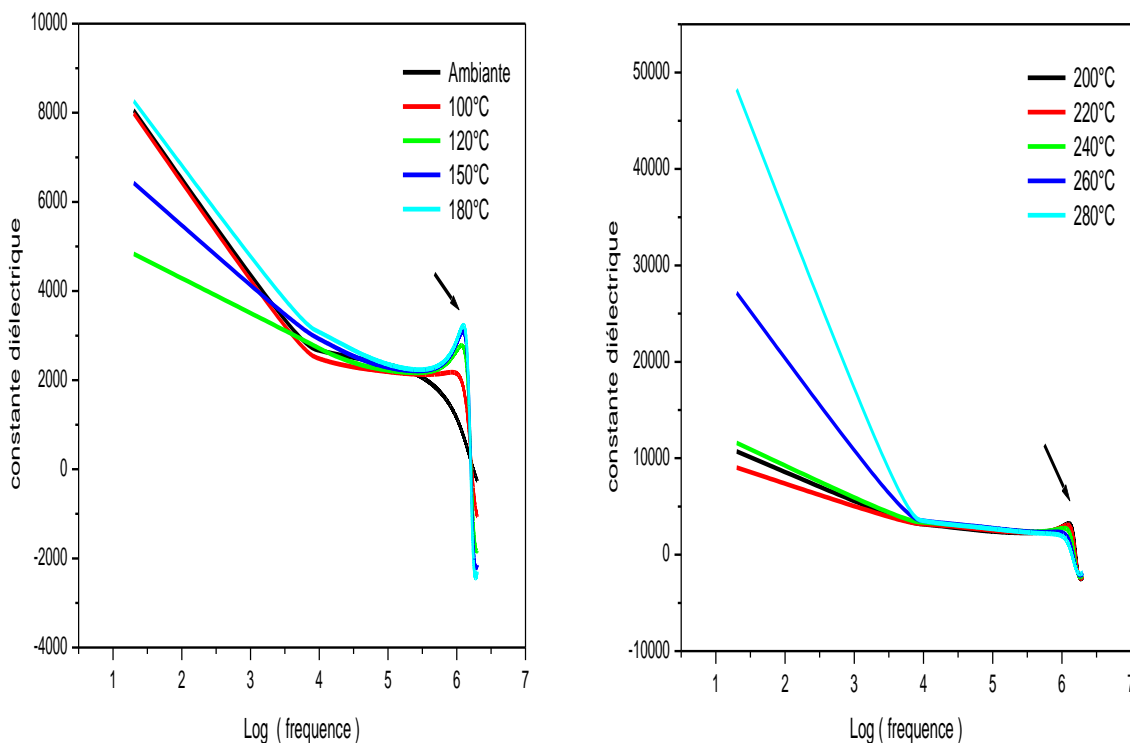


Figure III.7: Evolution du constante diélectrique de BFN en fonction de la fréquence pour différentes températures.

Position du pic de résonance (Hz)	Température correspondante (°C)	Valeurs des permittivités (ϵ_r)
5,881	Ambiante	1904
6,011	100	2103
6,061	120	2632
6,077	150	2924
6,093	180	3211
6,093	200	3195
6,093	220	3116
6,044	240	2713
6,028	260	2316
6,011	280	2024

Tableau III.3: Valeurs du maximum de la permittivité et de leurs températures correspondantes enregistrées pour l'anomalie observée à haute fréquence.

III.C.2- La permittivité diélectrique (ϵ_r) du matériau BFN en fonction de la température

Afin de compléter l'étude diélectrique du matériau BFN dans la gamme de fréquence [20kHz-2MHz], le comportement en température de ces céramiques à été étudié. Sur la figure III.8, nous avons reporté les courbes montrant l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température pour différentes fréquence de BFN frittées à 1100°C durant 8h.

La dépendance en température de la permittivité diélectrique (ϵ_r), à des fréquences différentes est représentée sur la figure III.8.

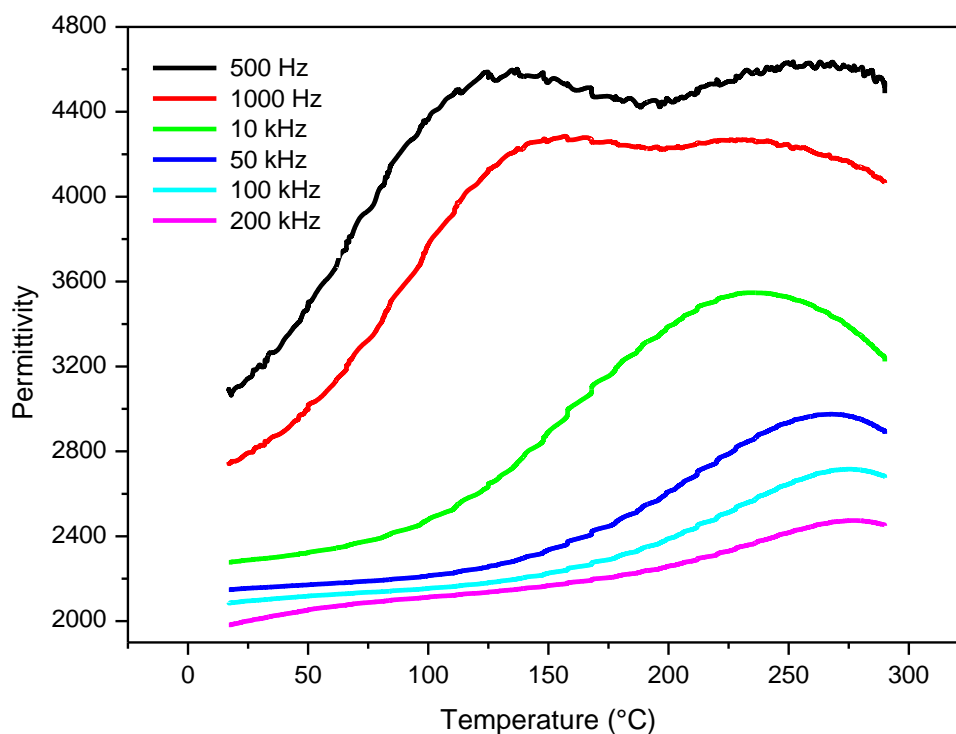


Figure III.8: Evolution de la constante diélectrique de BFN en fonction de la température pour différentes fréquences.

On a observé pour des valeurs de la fréquence <10 kHz, et pour des températures inférieures ou égales à 300°C , la présence de deux pics identifier, et, pour des fréquences plus élevées, la constante diélectrique (ϵ_r) présente un maximum à une température T_m , correspondant à la transition ferroélectrique à paraélectrique avec un fort caractère diffus; ce maximum se déplace vers des températures plus élevées avec l'augmentation de la fréquence qui indique un processus de relaxation. Ganguly et al. [4] ont observé la présence de deux pics dans le comportement thermique du ϵ_r dans la gamme de fréquence étudiée (de 10 kHz à 2 MHz). Saha et Sinha [1] ont observé un pic dans la variation thermique de la permittivité, pour des températures inférieures à 200°C , situé à environ 172°C (pour la fréquence 538 Hz). Nos résultats montrent un maximum de ϵ_r à 132°C , pour la fréquence 500 Hz (tableau III.4). L'existence de plus d'une température de transition à partir de la phase ferro-à-paraélectrique peut provenir du désordre introduit dans une pérovskite complexe (B'B'') O_3 par la présence de deux types de cations, B' et B'', de rayons ioniques différents, à savoir Fe^{3+} ($0,645\text{\AA}$) et Nb^{5+} ($0,69\text{\AA}$) dans le cas de pérovskites Ba (Fe Nb) O_3 . Ce 'désordre', qui ne conduit pas à

une distorsion de la structure, peut donner lieu à des fluctuations de composition accompagnées de différentes températures de Curie (locales) [7].

Fréquences (kHz)	T_m (°C)	$(\epsilon)_{\max}$
0,5	132	4590 (1 ^{ère} peak)
1	164	4281 (1 ^{ère} peak)
10	238	3553
50	265	2984
100	272	2725
200	276	2486

Tableau III.4: Valeurs du maximum de la permittivité et les températures correspondantes, pour des fréquences différentes.

III.C.3- Pertes diélectriques

III.C.3.1- Les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) du matériau (BFN) en fonction de la fréquence

Ce facteur ($\text{tg}\delta$) qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure III.9 présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour le matériau BFN aux différentes températures de mesure. Nous remarquons que l'évolution en fréquence de ($\text{tg}\delta$) garde la même allure quand on fait varier la température de mesure.

Pour les basses fréquences ($f < 1\text{MHz}$) et à une température donnée, nous remarquons que les pertes diélectriques sont constantes et presque négligeables, puis elles augmentent rapidement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis elles diminuent rapidement et deviennent pratiquement constantes. L'augmentation des pertes diélectrique peut être due à un effet de relaxation ou à un phénomène de diffusion.

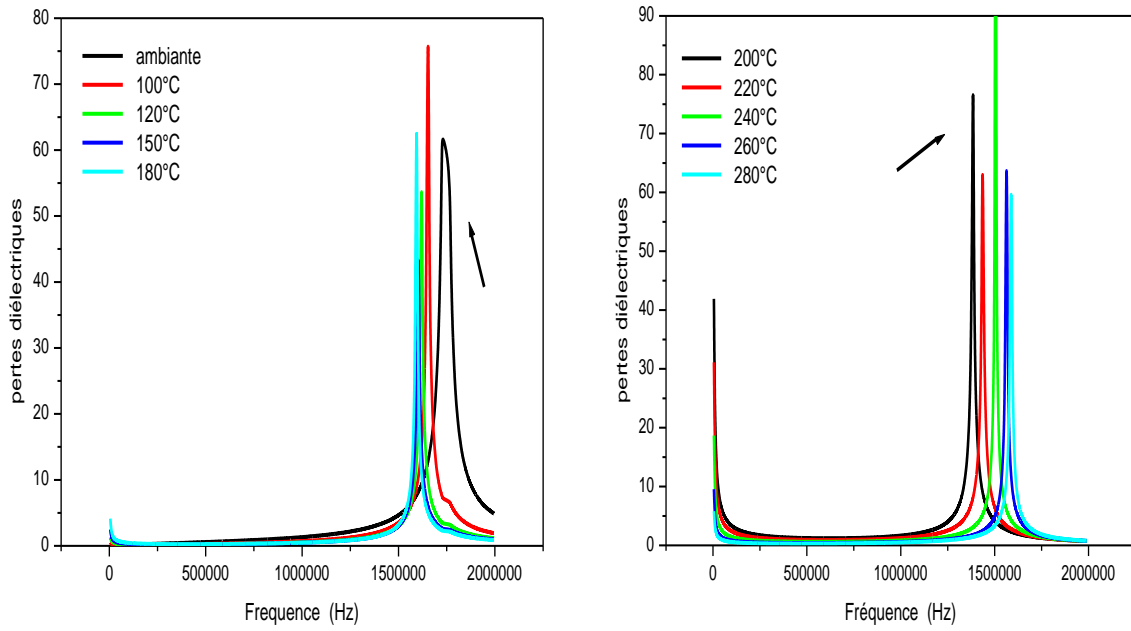


Figure III.9 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour la céramique BFN frittée à 1100 °C durant 8h.

III.C.3.2- Les pertes diélectriques du matériau BFN en fonction de la température

La variation du facteur de dissipation du matériau BFN en fonction de la température aux différentes fréquences est illustrée sur les courbes de la figure III.10.

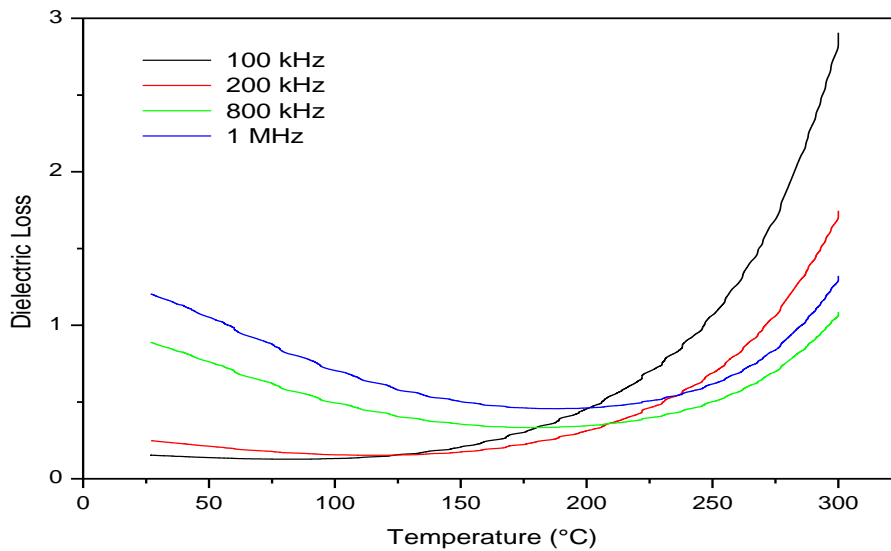


Figure III.10: Evolution de la perte diélectrique de BFN en fonction de la température pour différentes fréquences.

L'évolution des pertes diélectriques ($\tan\delta$) de la céramique BFN ont été mesurées en fonction de la température jusqu'à 300°C, pour différentes fréquences, de 100 kHz à 1 MHz, comme indiqué sur la Figure III.10. Les valeurs des pertes diélectriques ($\tan\delta$) de la céramique BFN à température ambiante sont dans la gamme de 0,1 à 1,2. Et quand la température augmente, les pertes diélectriques augmentent, ce qui reflète le caractère de conduction de l'échantillon (la phase para-électrique).

III.C.4-Types de comportements ferroélectriques

a. Transition diffuse et loi d'Uchino

Entre les ferroélectriques classiques et relaxeurs, il existe une autre famille qui manifeste un maximum très diffus de la constante diélectrique, insensible à la variation de la fréquence. La variation thermique de la constante diélectrique, dans la région paraélectrique ($T > T_m$), pour ces matériaux, est gouvernée par la loi d'Uchino modifiée (sans dimension) [9] :

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{r_{\max}}} \left[1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^\gamma} \right] \quad (\text{Eq. III.2})$$

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.

b. Application aux matériaux BFN

Nous avons vu que le matériau BFN montre 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 III.11 illustre le comportement ferroélectrique des composés BFN suivant la loi d'Uchino modifiée, sous forme d'une droite d'équation ci-dessous. :

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon_r} - 1 \right) * 2 \right] = \gamma \text{Ln}[T - T_m] - \gamma \text{Ln}(\delta) \quad (\text{Eq. III.3})$$

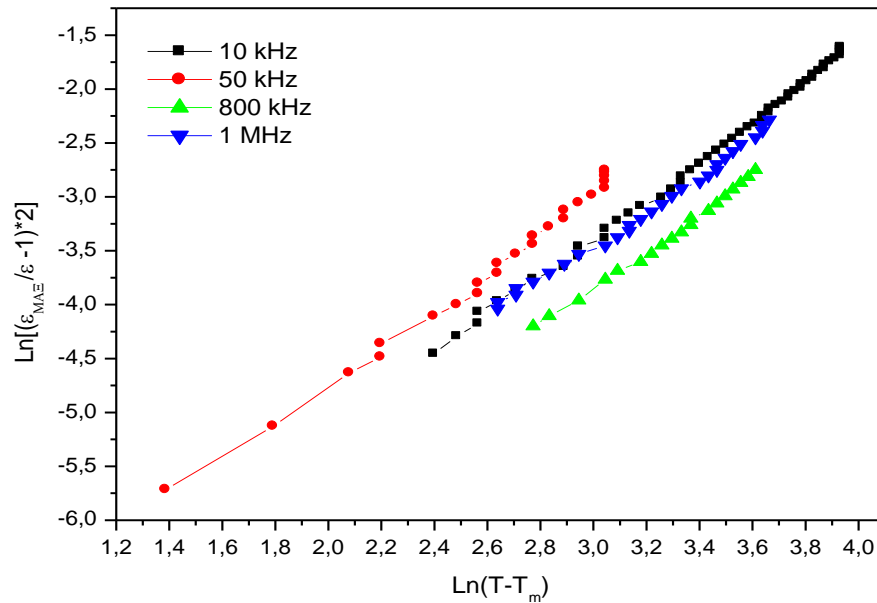
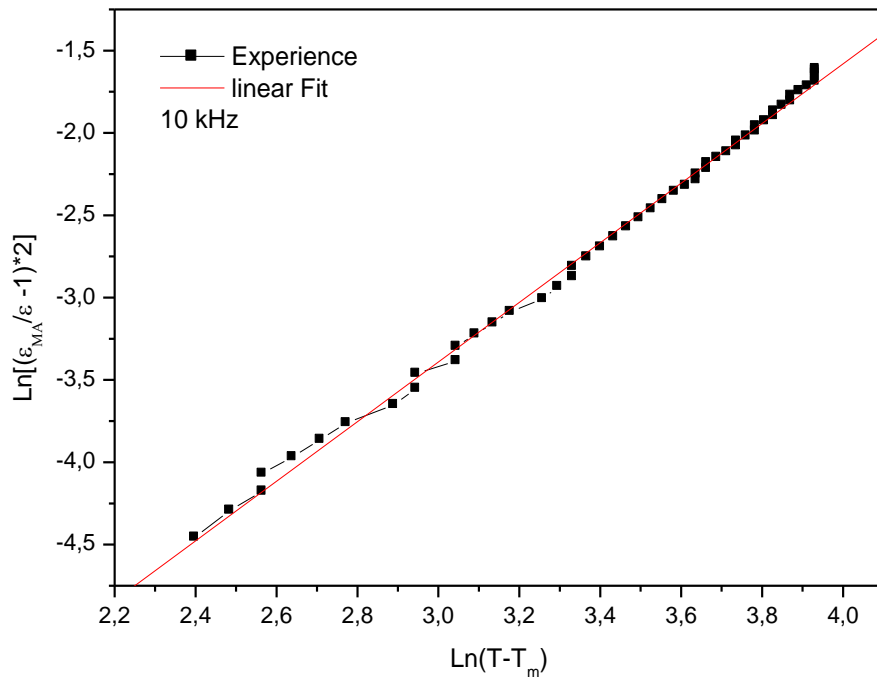


Figure III.11: Modélisation du comportement paraélectrique des composés BFN.

Pour notre étude, nous avons choisi la loi de puissance modifiée, cette loi a été montrée adéquate pour décrire le comportement thermique de la majorité des transitions diffuses, indépendamment de leur caractère relaxeur ou non. Les figures III.11 présentent la description des résultats obtenus sur les échantillons BFN. 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 la détermination du coefficient γ qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi standard de Curie-Weiss (Si $\gamma = 1$ on se ramène à la loi standard de Curie-Weiss). Les valeurs trouvées de γ et de δ sont groupées dans le tableau III.5.

Fréquences (kHz)	Les valeurs de γ	Les valeurs de δ
10	1,81	13,24
50	1,79	12,66
800	1,72	14,23
1000	1,62	13,94

Tableau III.5: Les valeurs de γ et de δ à différentes fréquences.

III.C.5- Evolution de la conductivité du matériau (BFN) en fonction de la température

Pour étudier le mécanisme de transport dans BFN, nous avons tracé l'évolution de la conductivité en fonction de la température sous différentes fréquences. La conductivité a été calculée à partir des mesures effectuées selon la relation ci-dessous:

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tan(\delta) \quad (\text{Eq. III.4})$$

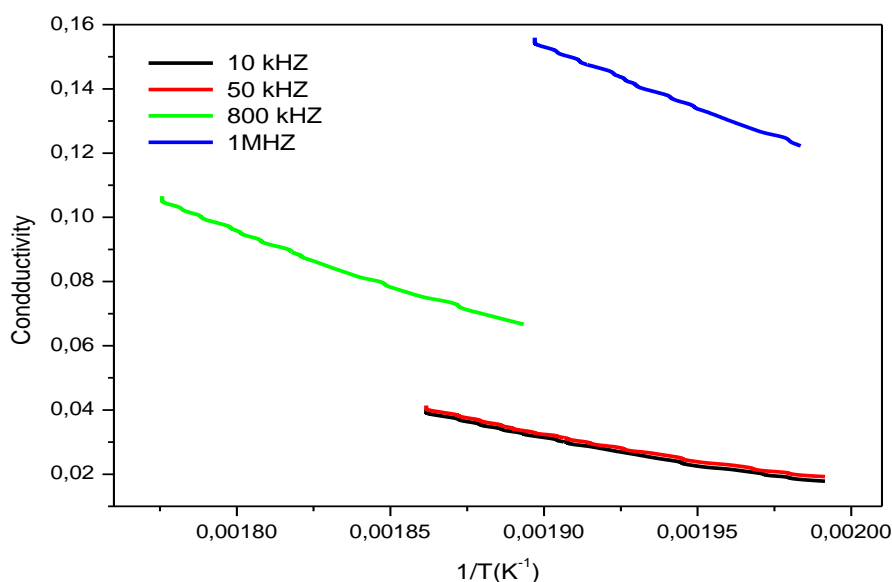


Figure III.12: Evolution de la conductivité de BFN calculée en fonction de l'inverse de la température.

L'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure III.12. Avec l'élévation de la température, on observe une augmentation systématique de la conductivité comme indiqué par (Eitssayeam et al.) [10], ce comportement explique le fait que la concentration en ions Fe^{2+} dans les céramiques BFN est très sensible à la température. A haute température, les mouvements de translation à longue distance des ions contribuent à la conductivité. Ce type de comportement peut être expliqué sur la base du modèle du saut de relaxation (temps relativement long) qui considère la conduction, sous l'effet de la température (donnant naissance à des défauts ou sites vacants) comme étant due aux sauts des ions entre sites vacants voisins.

Les valeurs du maximum de la conductivité et les températures correspondantes pour des fréquences (800 kHz et 1MHz) sont regroupées dans le tableau III.6 ci-dessous.

Fréquences (kHz)	1/T (K ⁻¹)	σ
800	0,0031	0,0524
1000	0,0031	0,0811

Tableau III.6: Valeurs du maximum de la conductivité et des températures correspondantes pour différentes fréquences.

Lorsque la température augmente, et ce au dessous de T_m , la conductivité suit la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (\text{Eq. III.5})$$

Avec E_a l'énergie d'activation, T la température absolue en Kelvin et k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$).

Les courbes de la figure III.13 représentant $\text{Ln}(\sigma) = f(1/T)$ étant des droites, les énergies d'activation thermique peuvent être calculées facilement à différentes fréquences.

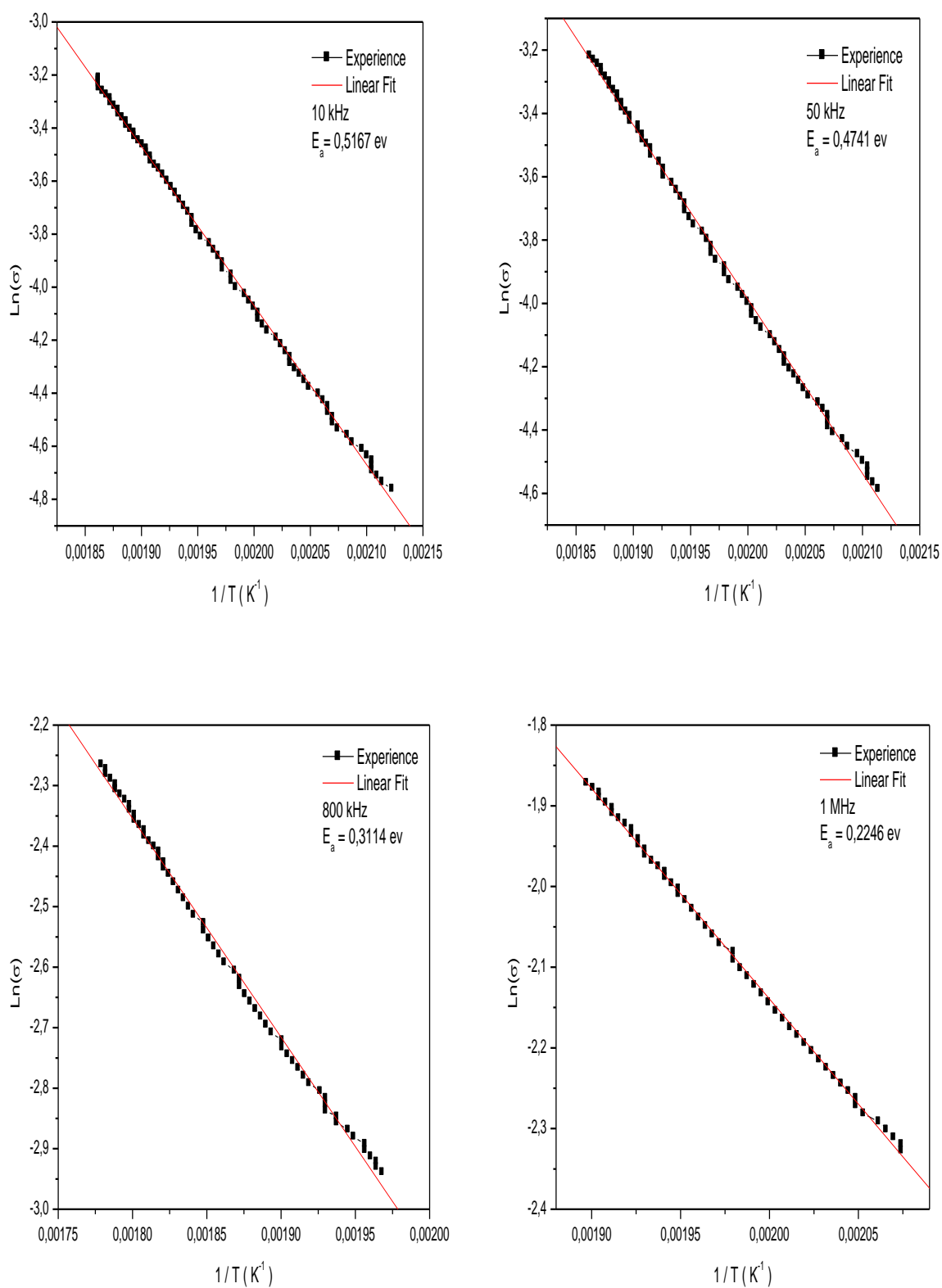


Figure III.13: Loi d'Arrhenius appliquée sur l'échantillon BFN pour différentes fréquences.

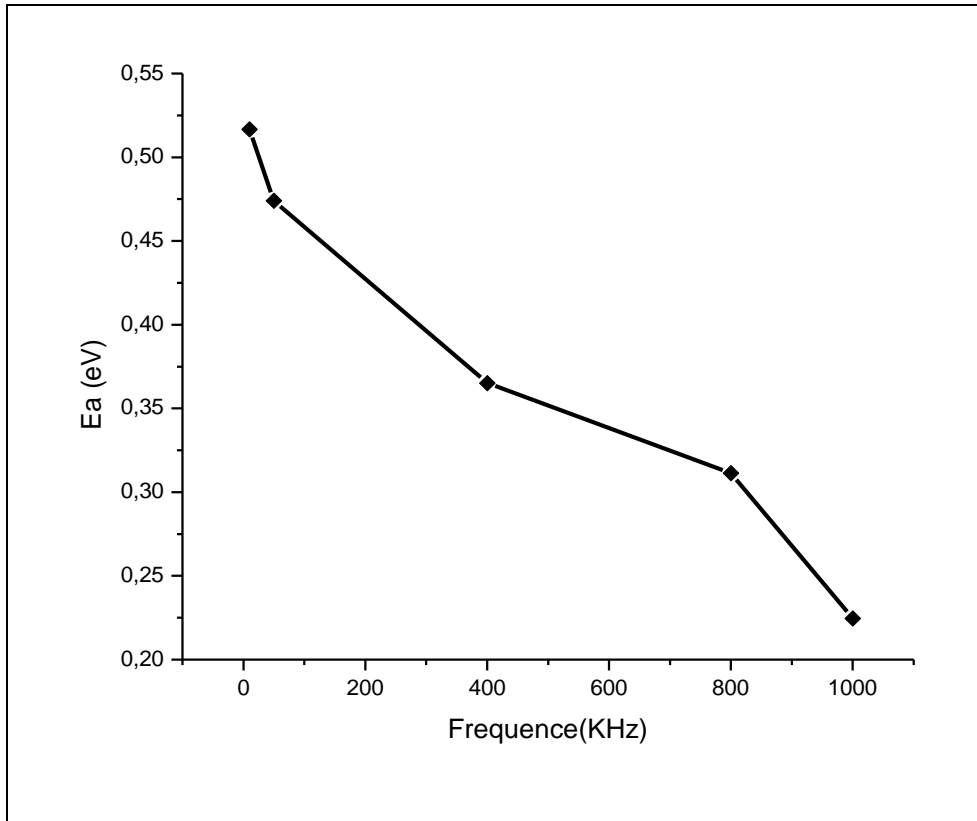


Figure III.14: Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence.

La figure III.14 montre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence. On y observe une diminution de ce paramètre en fonction de la fréquence. Les valeurs de cette énergie sont plus élevées que celles déduites par (Saha et Sinha) [1] à partir de la relation de Fulcher (0,004 eV, un facteur pré-exponentiel de $8,2 \times 10^3$ Hz). Notons que l'énergie d'activation, calculée pour la structure pérovskite, considérée à partir de la conduction inhérente aux lacunes d'oxygène est d'environ 1 eV.

III.C.6- Variation de ϵ'' en fonction ϵ'

La figure III.15 montre les courbes de $\epsilon''(\epsilon')$, du matériau BFN, pour des températures données (100°C, 150°C et 180°C). Tous les diagrammes Cole-Cole obtenus sont de la forme de parcelles d'hémicycles non centrés sur l'axe des abscisses, montre que la relaxation n'est pas de type Debye, ce qui est en faveur de l'existence d'une distribution des temps de relaxation.

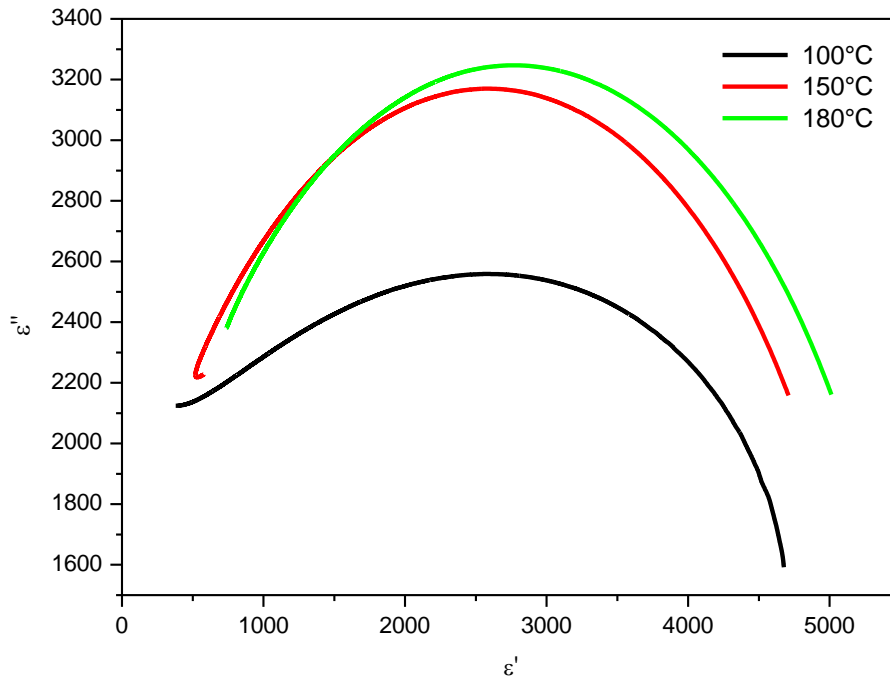


Figure III.15 : Diagrammes Cole-Cole du matériau BFN.

III.D- Etude des propriétés piézoélectriques de BFN

Les coefficients piézoélectriques ont été déterminés à partir des valeurs des fréquences de résonance et d'anti résonance obtenues pour chaque température de mesure. Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules ci-dessous [11, 12].

✚ Facteur de couplage électromécanique planaire K_p

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E^2}) * f_a^2 - f_r^2}{2(1 + \alpha^E) f_a^2} = \frac{2.51 * f_a^2 - f_r^2}{2 f_a^2} \quad (\text{Eq. IIV.6})$$

✚ Module de Young E

$$E = \left[\frac{\pi \Phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E^2}) * d(N/m^2) \quad (\text{Eq. III.7})$$

✚ La constante piézoélectrique de charge d

$$d_{33} = K_p \sqrt{\frac{(1 - \alpha^E) \epsilon_r \epsilon_0}{2E}} \quad (C/N) \text{ à } 25^\circ C \quad (\text{Eq. III.8})$$

✚ La constante de tension g

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} (mV/N) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{Eq. III.9})$$

Le calcul de la constante de la charge piézoélectrique aux températures élevées se fera à l'aide de la relation suivante:

$$d^B = d^A \frac{K_p^B f_r^A}{K_p^A f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad (\text{Eq. III.10})$$

Et

$$g^B = \frac{d^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B} \quad (\text{Eq. III.11})$$

Avec:

A: pour la température ambiante.

B: pour la température évaluée.

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

α^E : Le coefficient de poisson (0.31 pour les céramiques).

η : La racine de l'équation de Bessel ($\eta=2.05$).

d: Densité (kg/m^3).

ϵ_0 : La permittivité de vide= $8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

ϵ_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance.

f_a : Fréquence d'antirésonance.

III.D.1- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{33}

La figure III.16 donne l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{33} en fonction de la température pour la composition de BFN frittée à 1100°C pendant 8 heures. On remarque que ce coefficient décroît au fur et à mesure que la température augmente. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.

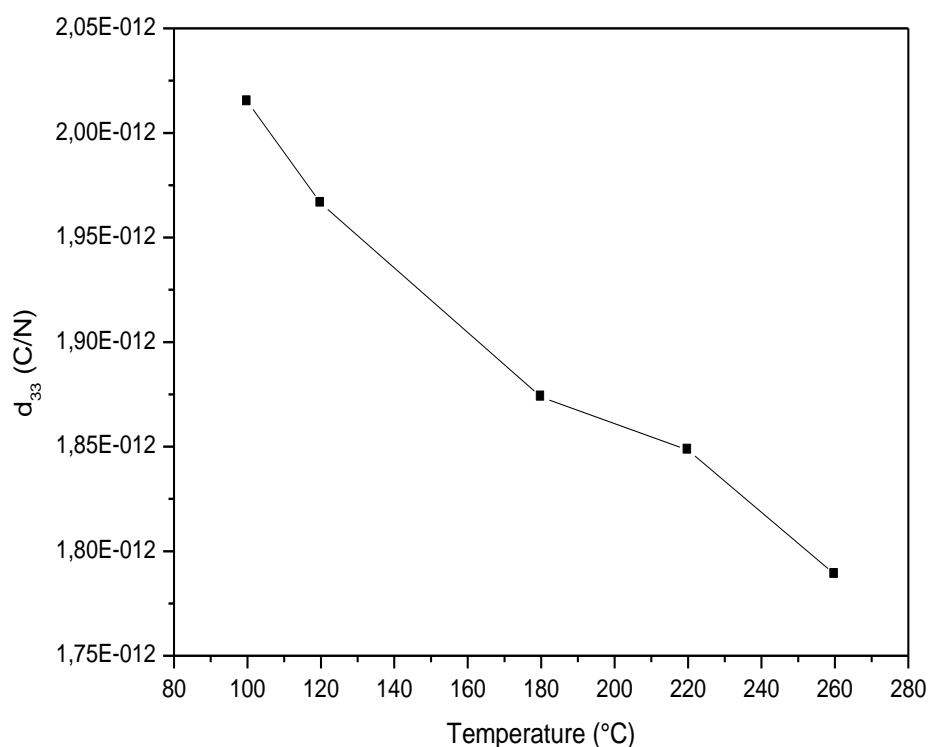


Figure III.16: Variation du coefficient de charge d_{33} en fonction de la température pour le matériau BFN.

III.D.2- Le coefficient piézoélectrique de tension g_{33}

L'étude de l'évolution du coefficient de tension g_{33} en fonction de la température de matériau BFN fritté à 1100°C pendant 8h, est représentée sur la figure III.17. On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente. De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement à l'évolution de la température, ce qui a pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.

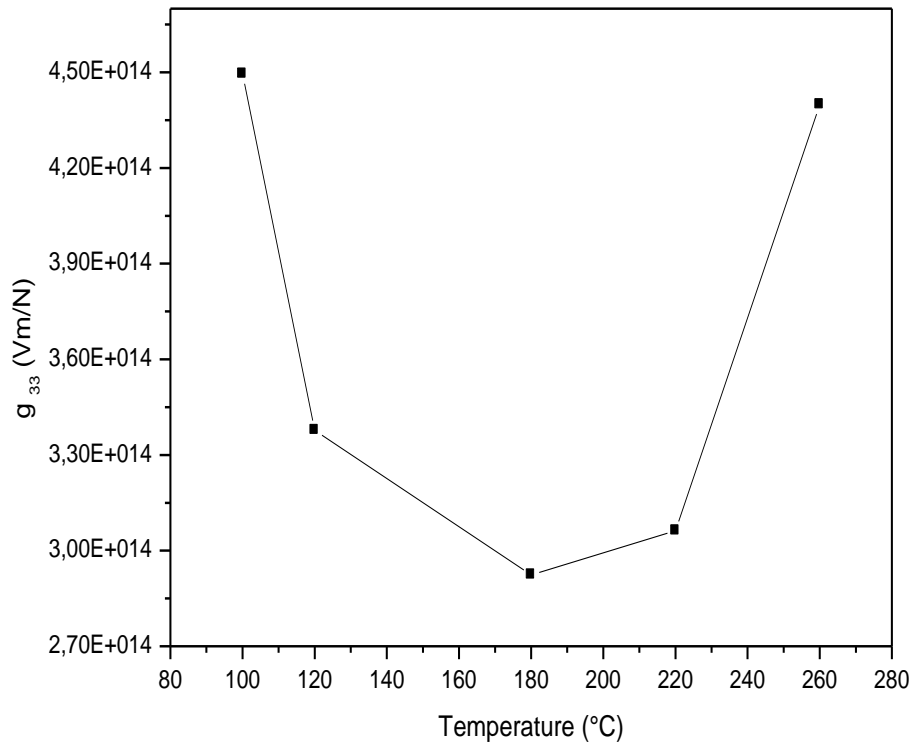


Figure III.17: Variation du coefficient de tension g_{33} en fonction de la température pour le matériau BFN.

Températures(°C)	ε'_r	f_a	f_r	k_p	d_{33} (10^{-12} C/N)	g_{33} (10^{14} Vm/N)
100	2103	1947912	1193847	0,92	2,0149	4,4950
120	2799	1926810	1213793	0,87	1,9664	3,3772
180	3260	1882637	1289371	0,82	1,8948	2,9238
220	3087	1853509	1270435	0,81	1,8483	3,0622
260	2316	1791314	1151599	0,85	1,7889	4,3988

Tableau III.7: La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance et planar coefficient de couplage piézo-électrique de la céramique frittée à BFN 1100°C pendant 8 h.

III.E- Etude de l'impédance

L'impédance électrique $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter soit en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase ϕ , soit en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') avec:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (\text{Eq. III.12})$$

Où $Z' = |Z| \cos \phi$ (Eq. III.13) et $Z'' = |Z| \sin \phi$ (Eq. III.14) (figure III.18).

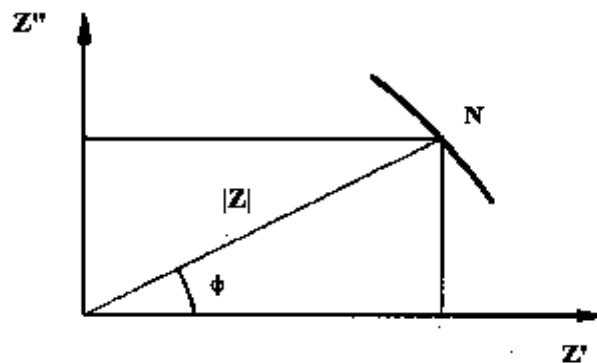


Figure III.18 : Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance.

Si la fréquence (ω) varie, l'extrémité N du vecteur impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.

La permittivité n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif. D'autres grandeurs dérivées peuvent être utilisées comme:

❖ L'admittance, $Y(\omega)$:

$$Y(\omega) = 1 / Z(\omega) \quad (\text{Eq. III.16})$$

❖ Le modulo, $M(\omega)$:

$$M(\omega) = i\omega C_0 Z(\omega) = i\omega C_0 / Y(\omega) \quad (\text{Eq. III.17})$$

Où C_0 est la capacité de la cellule vide

À partir de ces relations on trouve la partie réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance.

$$Z' = \varepsilon'' / 2\pi f \varepsilon_0 * (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) \quad (\text{Eq. III.18}) \quad \text{et} \quad Z'' = \varepsilon' / 2\pi f \varepsilon_0 * (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2) \quad (\text{Eq. III.19})$$

Les résultats obtenus de l'impédance complexe peuvent être représentés de différentes façons : diagramme d'Argand ($Z'' = f(Z')$), Z'' et Z' en fonction de la fréquence.

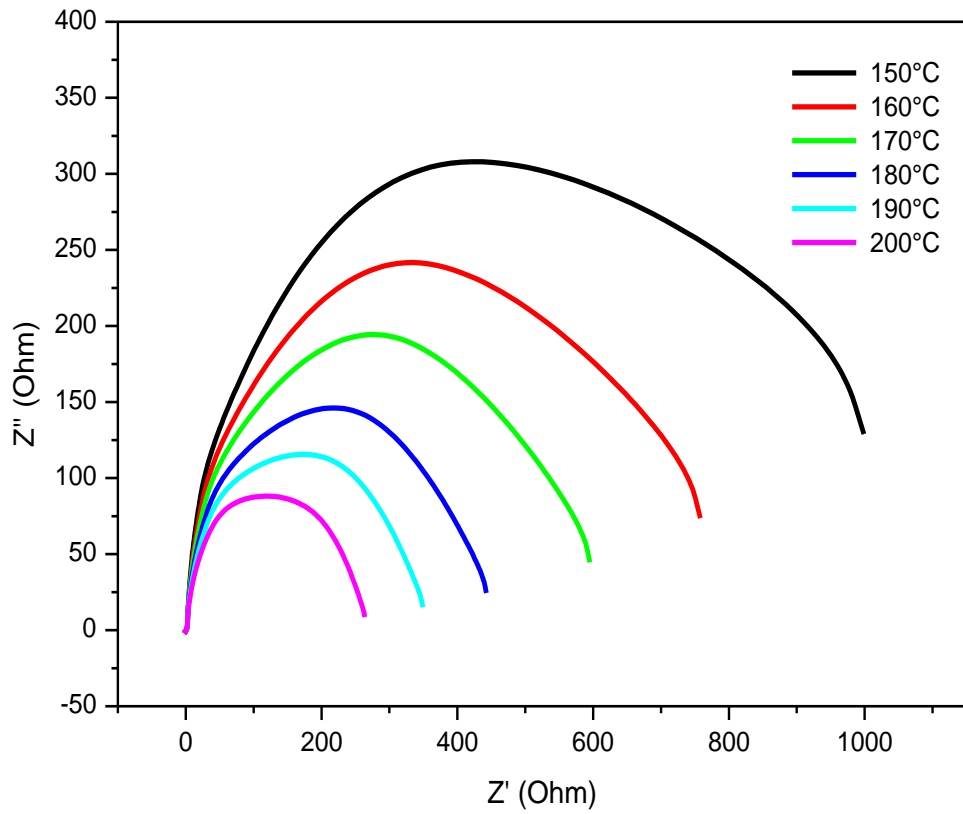


Figure III.19: Diagramme d'Argand pour les compositions BFN à différentes températures.

Les diagrammes d'impédance complexe ($Z'' = f(Z')$) relatifs aux matériaux BFN obtenus à différentes températures de mesure sont présentés dans la figure III.19. La fréquence angulaire ω augmente d'une manière contraire au sens des aiguilles d'une montre sur l'axe Z' . Deux arcs semi-circulaires sont observés dans la gamme de température 150-200°C; ces arcs devenant de plus en plus petits avec l'augmentation de la température (diminution de leur rayon de courbure) suite à l'augmentation de la conduction [13].

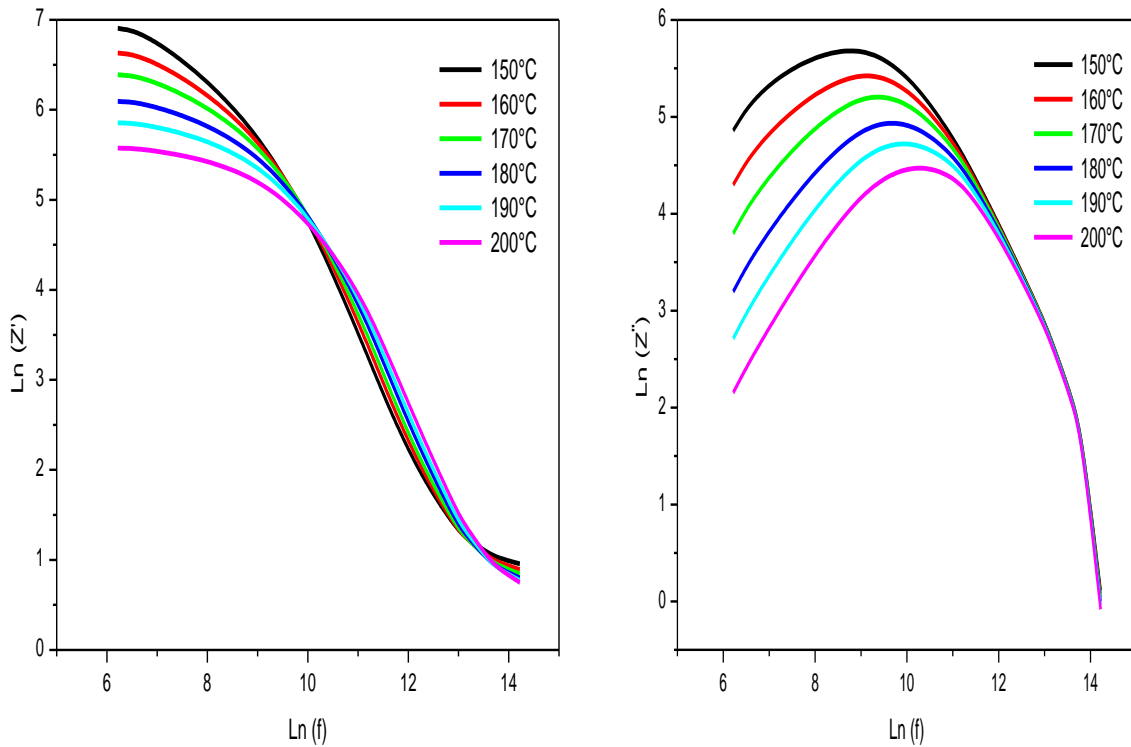


Figure III.20: Variation de $\text{Ln}(Z')$ et de $\text{Ln}(Z'')$ en fonction de la fréquence de BFN.

La figure III.20 montre la variation des parties réelle et imaginaire de l'impédance (Z) en fonction de la fréquence à différentes températures. Ces deux paramètres diminuent avec l'augmentation de la fréquence et de la température. Z'' montre un maximum qui se déplace vers les hautes fréquences quand la température augmente, signe de l'existence d'un processus de relaxation est activé thermiquement. La décroissance de ce paramètre quand la température croît indique une augmentation des pertes au sein du matériau [14].

REFERENCES DU CHAPITRE III

1. S. Saha, T.P. Sinha, Journal of Physics: Condensed Matter 14, 249-258 (2002).
2. Sonali Saha, T.P. Sinha, Phys. Rev. B 65 (2002).
3. Nipaphat Charoenthai and Rakchart Traiphol, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 12, No.2, pp.191-194 (2011).
4. M. Ganguly, S. Parida, E. Sinha, S.K. Rout, A.K. Simanshu, A. Hussain, I.W. Kim, Materials Chemistry and Physics 131, pp.535-539 (2011).
5. Chao-Yu Chung, Yen-Hwei Chang, Guo-Ju Chen, Yin-Lai Chai, Journal of Crystal Growth 284, pp.100–107 (2005).
6. Nattaya Tawichai, Waraporn Sittiyot, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasiri, Gobwute Rujijanagul, , Ceramics International 38S S121-S124 (2012).
7. S.B.Majumdar, D.Bhattacharya, R.S.Katiyar, A.Manivannan, P.Dutta, M.S.Seehra, J.Appl. Phys. 99 (2006).
8. Krimech, F., Sayouri, S. , Zouhairi, M., El ghadraoui, El. and Elbasset, A. “Structure and dielectric properties of sol gel processed Ba (Fe_{1/2} Nb_{1/2}) O₃ ceramics”, International Journal of Current Research vol .7, Issue, 12, pp.23584-23591 (2015).
9. K. Uchino and S. Nomura, Ferroelectric Lett. Vol. 44, pp. 55-61 (1982).
10. S. Eitssayeam, U. Intatha, K.Pengpat, T. Tunkasiri, “Preparation and characterization of barium iron niobate (BaFe_{0.5} Nb_{0.5} O₃) ceramics”, Current Applied Physics 6, pp.316–318 (2006) .
11. N. S.Echatoui, T. Lamcharfi, S.Sayouri, L, Hajji, A. Alimoussa, Phys.Chem.News, Vol 26, pp. 40-46 (2005).
12. K. H. Hardtl, Ferroelectrics, Vol. 12, pp. 9-19 (1976).
13. R. Koduri and M. Lopez, Europ. Physic. J. Appli. Physic, Vol. 37, pp. 93- 99 (2007).
14. U. Ahmadu, S.Tomas, S. A. Jonah, A. O. Musa, N. Rabi, “Equivalent circuit models and analysis of impedance spectra of solid electrolyte Na_{0.25} Li_{0.75} Zr₂(PO₄)₃”, Adv. Mat. Lett. 4 (3), 185-195 (2013).

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DU MATERIAU TITANATE DE BARYUM PUR ET DOPE AU LITHUIM ET AU CUIVRE

Résumé

Le présent chapitre rend compte de la méthode de synthèse, des différentes caractérisations structurales (DRX, IRTF, MEB, Raman) et diélectriques des matériaux BaTiO_3 pur et dopés au Li^+ (BL_xT , $0 < x < 0.3$) et au Cu^{2+} (BC_xT , $0 < x < 0.3$), ainsi que de l'interprétation des résultats obtenus.

CHAPITRE IV

Partie A

TITANTAE DE BARYUM DOPE AU LITHUIM (BL_xT)

IV.A- ELABORATION DES POUDRES BLxT

Ce chapitre représente une contribution à l'étude de l'effet de substitution (en site A et/ou B de la structure pérovskite ABO_3) sur le titanate de baryum, $BaTiO_3$ (BT). L'un des buts des substitutions opérées dans le réseau de BT est d'en minimiser la distorsion qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé dans les secteurs de l'électronique et de microélectronique, et donc d'obtenir des céramiques stables mécaniquement.

Dans ce qui suit, nous détaillons le procédé sol-gel que nous avons adopté pour la préparation de nos céramiques titanate de baryum dopé au lithium (BLxT) et nous présentons et interprétons les résultats de leurs caractérisations par DRX, MEB, IR, spectroscopie Raman, et par des mesures diélectriques.

IV.A.1-Elaboration par voie sol gel des céramiques BLxT

Nous avons préparé nos échantillons BLxT par la voie sol-gel, moyennant le principe de la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) développée au chapitre II.

Nous avons utilisé l'acétate de baryum ($Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$), l'acétate de lithium dihydrate ($(C_2H_3LiO_2) \cdot 2H_2O$) et l'alcoxyde de titane ($Ti [OCH(CH_3)_2]_4$) comme précurseurs (Tableau IV.1), et l'acide lactique ($CH_3CH(OH)CO_2H$), l'acide acétique (CH_3CO_2H) et l'eau distillée comme solvants.

Précurseurs	Formule chimique	Pureté
Acétate de baryum	$Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	99.9%
Acétate de lithium dihydrate	$(C_2H_3LiO_2) \cdot 2H_2O$	99.9%
Alcoxyde de titane	$Ti [OCH(CH_3)_2]_4$	99.5%

Tableau IV.1 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres BLxT.

La méthode de préparation est résumée dans l'organigramme de la figure IV.1.

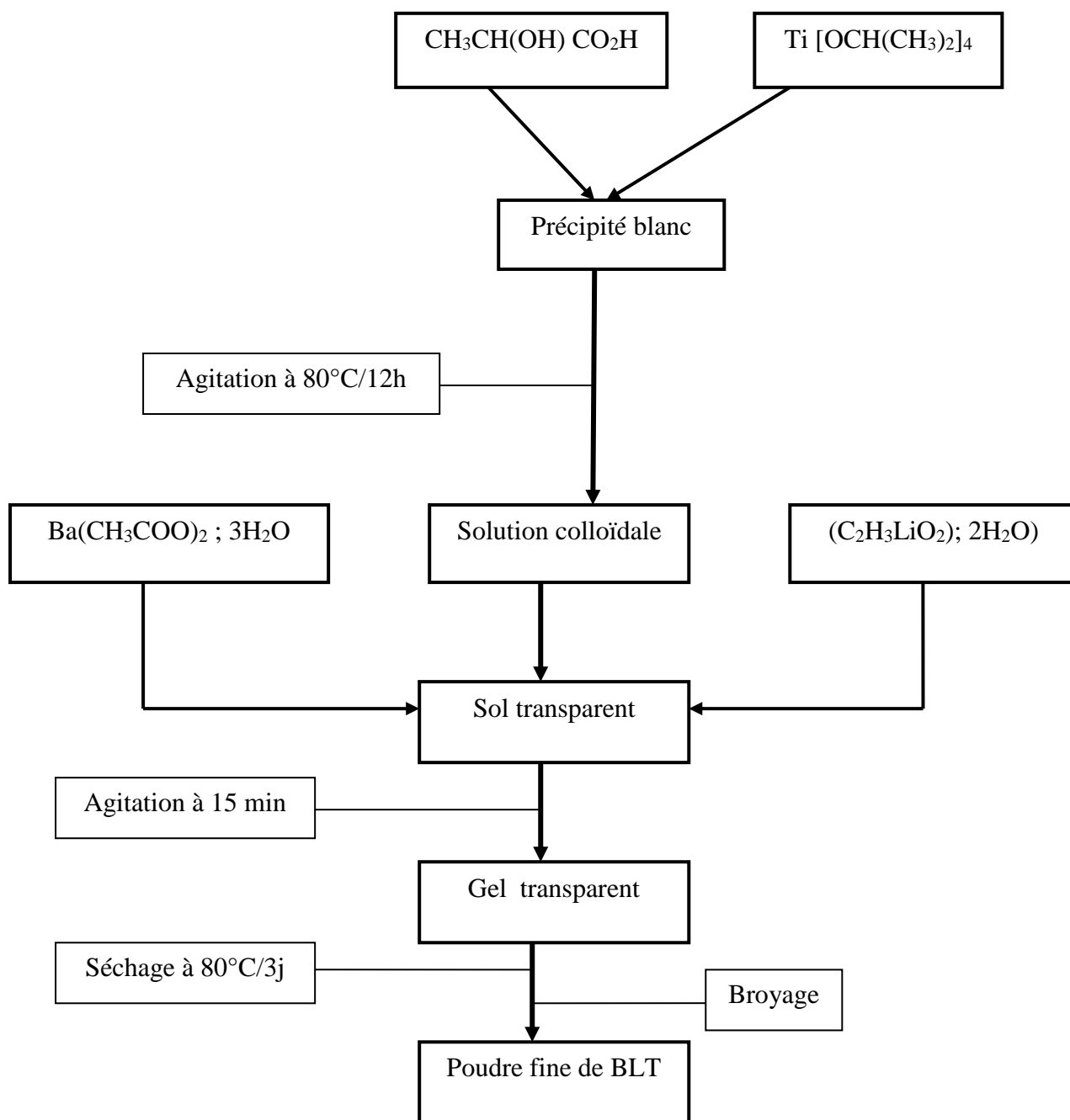


Figure IV.1 : Les étapes de synthèse des céramiques BLxT par voie sol-gel.

Pour la préparation du sol de titane, une solution aqueuse d'acide lactique est mise sous agitation à 80°C pendant quelques minutes. Ensuite, l'alcoxyde de titane est ajouté avec soin et rapidité au mélange, pour éviter autant que possible l'hydrolyse de l'alcoxyde (très sensible à l'humidité). La préparation de 500 ml de sol de titane à 1mol/l nécessite: 143.5g d'alcoxyde de titane, 22.5g d'acides lactique et 300g d'eau distillé. Un excès en titane de 1 % a été ajouté à la préparation pour tenir compte des pertes en Ti, dues à l'hydrolyse et à l'opération de filtration du sol.

Des solutions acétiques d'acétate de baryum, de lithium et de sol de titane sont mélangées en quantités stœchiométriques, selon la formule chimique $Ba_{1-x}Li_xTi_{1+x/4}O_3$ ($x=0\%$, 5% , 10% , 15% , 20% , 25% et 30%), sous l'agitation, pendant 15 min, pour assurer l'homogénéité de la solution finale. La déstabilisation de cette solution est assurée par évaporation du solvant dans une étuve à une température de 80°C pendant 96h. Le xérogel obtenu est broyé dans un mortier pour casser les agglomérats et augmenter sa réactivité. La poudre obtenue est calcinée sous air, dans un four programmable, à la température de 1000°C pendant 4h avec une montée de $5^\circ\text{C} / \text{min}$.

IV.A.2- Traitement thermique des poudres crues de BLxT

La poudre crue obtenue ne cristallise pas toujours dans la phase pérovskite désirée, d'où la nécessité de calciner cette poudre, d'abord pour éliminer toutes les traces de matière organique, et puis pour faire apparaître la phase pérovskite souhaitée. La poudre crue, après broyage, est placée dans une nacelle, puis calcinée, sous air, dans un four programmable selon un cycle thermique adopté au laboratoire (figure IV.2).

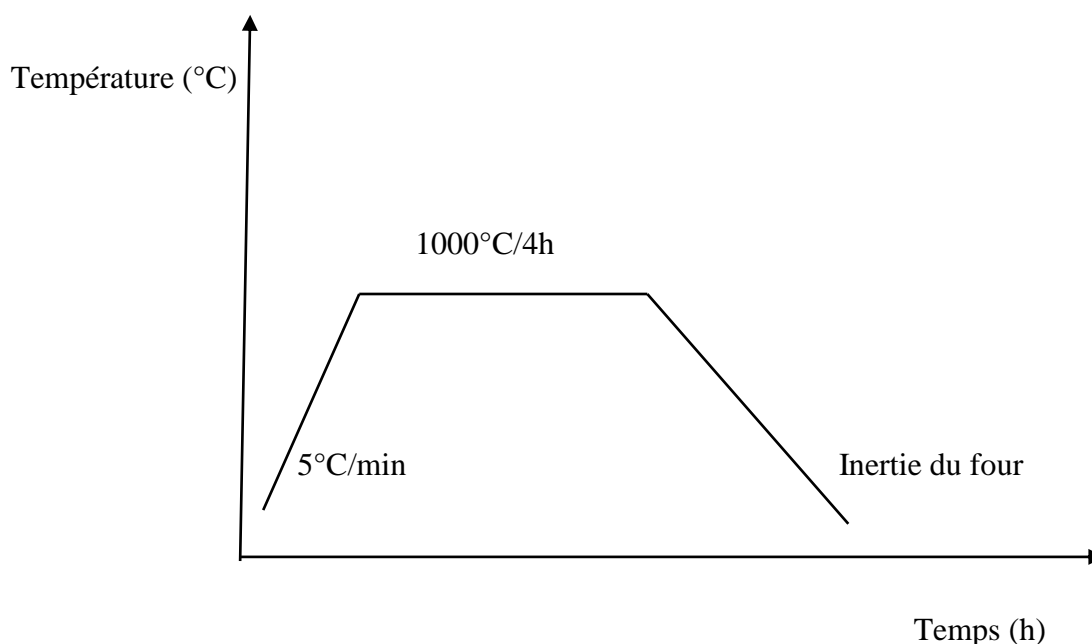


Figure IV.2 : Cycle de calcination de la poudre BLxT.

Le cycle commence par une montée en température à la vitesse lente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour éviter l'éjection de la poudre lors de l'élimination de la matière organique, en particulier les acétates. La température et le temps de calcination de la poudre, au niveau du premier palier, nécessaire pour obtenir la pérovskite désirée, sont en général définis suite à une étude

thermique de la poudre [1]. 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 la technique du pressage uni-axial à froid.

IV.B- CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DIELECTRIQUES DE LA POUDRE (BLxT)

IV.B.1- Analyse par la diffraction de rayons X, (DRX)

Pour caractériser les céramiques de BLxT que nous avons synthétisé, nous avons utilisé la plupart des méthodes présentées dans le chapitre II. Nous présentons ici leur mise en œuvre et les résultats pertinents obtenus.

IV.B.1.1- Caractérisation de BaTiO₃

La figure IV.3 montre le diffractogramme des rayons X obtenu sur la poudre de BT pure calcinée à différentes températures 800°C, 900°C et 1000°C pendant 4h. Les spectres de la poudre calcinée à 800°C et 900°C présentent les pics principaux de la phase pérovskite de BaTiO₃ avec phases secondaires. Le spectre de la poudre calcinée à 1000°C/ 4h montre que la phase est bien cristallisée dans la structure pérovskite pure.

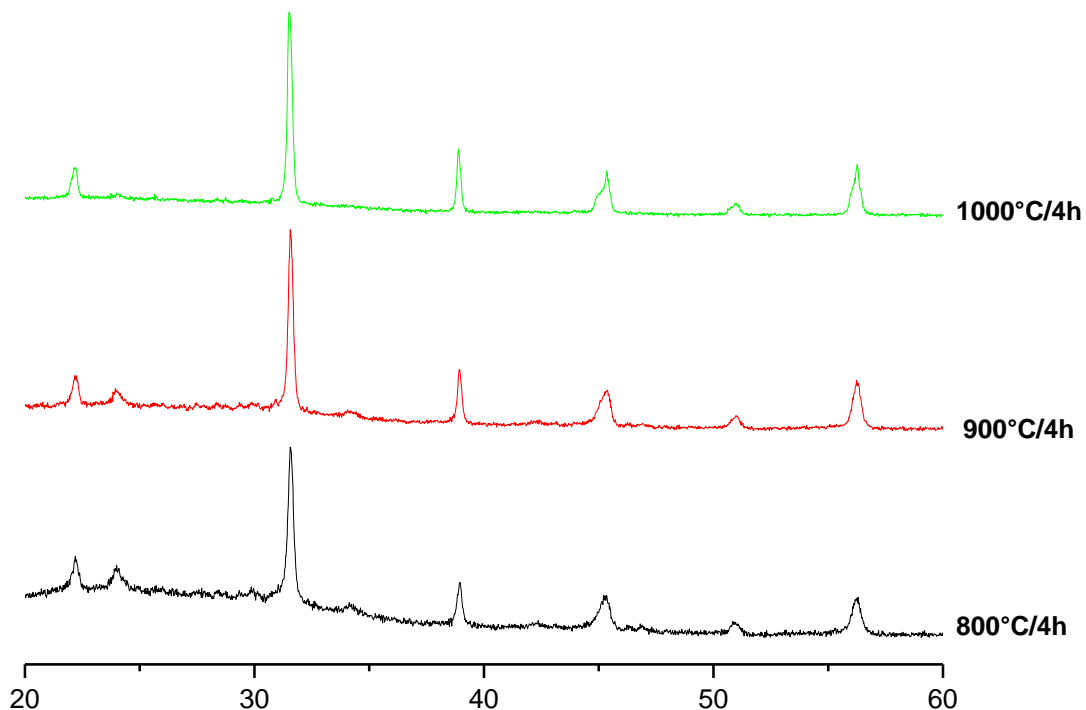
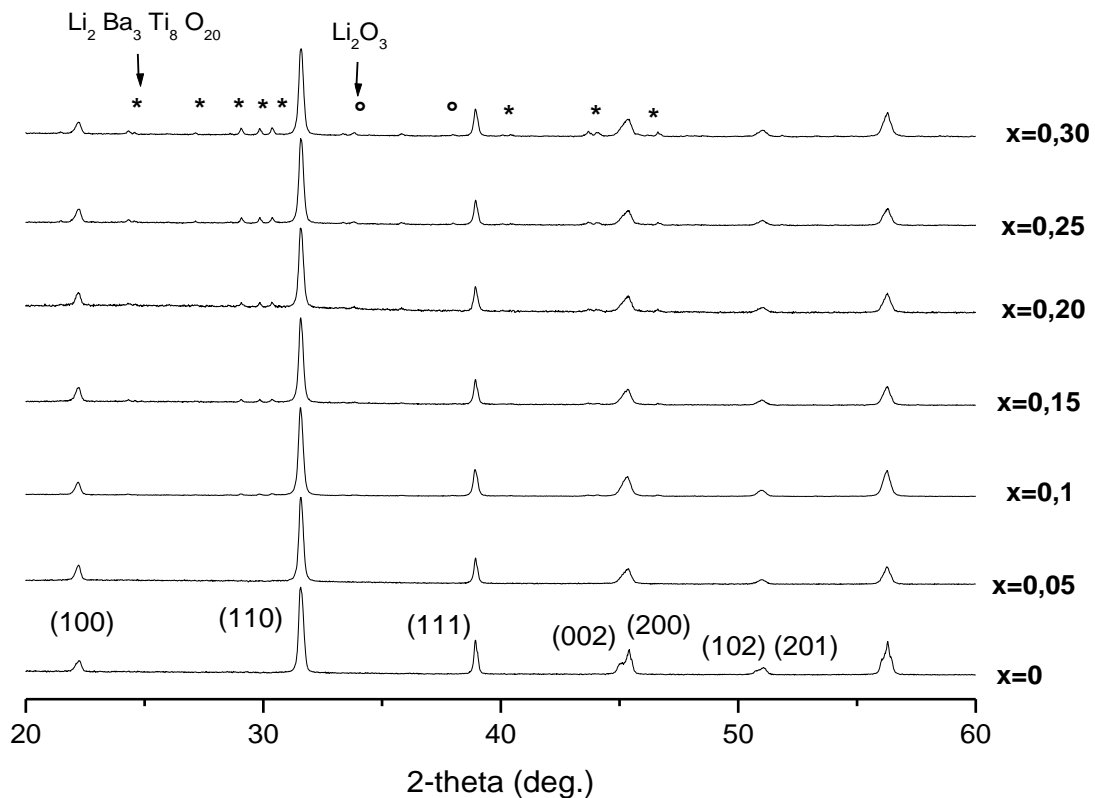


Figure IV.3: Diffractogrammes des rayons X de la poudre de BaTiO₃ calcinée à différentes températures.

IV.B.1.2- Caractérisation de BaTiO₃ dopée au Lithium

Nous avons adopté le même cycle de traitement thermique pour la synthèse des poudres BT dopées au lithium (BLxT). Les poudres obtenues sont caractérisées par la diffraction de rayon X (DRX).

La figure IV.4(a), montre les diffractogrammes des rayons X obtenus sur les poudres de BLxT ($x=0\%$, 5% , 10% , 15% , 20% , 25% et 30%), calcinés à 1000°C pendant 4h .Sur cette figure on voit bien que pour un faible taux en Li ($x < 0,10$), la présence des raies (200) et (002) respectivement autour de $2\theta = 45,36^\circ$ et $45,05^\circ$, caractéristiques de la phase quadratique. Quand la concentration en lithium augmente pour ($x > 0,10$), ces deux raies fusionnent progressivement, ce qui indique une diminution de la tétragonalité de la matrice BT, et donc une transition progressive de la phase tétragonale vers la phase pseudo cubique avec la présence de quelques traces des phases secondaires comme la figure IV.4(a) montre . Le zoom sur le pic (111) (Figure IV.4 (b)) montre un décalage de sa position vers des angles plus grands, indicatif de l'incorporation et de l'effet de Li sur la structure BT. En outre, l'intensité de ce pic diminue légèrement avec l'augmentation de la fraction molaire Ba / Li, en raison de la différence entre les rayons ioniques de Ba (0.16 nm) et de Li (0.076 nm).



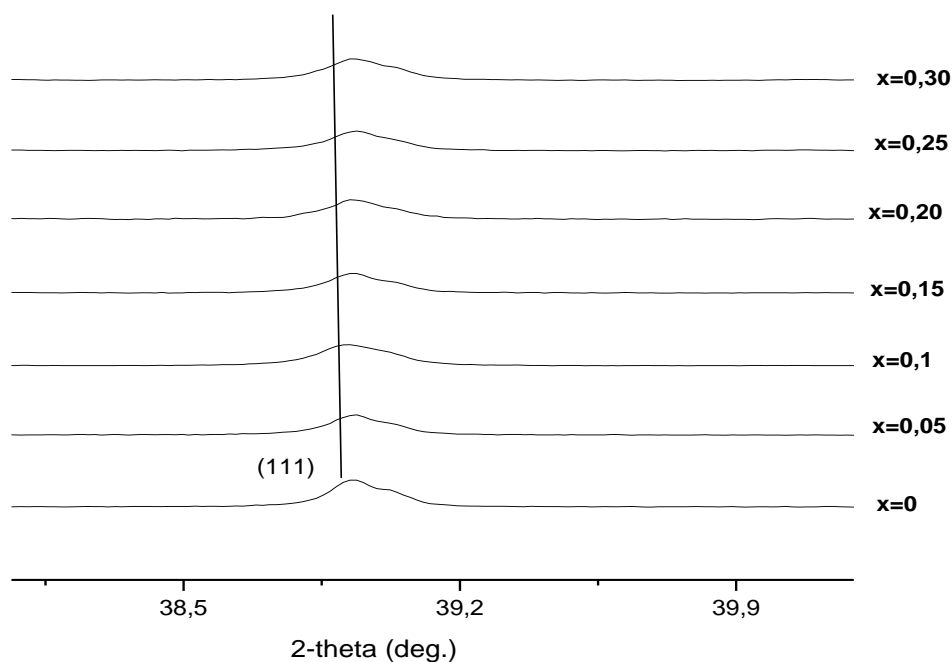


Figure IV.4: (a) Diffractogrammes des rayons X des poudres BLxT calcinées à 1000°C/4h, (b) Zoom sur le pic (111).

IV.B.1.3- L'effet du lithium sur les paramètres de maille de BaTiO₃

Pour mettre en évidence l'influence du lithium sur la structure de BaTiO₃, nous avons déterminé, à partir des données de DRX, les paramètres de maille a (Å) et c (Å) du titanate de baryum dopée au lithium (BLxT) en utilisant le logiciel CMPR [2]. Les évolutions de ces paramètres ainsi que leur rapport (quadracité c/a), en fonction des teneurs en Li, sont illustrées dans le tableau III.2 et représentées sur la figure IV.5.

x (%)	a (Å)	c (Å)	(c/a)	V (Å) ³
0	3,9970	4,0120	1,0037528	64,0957
5	3,9962	4,0036	1,0018518	63,9364
10	3,9966	4,0015	1,001226	63,9152
15	3,9975	4,0004	1,0007255	63,9264
20	3,9981	4,0001	1,0005002	63,9408
25	3,9989	3,9996	1,000175	63,9584
30	3,9984	3,9986	1,00005	63,9264

Tableau IV.2: Variation des paramètres de maille et de la quadracité et volume des poudres BLxT calcinées à 1000°C (4h).

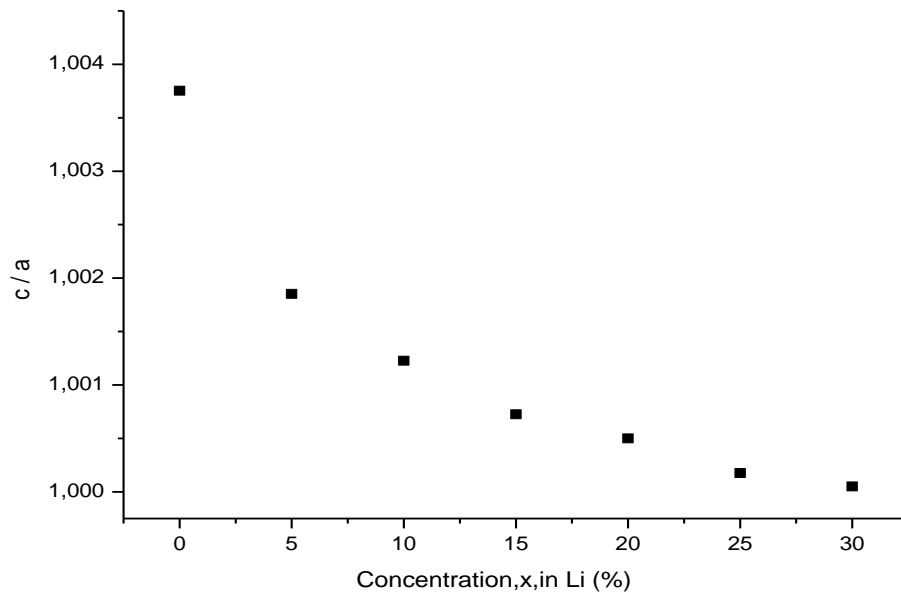


Figure IV.5: Evolution de la tétragonalité des composés BLxT calcinée à 1000°C/4h.

Le tableau IV.2 et la figure IV.5 montrent que lorsque le taux du lithium augmente, les paramètres de maille suivant les axes (a) et (c) diminuent. On note aussi que le changement du paramètre de maille suivant l'axe (c) est plus important que celui selon l'axe (a). Par ailleurs l'évolution de la quadracité c/a montre que plus le taux en lithium augmente plus la tétragonalité de la phase diminue. La même tendance est également observée pour le volume.

IV.B.1. 4- L'évolution de la taille des cristallites des céramiques BLxT

La taille des cristallites (D) a été calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer suivante :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Où

- ❖ K est une constante qui varie de 0.9 à 1, dont la valeur la plus utilisée est 0.9.
- ❖ λ est la longueur d'onde de la source utilisée, 1.540 Å.
- ❖ β est la largeur à mi-hauteur du pic le mieux résolu, du spectre de diffraction.
- ❖ θ est l'angle (position) de ce pic de réflexion dans le spectre de diffraction.

Plusieurs auteurs ont rapporté que le calcul de D par l'équation IV.1 est une méthode fiable pour estimer la taille moyenne des cristallites [3]. Cette formule lie la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies du spectre de diffraction de rayons X à la taille moyenne des cristallites (Figure IV.6). Selon cette formule, des raies plus larges indiqueraient que les cristallites sont plus petites et vice versa.

Pour obtenir des poudres avec des cristallites de taille petite, il faudrait baisser la température de calcination du recuit du matériau. D'autres optimisations peuvent aussi être introduites sur le mode opératoire [4]:

- Moins d'hydrolyse du sol (dissolution des acétates dans le minimum possible d'eau) ;
- Une gélification et un séchage durant plusieurs jours (au moins une semaine) ;
- Durée de traitement thermique (calcination ou frittage) est la plus courte possible ;

Le tableau IV.3 montre la taille des cristallites, calculée pour différentes compositions BL_xT. Il faut noter que pour ce faire, nous avons utilisé la raie (110) qui est bien résolue, non dédoublé et qui se trouve autour de $2\theta = 31.5175^\circ$.

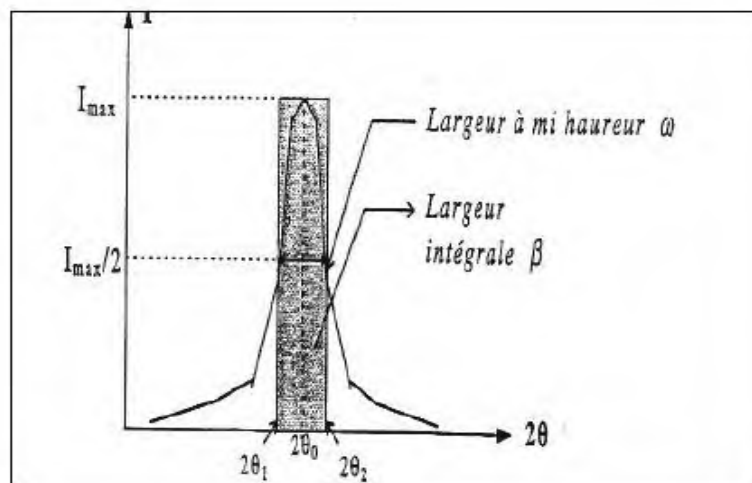


Figure IV.6: Représentation schématique d'une raie de diffraction.

Pour mieux voir l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en lithium (Li) dans le système $Ba_{1-x}Li_xTi_{1+x/4}O_3$, nous avons représenté cette évolution sur la figure IV.7. Cette dernière montre que lorsque le taux en lithium (Li) augmente, la taille des cristallites diminue. Il est clairement observé que l'incorporation de Li ($x = 0,05$) fait diminuer brusquement cette taille d'environ 24,6 nm à 9,7 nm (Tableau IV.3), et que sa valeur fluctue légèrement autour d'une valeur moyenne (9,4 nm). Ceci peut être expliqué par le fait que le

lithium possède un rayon ionique (0,76 Å) inférieur à celui de baryum (1,35 Å) (Tableau IV.3).

x (%)	Taille des cristallites (nm)
0	25
5	10
10	9
15	8
20	11
25	10
30	9

Tableau IV.3: Taille des cristallites des céramiques BLxT.

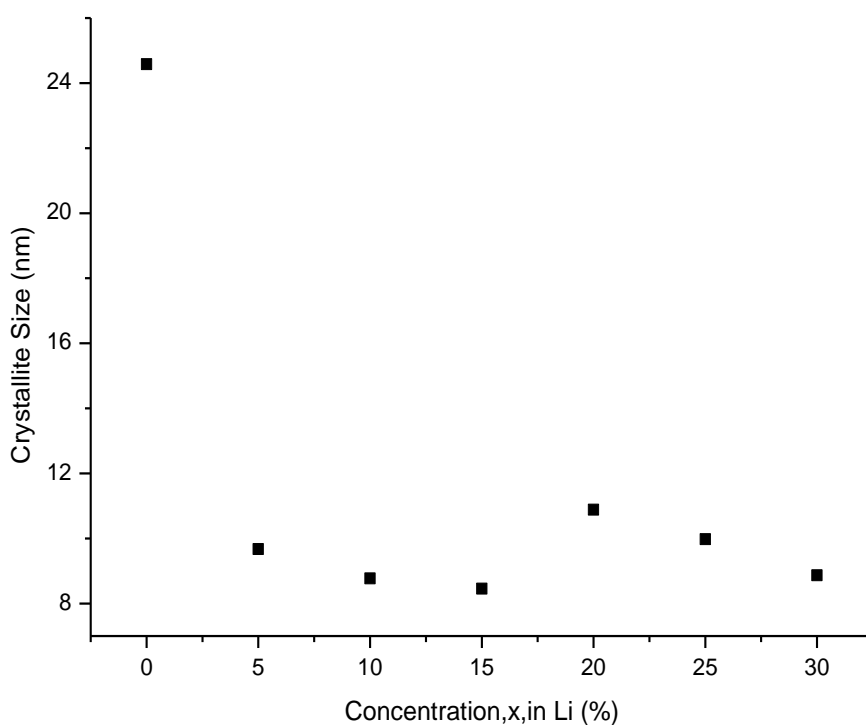


Figure IV.7: Variation de la taille des cristallites de BLxT calcinées à 1000 °C/ 4h.

IV.B.2- Caractérisation par microscope électronique à balayage

Nous avons utilisé cette technique pour étudier l'influence du pourcentage du dopant sur la morphologie des échantillons BLxT (pastilles) frittées à 1100°C pendant 4

heures. Nous commençons par la description de la méthode de mise en forme des échantillons BLxT par la technique du pressage uni-axial à froid.

IV.B.2.1- Mise en forme des céramiques BLxT

La technique du pressage uni-axial à froid est une méthode simple, et est la plus utilisée. Les moules utilisés sont en acier inoxydable, de forme cylindrique (chapitre. II). Or, souvent la poudre pressée, mise sous forme de pastille, présente des fissures, éclatement. Pour remédier à ce problème, on a recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV). Le rôle de ce liant organique est d'améliorer la coulabilité de la poudre lors de pressage, en favorisant l'agglomération des grains et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule en acier.

La solution aqueuse de l'alcool polyvinylique (APV) à 12% en masse est diluée en 2% en masse, pour avoir une solution liquide facile à manipuler. Dans ce cas, la poudre BLxT est mélangée sous agitation, dans l'eau distillée, avec l'APV, puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 60°C. Après étuvage, la poudre est à nouveau bien broyée pour empêcher la formation des agglomérats et pour bien répartir l'APV, surtout que cette dernière va former des ponts plastiques entre les grains, ce qui favorisera la rigidité mécanique de la poudre pressée.

Le mélange (poudre BLxT+APV) est compacté par pressage uni-axial à froid à une pression 8 tonnes, sous forme de pastilles de 12mm de diamètre, et d'environ 1.5mm d'épaisseur. Après le compactage, nos pastilles ne présentent ni fissuration ni feuilletage.

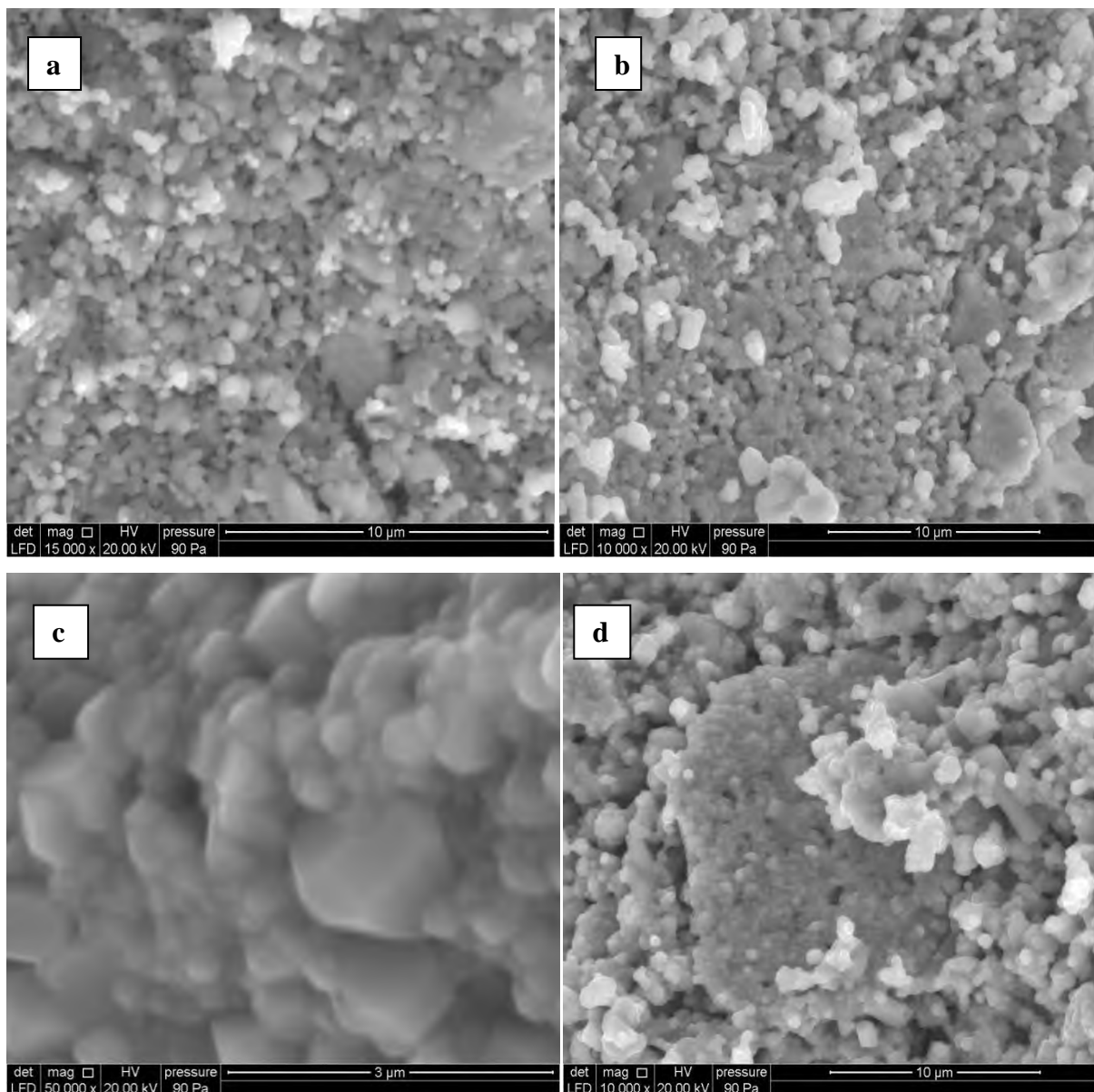
IV.B.2.2- Frittage des échantillons BLxT

Les céramiques sont généralement utilisées dans leur domaine d'applications sous forme de matière consolidée et dense. Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau plus dense à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus, les gains de la poudre s'agglomèrent et les pores ont tendance à disparaître.

Nos céramiques sont frittées naturellement sous air selon le cycle thermique qui commence par une montée en température à 1100°C/4h à la vitesse de 5°C/min. Cette température est plus basse que celles rapportées dans d'autres travaux [5]. Une montée trop rapide peut causer une fissuration de la céramique, et une montée trop lente peut induire une croissance granulaire. Le retour à l'ambiante est propre à l'inertie de four.

IV.B.2.3- Les images MEB des pastilles frittées de BaTiO₃ dopée au Li

Les images MEB obtenues sur les pastilles, frittées à 1100°C pendant 4h (Figure IV.8), montrent que les grains formés ont une taille relativement homogène, assez régulière, et présentent une forme quasi sphérique (allongée) pour le titanate de baryum pur. En plus la taille moyenne des grains varie avec le taux en lithium. En effet, la taille moyenne des grains des poudres BL0.05T est d'environ 438.6 nm (Tableau IV.4), alors que la taille des grains de la poudre BL0.30T est d'environ 349.4nm, ce qui montre que l'effet du lithium est de réduire la taille des grains.



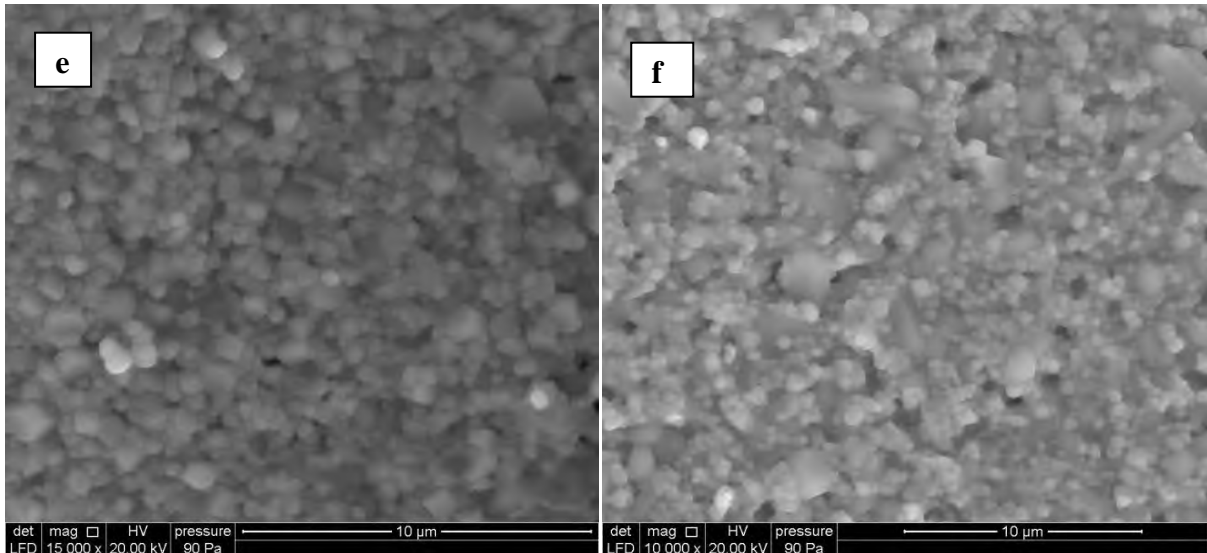


Figure IV.8: Images MEB des céramiques BaTiO₃ dopée au Li (a=0%, b=5%, c=15%, d=20%, e=25%, f=30%), frittées à 1100 °C (4h).

Taux en Li (x%)	Taille des grains (nm)
0	552.9
5	438.6
10	407.5
15	391.6
20	411.0
25	407.5
30	349.4

Tableau IV.4: Taille des grains des céramiques BLxT des pastilles frittées à 1100°C/4h.

IV.B.2.4- Taille des grains des composées BLxT calcinées et frittées

L'évolution de la taille des cristallites des composés BLxT, calcinés à 1000°C/4h, calculée par la formule de Scherrer (Eq. IV.1) est similaire à celle déduite directement à partir des images MEB des pastilles frittées à 1100°C pendant 4h (Figure IV.9). Cependant, les valeurs correspondant à chacune des deux méthodes diffèrent beaucoup. La taille des grains des pastilles frittées est largement supérieure à celle des poudres calcinées. Cette différence, généralement observée dans les céramiques à base de BT, est attribuée à l'effet de la température de traitement thermique [6].

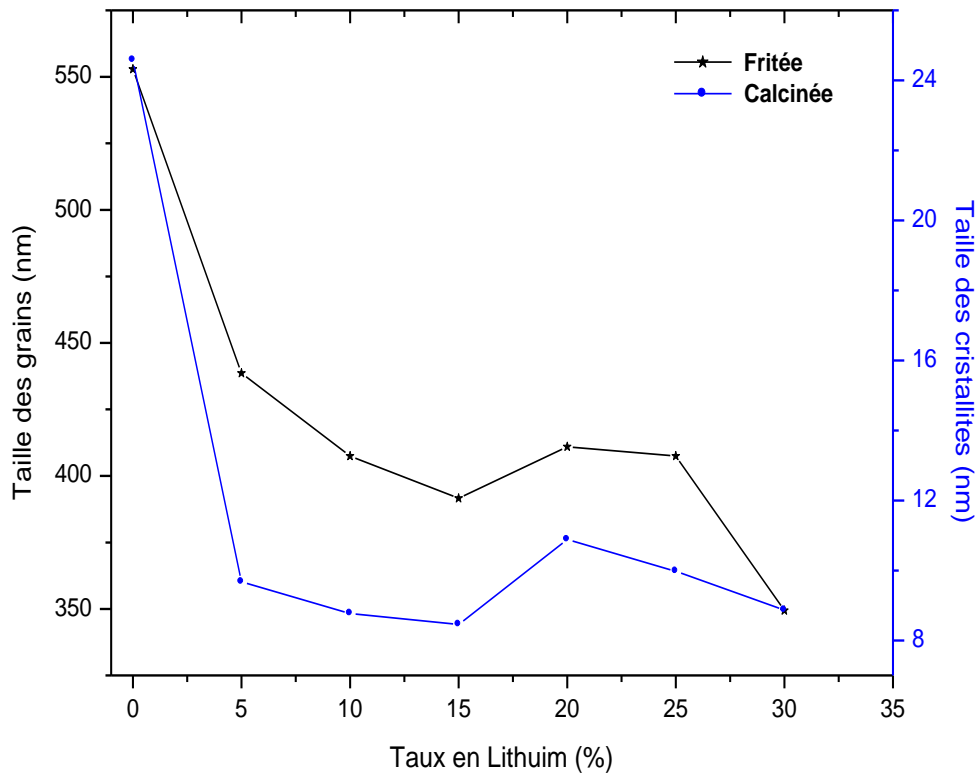


Figure IV.9: Evolution de la taille des grains des poudres BLxT calcinées à 1000°C et des pastilles frittées à 1100°C pendant 4h.

IV.B.3- Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR, des poudres de titanate de baryum dopé au lithium (BLxT), calcinées à 1000°C pendant 4h, ont été enregistrés dans un intervalle de longueurs d'onde allant de 500cm^{-1} ($20\mu\text{m}$) à 4000cm^{-1} ($2.5\mu\text{m}$) et représentés sur la figure IV.10.

Le pic d'absorption à 990cm^{-1} correspondant au vibration de la liaison Ti-O-R [7] diminue légèrement d'intensité et se transforme en une seule bande indiquant la disparition des groupements alcoxides, Les bandes d'absorption situées respectivement à 1392cm^{-1} ($7.18\mu\text{m}$) et dues aux vibrations symétriques et asymétriques des groupements acétates [8,9]. En effet, nous pouvons toujours observer l'apparition d'une seule bande d'absorption à 500cm^{-1} ($18.18\mu\text{m}$) caractérisée la réaction des différents précurseurs (Ba, Li avec TiO_2) pour donner la structure pérovskite [7-10].

Les résultats que nous avons obtenus sont donc en bon accord avec ceux de la diffraction des rayons X.

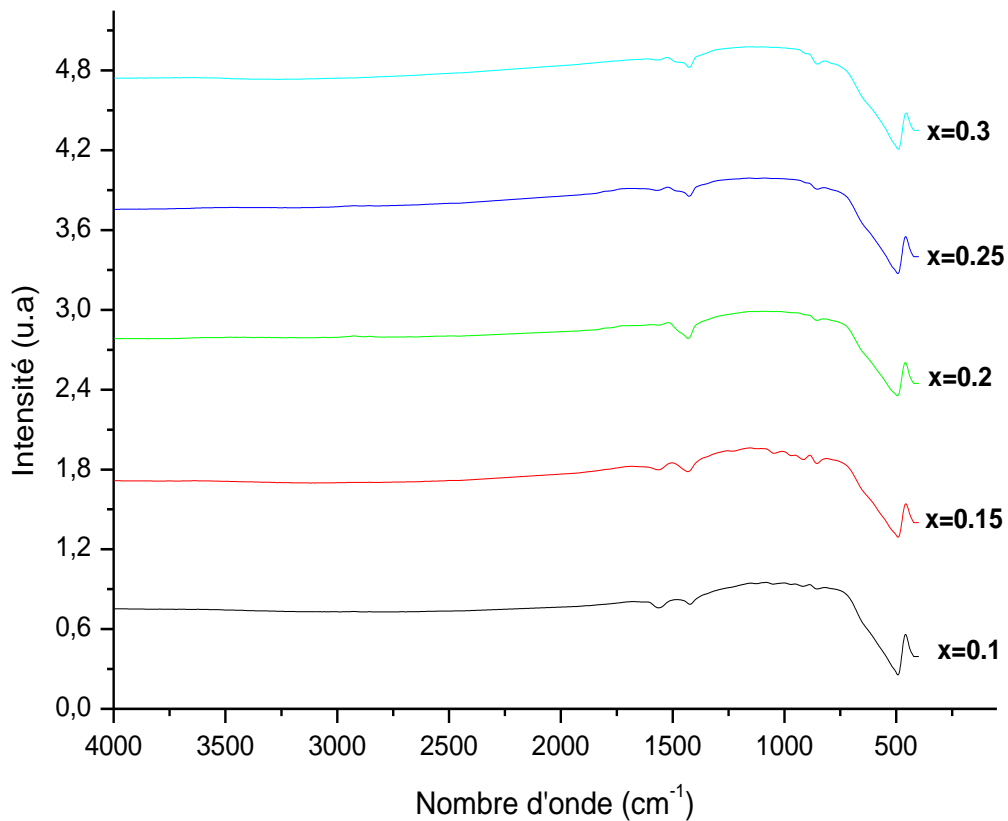


Figure IV.10: Spectres IR de la poudre BLxT calcinée à 1000 °C/4h.

IV.B.4- Caractérisation par spectroscopie raman

La figure IV.11 présente l'évolution des spectres raman à température ambiante de la solution solide $Ba_{1-x}Li_xTi_{1+x/4}O_3$ en fonction du taux de lithium, dans la gamme de fréquence 100-1000 cm^{-1} . Sur le spectre Raman du titanate de baryum ($x=0$), nous observons une bande intense large et asymétrique, située entre 200 cm^{-1} et 280 cm^{-1} , due au recouvrement des modes $A(TO_1)$, $A(LO_1)$ et $A(TO_2)$. On y observe aussi une bande étroite, à 305 cm^{-1} , associée aux modes B_1 et $E(TO_3+LO_2)$, et une bande large et asymétrique à 520 cm^{-1} associée aux modes $A_1(TO_3)$ et $E(TO_4)$, ainsi qu'une autre bande large (peu intense) à 720 cm^{-1} associée aux modes $A_1(LO_3)$ et $E(LO_4)$. En effet, un grand nombre de travaux appuient le fait que la présence, vers 305 cm^{-1} , du mode $E(TO_3)$, provenant du mode inactif $F2u$ de la phase cubique, est une caractéristique de la phase tétragonale de la maille de BT [11,12].

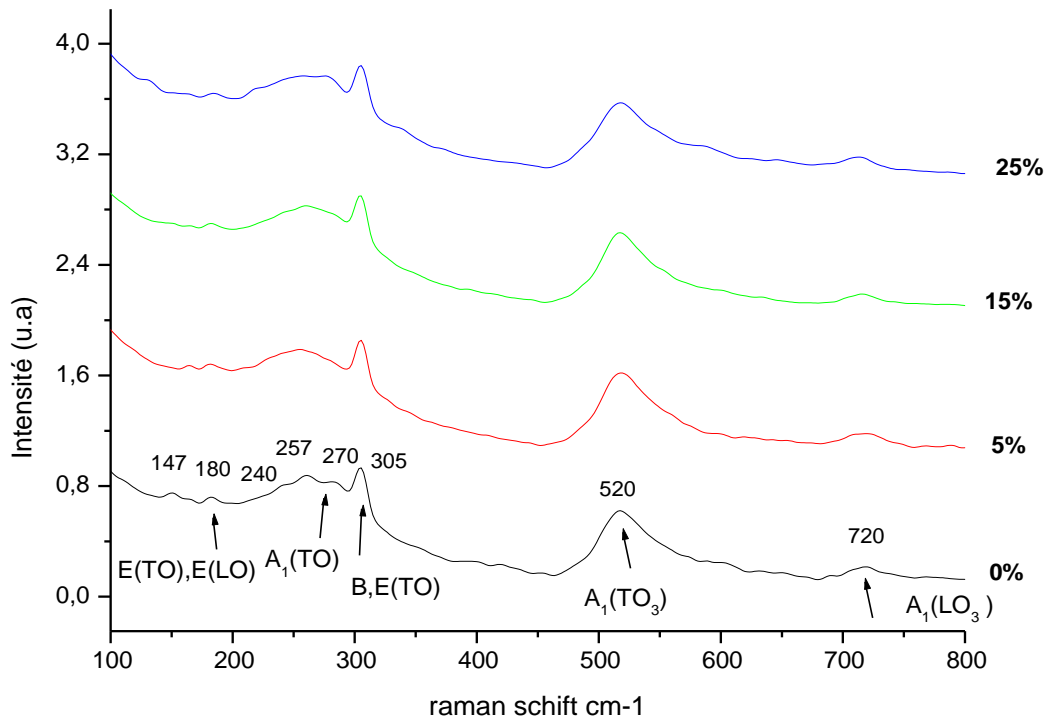


Figure IV.11: Spectres raman de BLxT calciné à 1000°C/4h.

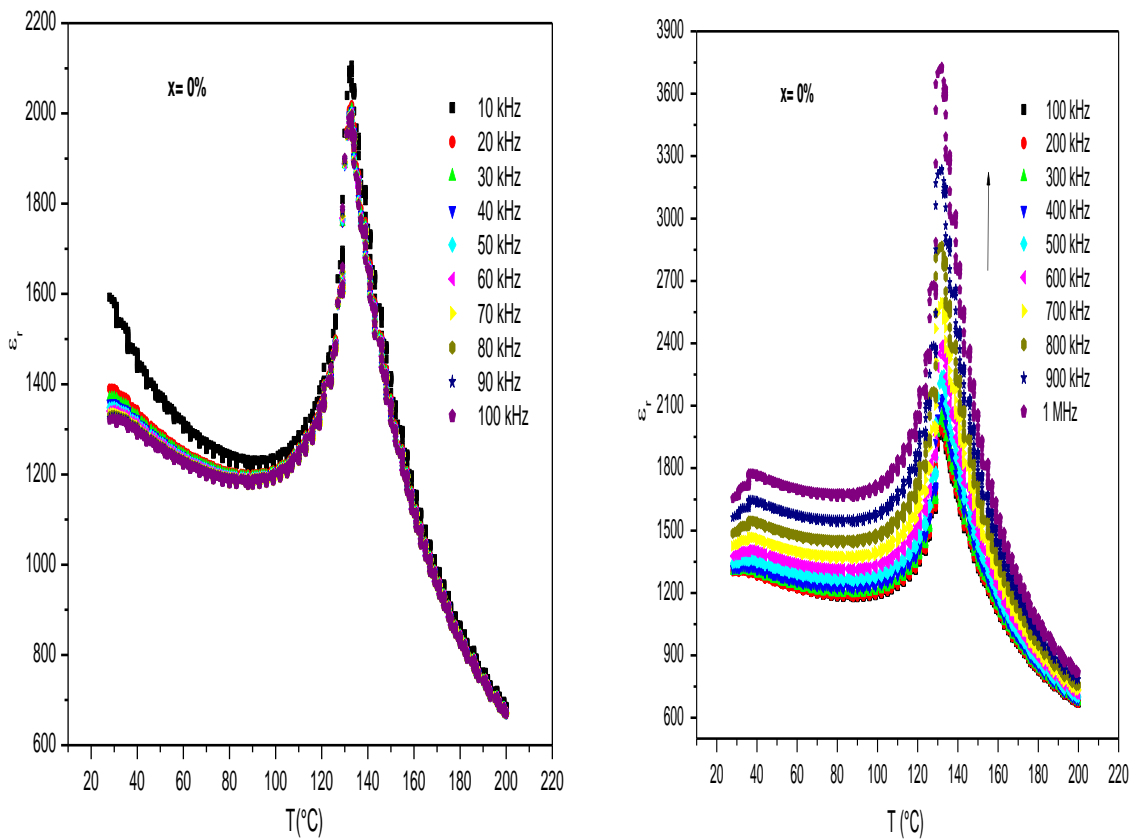
Expérimentalement, le nombre de pics raman obtenus sur nos spectres est inférieur à celui des modes décrits théoriquement, ceci est dû non seulement aux chevauchements des modes A_1 et E, et les modes B_1 et E, dont les fréquences sont très proches les unes des autres, mais aussi en raison de l'existence d'une interaction en mode couplé et le caractère sur-amorti du mode optique $E(TO_1)$ (mode mou) [13] de très faible fréquence Raman ($<100\text{cm}^{-1}$). Ceci est en bon accord avec la littérature. En effet, les modes $A_1(TO_3)$ et $A_1(LO_3)$ relatifs aux bandes situées autour de 520cm^{-1} et 720cm^{-1} , sont très difficilement discernables du fait de leur proximité [14]. Ces modes sont par contre totalement dissociés lors de l'étude en raman polarisé de monocristaux [15] ou de films orientés de titanate de baryum [16].

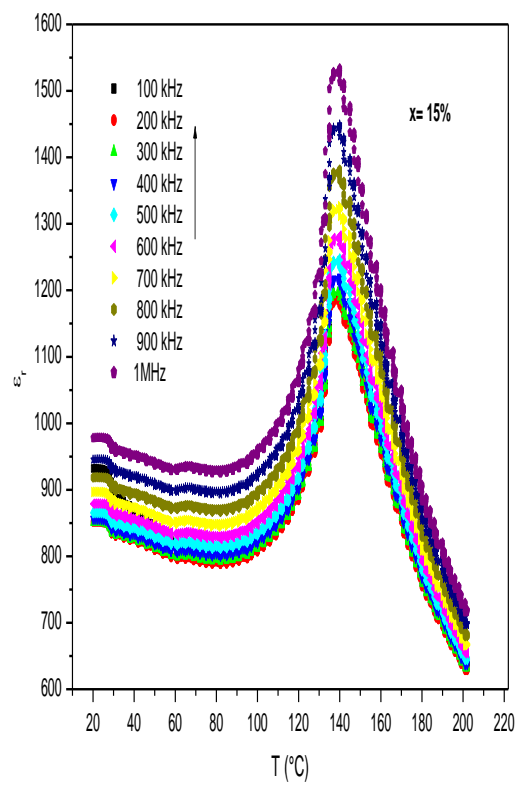
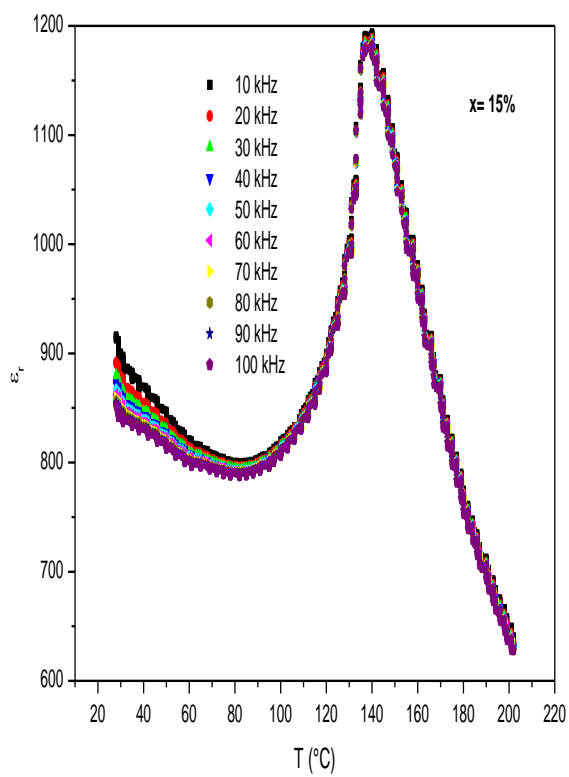
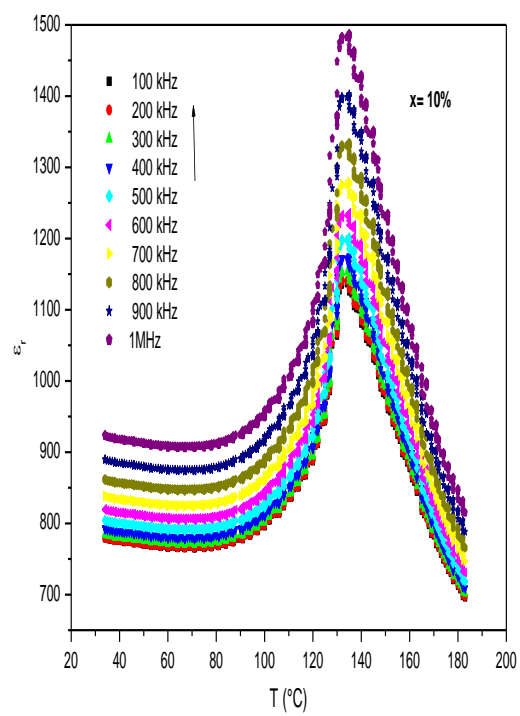
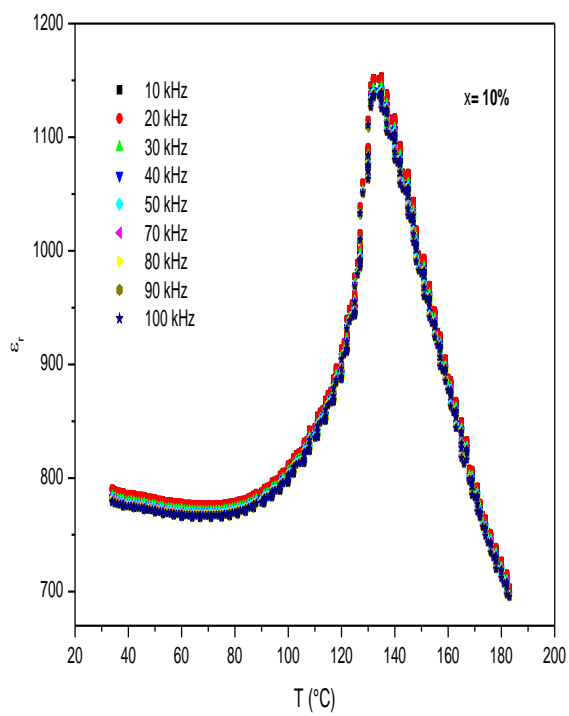
Lorsque la concentration en Li augmente, les trois pics à 240cm^{-1} , 257cm^{-1} et à 270cm^{-1} figurant dans les spectres de BT ont tendance à fusionner en une seule bande large entre 190cm^{-1} et 290cm^{-1} dans le cas de BLxT. On note aussi la décroissance en intensité des modes $E(TO_3+LO_2)/B_1$ et $E(TO_4)/A_1(TO_3)$ et l'élargissement de la bande $E(LO_4)/A_1(LO_3)$. Ceux-ci sont la conséquence du décalage des fréquences Raman des modes, mais aussi la présence d'un désordre local de la phase qui est dû à la présence du Li. Le mode $E(TO_3)$ vers 305cm^{-1} a tendance à s'élargir et diminuer d'intensité, ce qui indique une tendance vers la phase pseudo-cubique.

IV.C- Les caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de BLxT de diamètre 12mm et d'environ 1.5mm d'épaisseur, frittées à 1100°C pendant 4 heures. Ces pastilles ont été polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une fine couche conductrice de laque d'argent. L'intervalle de température balayée était [30°C, 200°C], et la fréquence variait de 500Hz à 2MHz. Les faces parallèles des échantillons ont été recouvertes par une mince couche de laque d'argent (en guise d'électrodes conductrices), afin de former un condensateur plan.

IV.C.1- Mesures de (ϵ_r) du matériau BLxT en fonction de la température





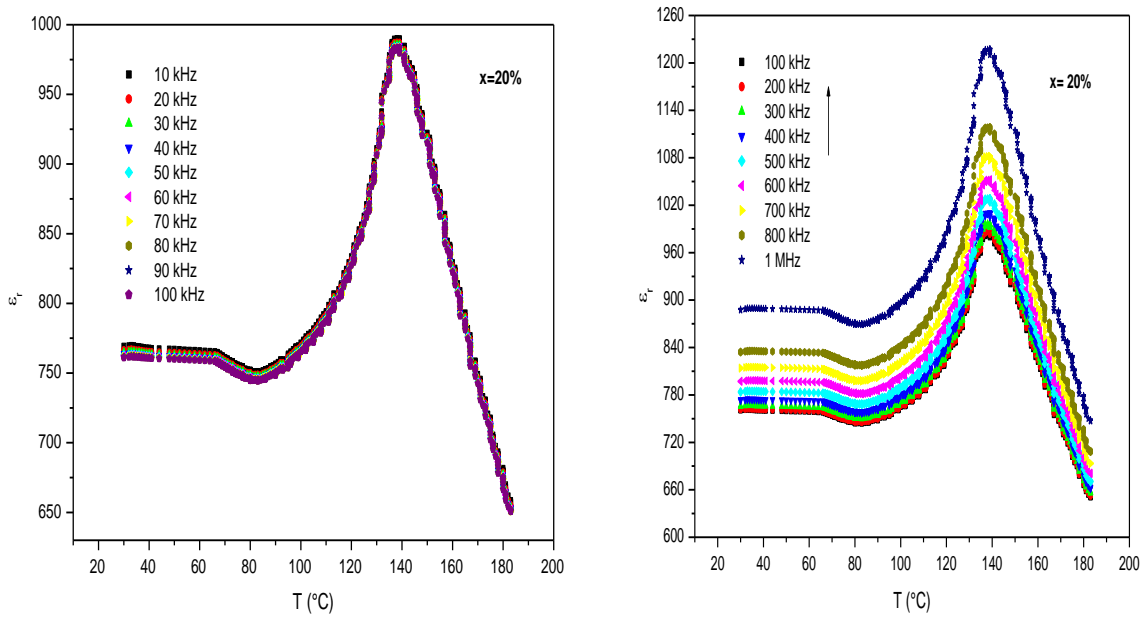


Figure IV.12 : Evolution de la constante diélectrique des composés BL_xT frittés à 1100°C durant 4h en fonction de la température pour différentes fréquences $10\text{ kHz} \leq f_r \leq 1\text{ MHz}$.

Les figures IV.12 montrent les courbes de variation de la constante diélectrique enregistrées pour les échantillons BL_xT (0%, 10%, 15% et 20%). Ses mesures ont été réalisées en montées en fonction de la température pour différentes fréquences.

Pour $x=0$, on constate que lorsque la température augmente, la constante diélectrique croît jusqu'à un point critique (passe par un maximum), $\epsilon_{r\text{max}}$, à la température, T_m , qui est indépendante de la fréquence. Sa comparaison avec les résultats de la littérature [17,18] laisse prédire qu'il s'agit de la transition de Curie ferroélectrique-paraélectrique.

Pour ($x>0$), correspondant au titanate de baryum dopée au lithium, les figures IV.12 montrent une évolution similaire à celle observée dans le cas de BaTiO_3 , bien que les valeurs de la permittivité diélectrique mesurées à différentes fréquences soient différentes. De plus, on remarque que la valeur de la température de transition (T_m) augmente légèrement avec le rapport molaire Ba/Li (Tableau IV.4), avec présence d'un caractère diffus de la transition. On remarque aussi que les variations thermiques de la permittivité, enregistrées pour BT et BL_xT ($x = 0,1, 0,15$ et $0,20$), pour les fréquences (f_r) allant de 10 kHz à 100 kHz ($f_r \leq 100\text{ kHz}$) sont à peu près indépendantes de la fréquence. Et pour les fréquences (f_r) allant de 100 kHz à 1 MHz ($f_r \geq 100\text{ kHz}$), on observe une augmentation inhabituelle du maximum de la permittivité avec les fréquences [19]. Le tableau IV.5 et la figure IV.13 représentent

l'évolution de maximum de la permittivité relative à différentes fréquences de mesure, en fonction du taux en lithium, des composés BL_xT frittés à 1100°C pendant 4h.

BL _x T	500 Hz	10 kHz	50 kHz	100 kHz	1 MHz	1.5 MHz	Tm
x= 0	2130	2116	1997	1985	3716	3916	131 (Tc)
x= 0.1	1224	1151	1143	1134	1525	2413	133
x= 0.15	1193	1188	1178	1178	1485	2397	138
x= 0.2	1013	990	984	983	1216	1738	138

Tableau IV.5 : Le maximum de la permittivité relative à quelques fréquences de mesure, en fonction du taux en lithium.

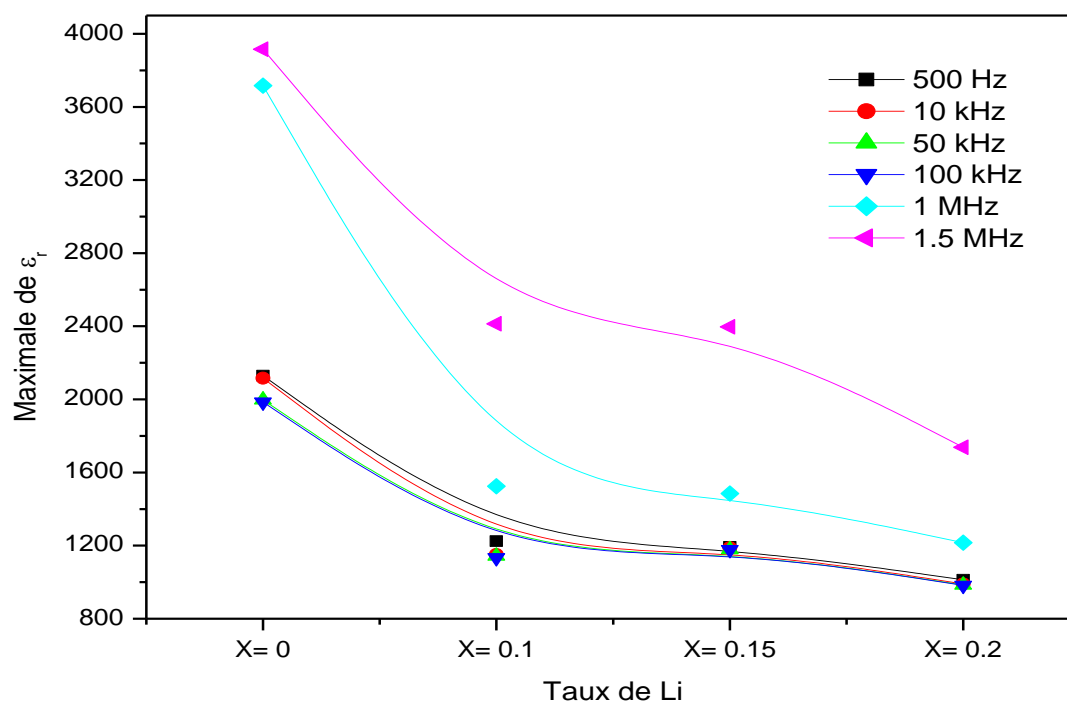


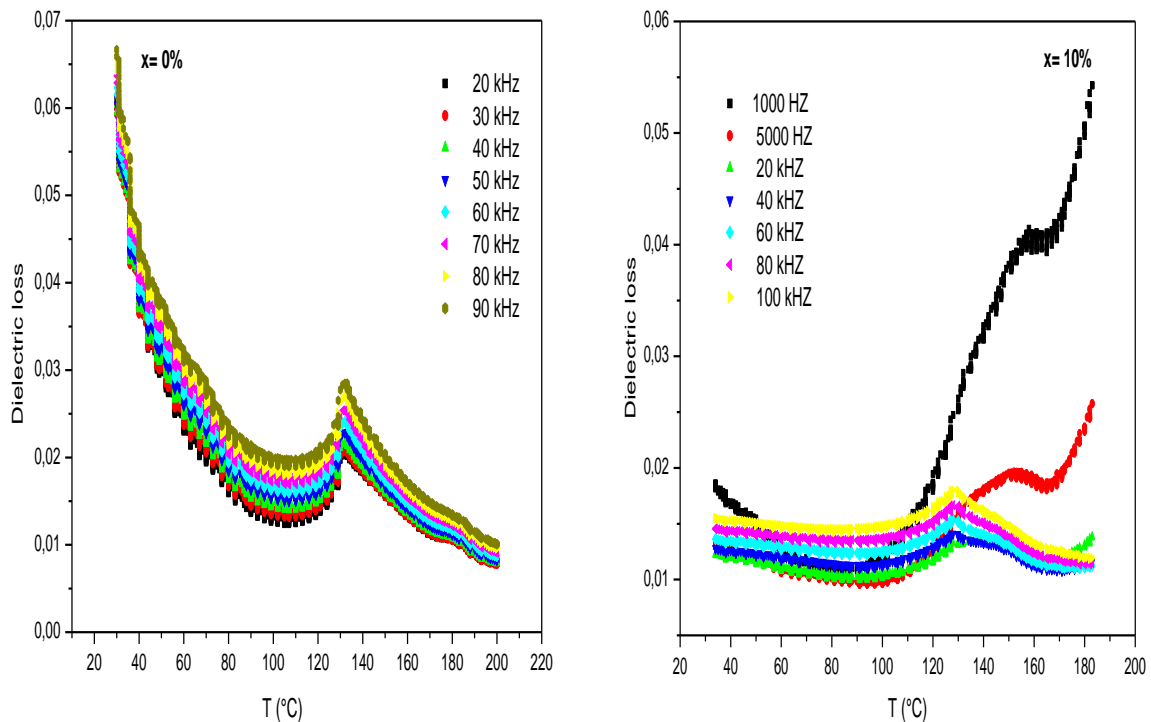
Figure IV.13: Effet du taux en lithium sur l'évolution de $(\epsilon_r)_{\max}$, à Tc pour les composés BL_xT frittées à 1100°C durant 4h.

On y remarque que lorsque le taux en lithium augmente, $(\epsilon_r)_{\max}$, diminue de façon quasi régulière pour les différentes fréquences (500Hz, 10 kHz, 50 kHz, 1MHz et 1.5MHz).

Ceci est en bon accord avec les résultats de MEB montrant que la taille des grains diminuait avec le taux du dopage en lithium augmente. On y observe aussi que, inversement, la température de transition ferro-paraélectrique croît d'une manière significative lorsque le taux du dopage en lithium augmente.

IV.C.2- Evolution de $\text{tg}\delta$ du matériau BL_xT en fonction de la température

Ce facteur $\text{tg}\delta$ qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure IV.14 présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la température à différentes fréquences de mesure pour les échantillons de BL_xT ($x=0\%$, 10% , 15% et 20%) frittés à 1100°C pendant 4h.



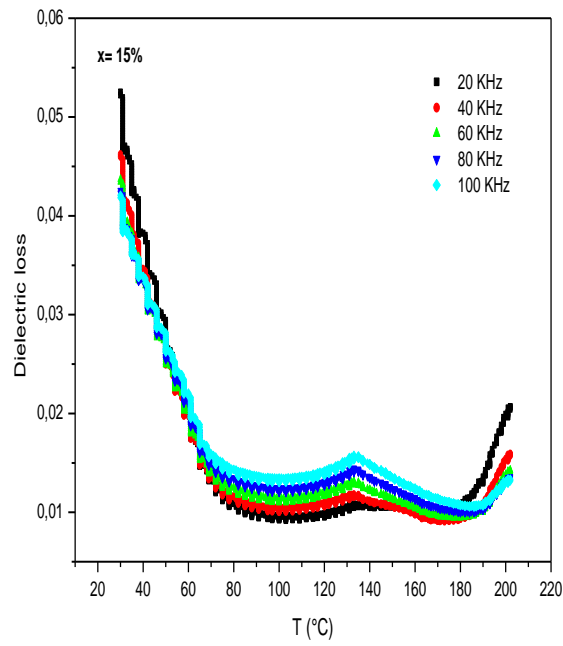
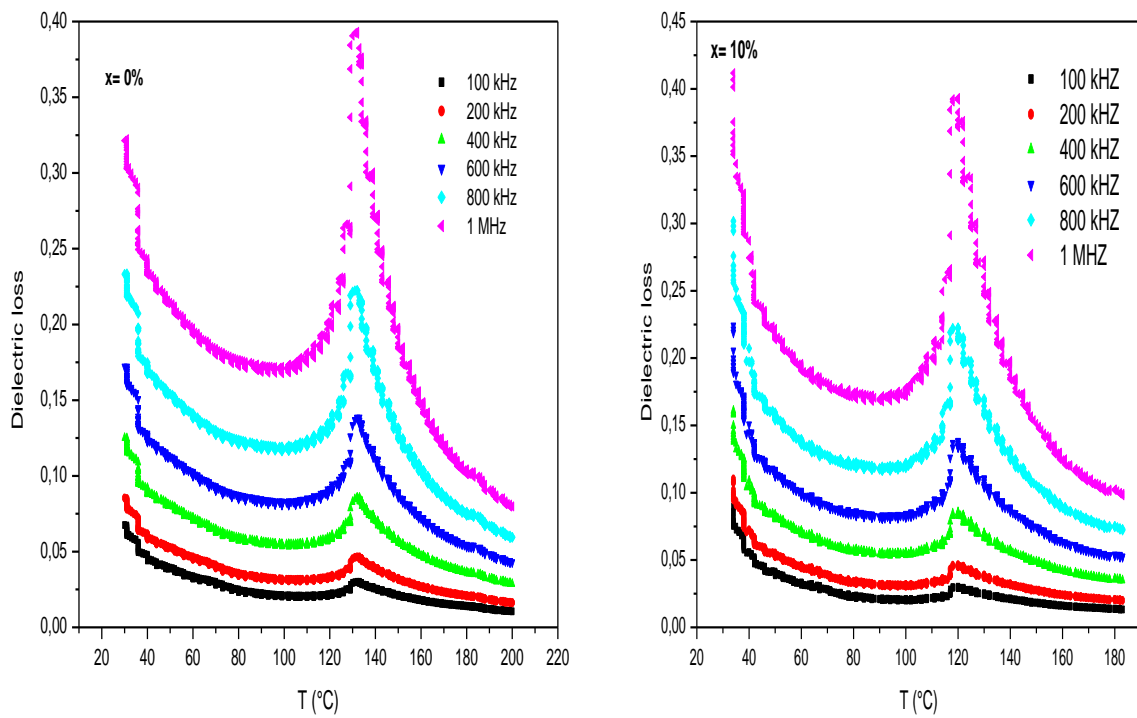


Figure IV.14: Evolution des pertes diélectriques des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour des fréquences allant de 10 kHz à 100 kHz.



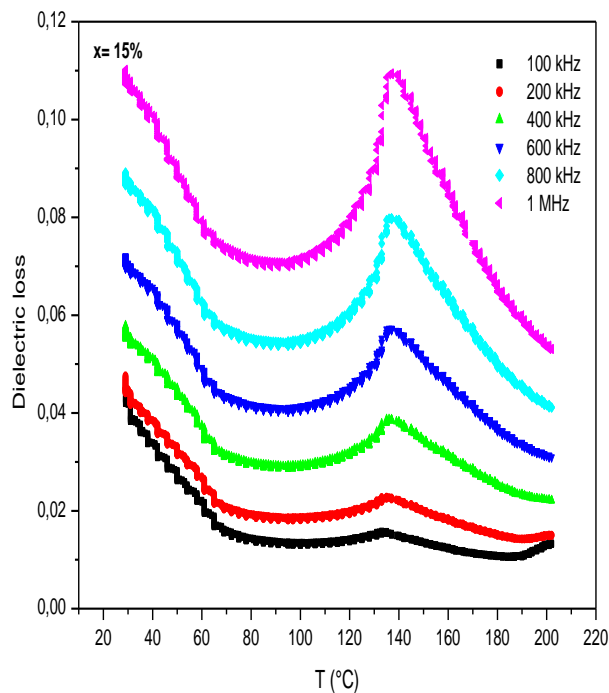


Figure IV.15: Evolution des pertes diélectriques des composés BL_xT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour des fréquences allant de 100 kHz à 1MHz.

Pour les fréquences inférieures à 100 kHz, ($f_r \leq 100$ kHz) (Figure IV.14), on observe très clairement l'existence d'une transition de phase ferroélectrique-paraelectrique de BT. Elle se traduit sur ces courbes par une variation brutale des pertes diélectriques. L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, traduisant un maximum des pertes diélectriques, puis diminue. Cette diminution, causée par l'augmentation de la température, entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des parois de domaines [20, 21]. D'autre part, l'évolution de ces spectres diélectriques présente aussi le comportement non relaxeur du matériau pur BT ($x=0$).

Pour les fréquences supérieures à 100 kHz, ($f_r \geq 100$ kHz) (Figure IV.15), nous observons une évolution contraire des pertes diélectriques avec l'augmentation de la fréquence de mesure. Il est intéressant donc de constater que l'évolution des pertes en fonction de la température, pour les fréquences supérieures à 100 kHz, est similaire à celle de la permittivité diélectrique. Ceci en accord avec la tendance qui dit que «plus la permittivité

est élevée, plus les pertes sont élevées», confirmant que les pertes intrinsèques contribuent fortement aux pertes totales dans ces matériaux.

D'autre part, l'évolution des pertes en fonction de la température pour ($x=10\%$, 15% et 20%) en lithium, montre que la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique devient diffuse. En effet, les pics des pertes en fonction de la température deviennent plus larges, ce qui est en accord avec l'évolution de la permittivité diélectrique.

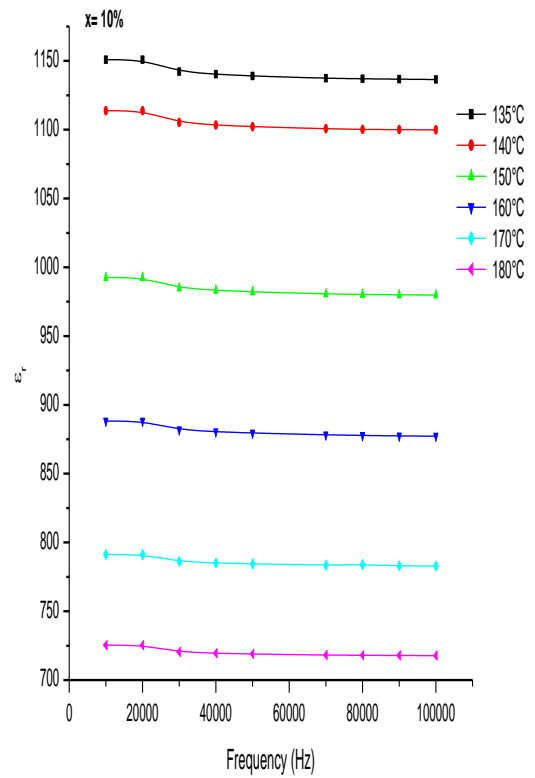
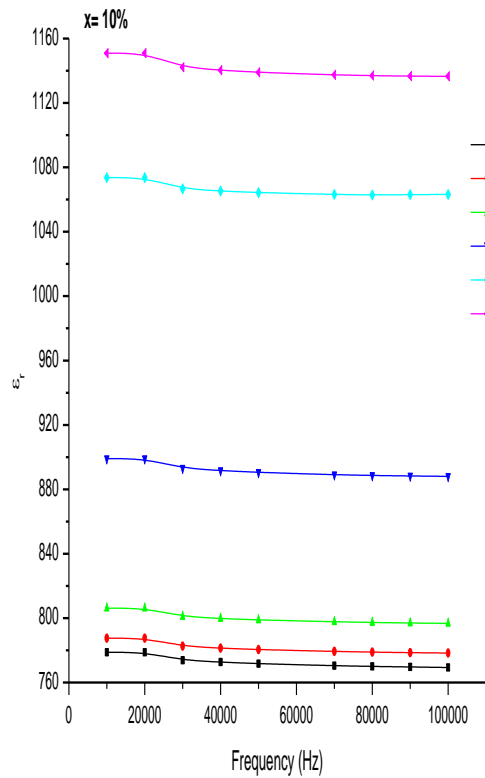
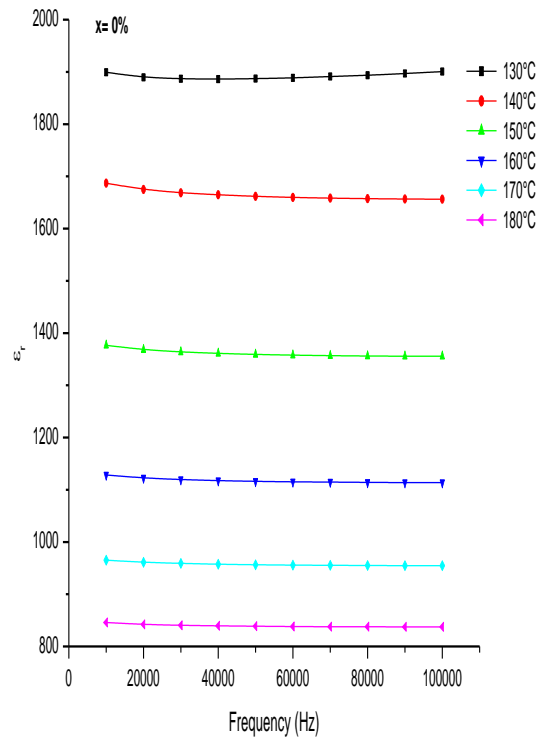
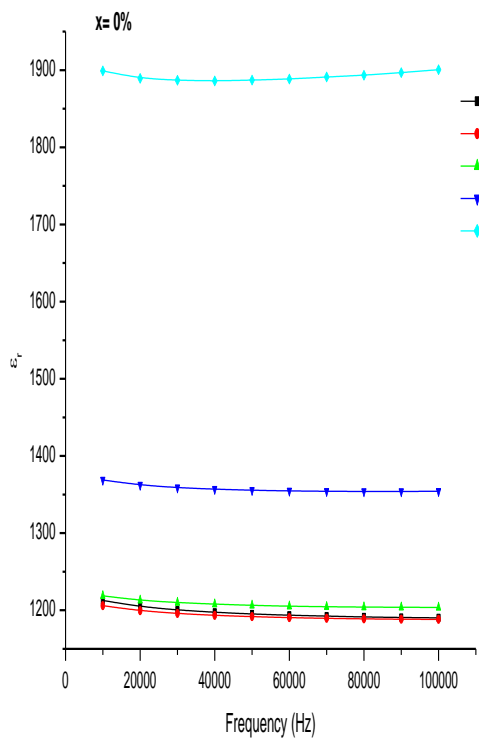
IV.C.3- Etudes de (ϵ_r) du matériau BLxT en fonction de la fréquence

Une étude diélectrique en fonction de la fréquence a été réalisée dans la gamme [10kHz-2MHz] des BLxT frittés à 1100°C durant 4h.

Pour $f_r \leq 100$ kHz (Figure IV.16), les variations de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes températures sont à peu près indépendantes de la fréquence pour BT et BLxT ($x = 0.1, 0.15$ et 0.20). On note bien pour BT pur ($x=0$) l'augmentation de la constante diélectrique avec la température, jusqu'à un point critique, $T= 130^\circ\text{C}$. Alors que dans l'intervalle $T>130^\circ\text{C}$, on observe une évolution inverse. En effet, la constante diélectrique diminue lorsque la température augmente. Tout se passe comme si la température $T=130^\circ\text{C}$ jouait le rôle d'un point de symétrie de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures de mesure.

Ce point de symétrie, $T=130^\circ\text{C}$, correspond d'après la littérature à la température de transition T_c [17,18], à laquelle BT transite de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. A partir d'une telle évolution, on peut prévoir la température de transition ferro-paraélectrique. Donc dans l'intervalle de mesure $T < 130^\circ\text{C}$ la propriété dominante est la ferroélectricité, ainsi, le moment dipolaire est important par ce que la distorsion de la structure pérovskite, sous l'influence de la température, est accompagnée d'un déplacement relatif des ions.

L'allure des courbes $\epsilon_r(f)$ enregistrées sur les composés BLxT ($x > 0$) est isotopique à celle de BaTiO_3 , et elles diffèrent les unes des autres seulement par les valeurs de la constante diélectrique et de la température de transition.



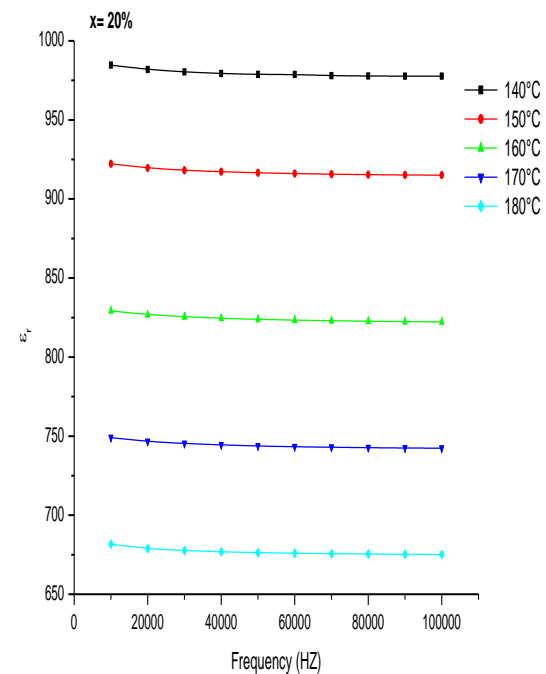
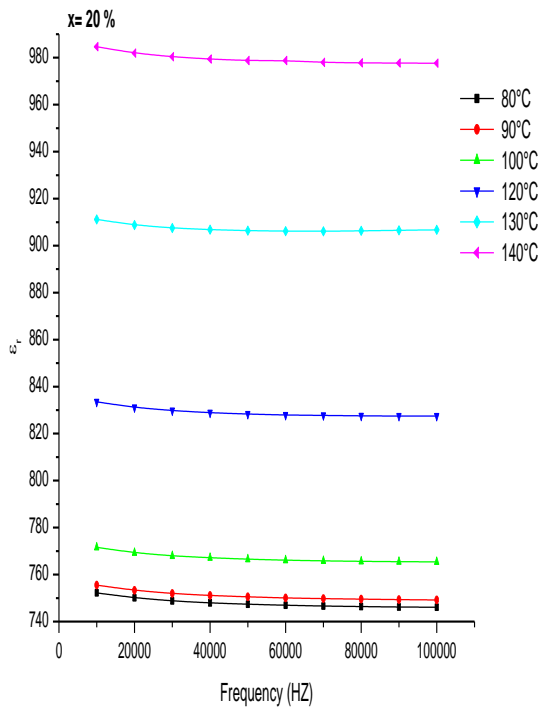
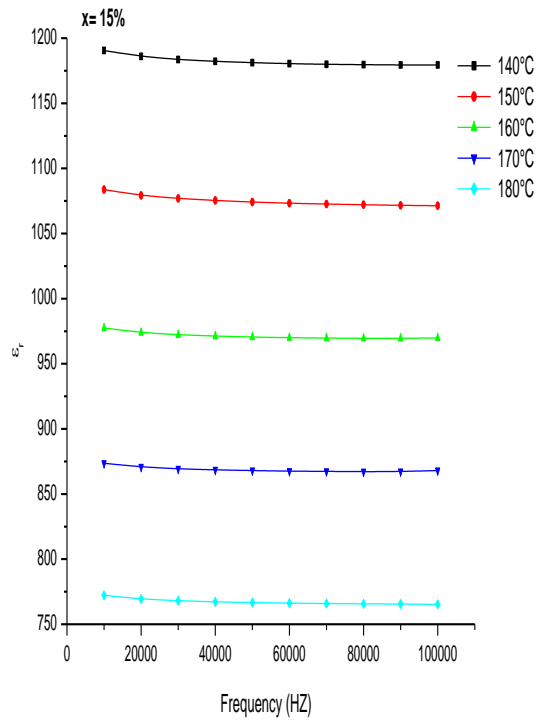
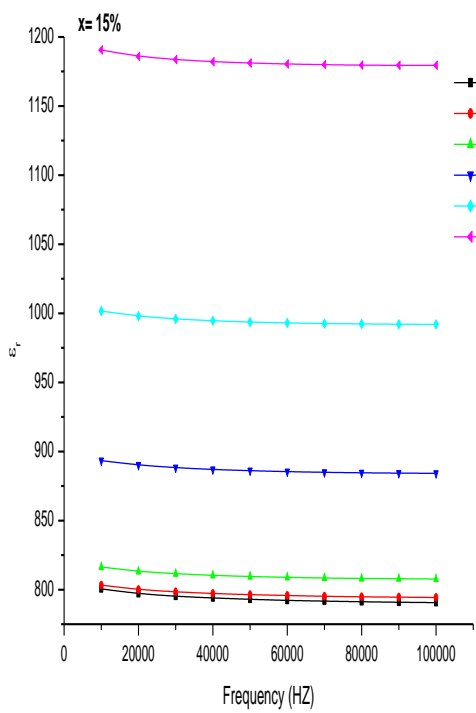
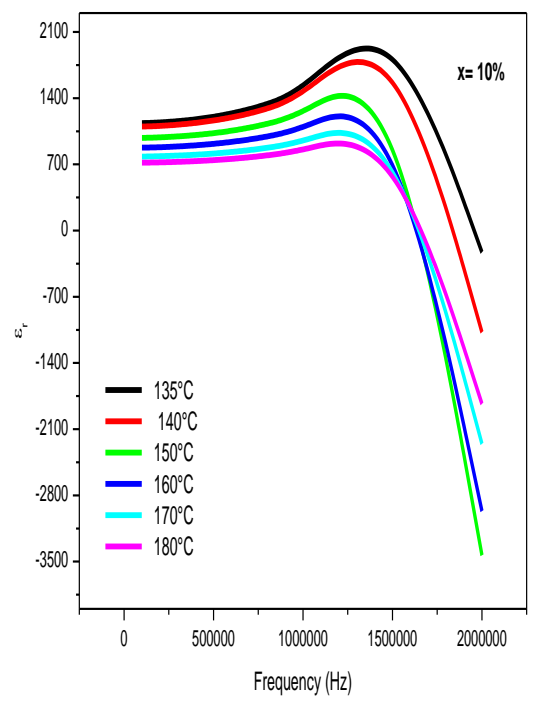
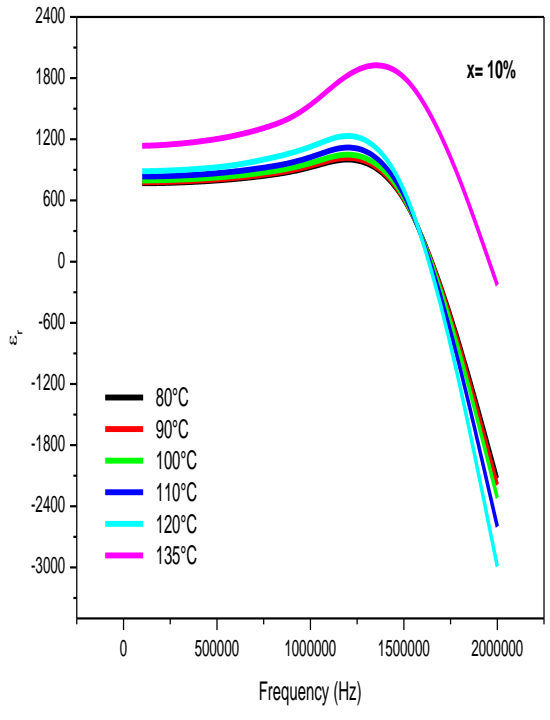
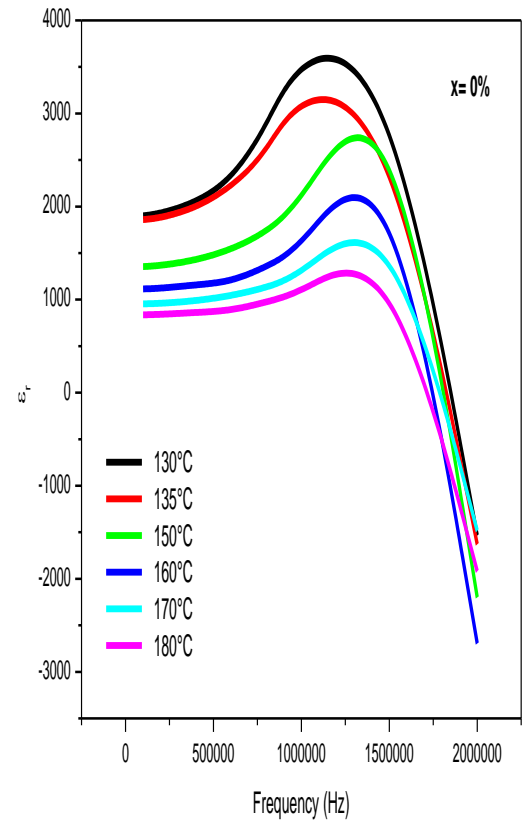
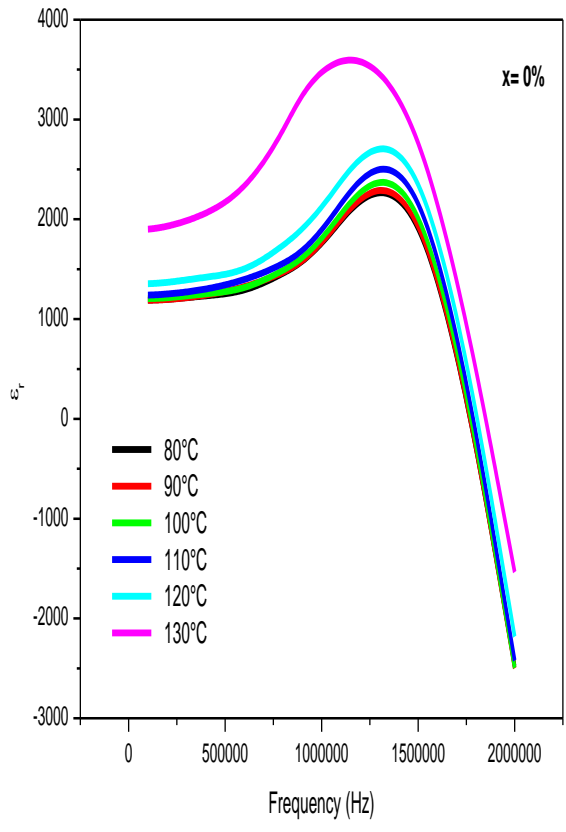


Figure IV.16: La constante diélectrique en fonction de la fréquence ($f_r \leq 100$ kHz) pour différentes températures des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h.

Pour $f_r \geq 100$ kHz, (Figure IV.17) les variations de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes températures présentent une évolution particulière pour BT pur ($x=0$). En effet, lorsque la fréquence augmente, ϵ_r passe par un maximum, puis décroît, en passant par un minimum avant de croître à nouveau. C'est un phénomène identique à une résonance à une fréquence donnée. Cette observation est aussi valable pour les autres composés aux différentes concentrations en lithium (Li).

Pour BT pur, le maximum de ϵ_r se déplace lorsque la température change. De plus, ce déplacement s'effectue vers les basses fréquences lorsque la température de mesure augmente, et ce pour toutes les températures inférieures à 130°C (Figure IV.17) ($x=0$), alors que pour les températures supérieures à 130°C , le déplacement s'effectue vers les hautes fréquences. Nous avons tracé, sur la figure IV.18, l'évolution de cette fréquence de résonance en fonction de la température pour BT pur ($x=0$). Cette figure montre que la fréquence associée à $\epsilon_{r \text{ max}}$ diminue jusqu'à une valeur minimale (f_m) à la température $T=130^\circ\text{C}$, puis augmente pour les hautes températures. Ce point, $T=130^\circ\text{C}$, correspond bien, d'après la littérature, à la température de transition T_c , à laquelle BT transite de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique [17]. Donc la température a pour effet de déplacer la position fréquentielle du pic de résonance diélectrique vers des basses fréquences dans la phase ferroélectrique et vers les hautes fréquences dans la phase paraélectrique. Cette température à laquelle s'effectue le changement du sens de déplacement dépend de la concentration en Li ; elle croît lorsque le taux en Li augmente. Nous pouvons donc conclure que le lithium augmente légèrement la température de transition ferroélectrique paraélectrique.



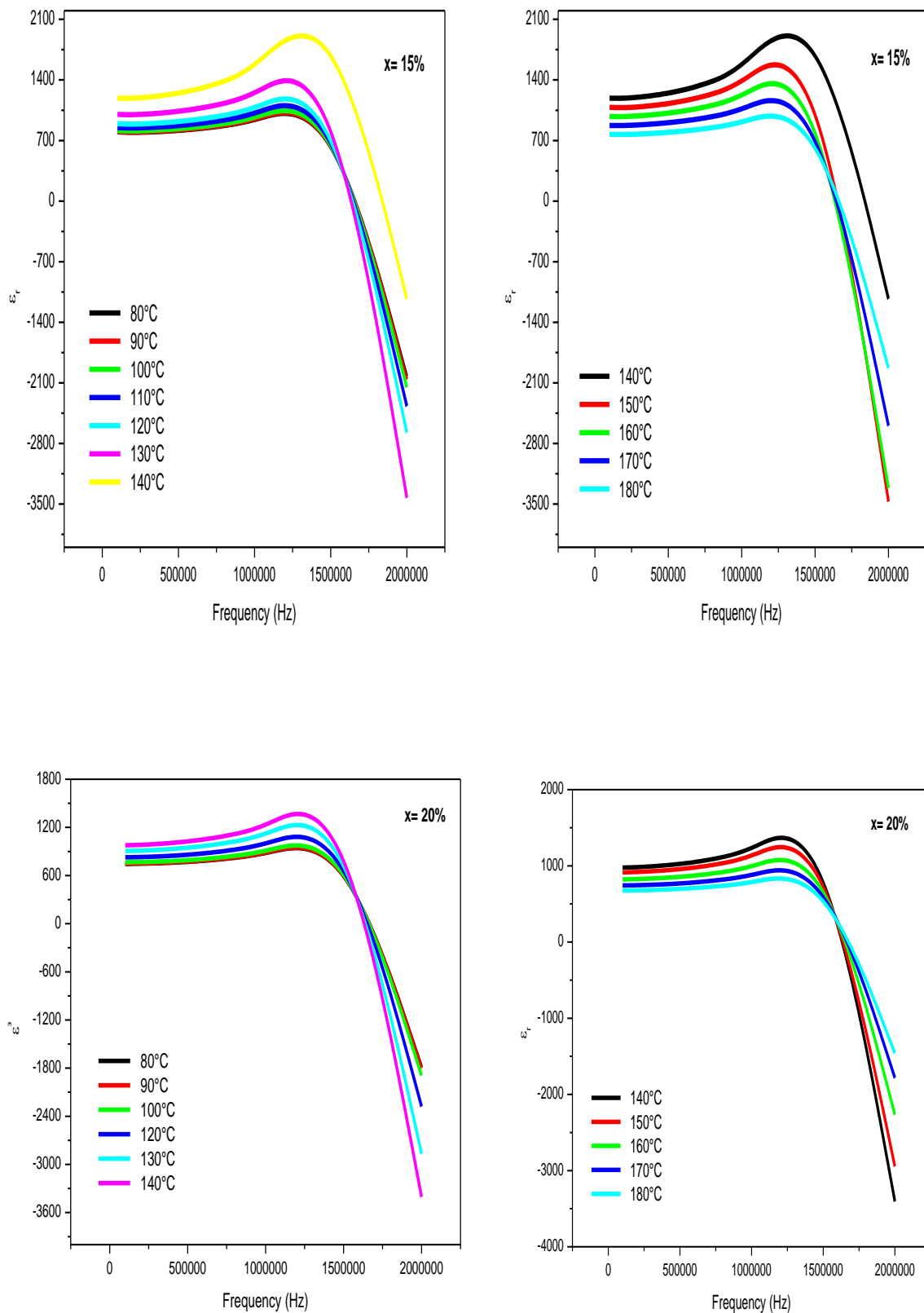


Figure IV.17: La constante diélectrique en fonction de la fréquence ($f_r \geq 100$ kHz) pour différentes températures des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h.

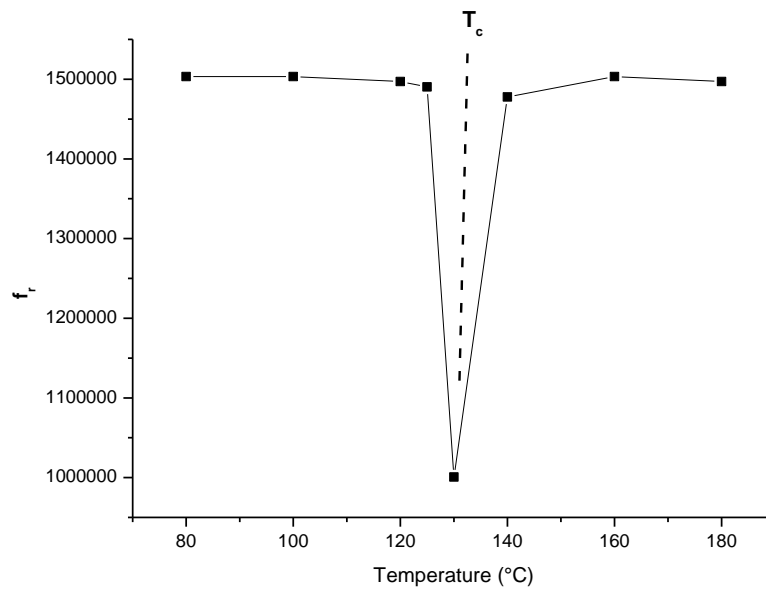


Figure IV.18: L'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la température pour le BT ($x=0$) fritté à 1100 °C durant 4h.

III.D- Etude des propriétés piézoélectriques de BLxT

Nous avons effectué une étude des propriétés piézoélectriques des céramiques BLxT. Les coefficients piézoélectriques sont déterminés en se basant sur les fréquences de résonance et antirésonance pour chaque température de mesure. Les expressions littérales des différents facteurs piézoélectriques ont été rappelées au chapitre III.

III.D.1- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{33}

La figure IV.19 donne l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{33} en fonction de la température pour les compositions BLxT ($x= 0\%$, 10% et 15%) frittées à 1100°C pendant 4 heures. On remarque que ce coefficient décroît au fur et à mesure que la température augmente. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui sont responsables au désordre dans le matériau.

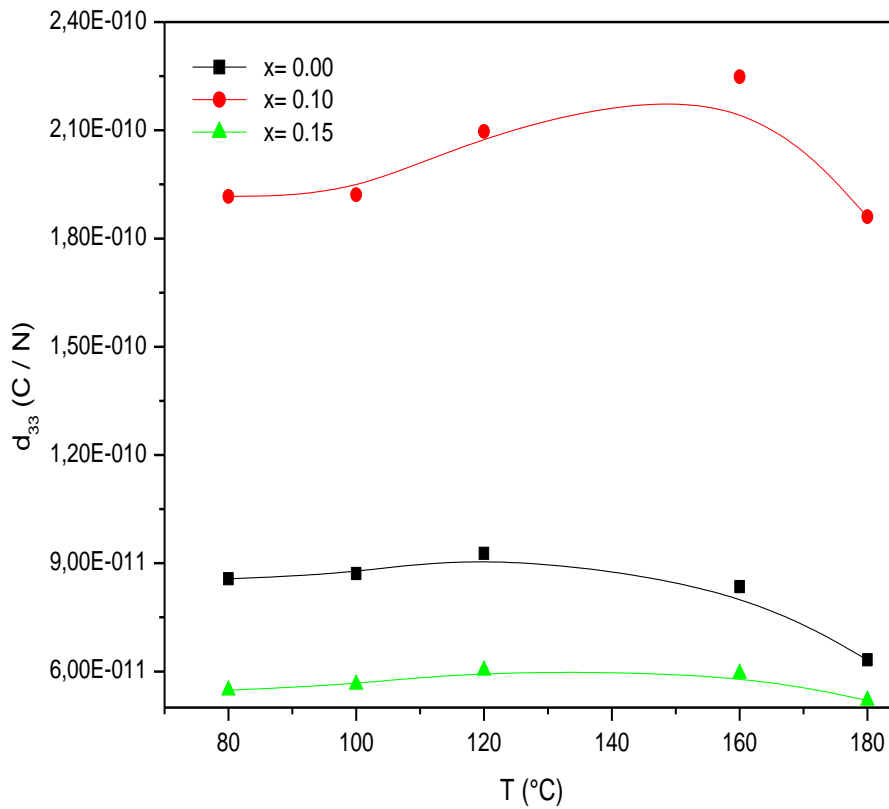


Figure IV.19: Variation du coefficient de charge d_{33} en fonction de la température pour la composition de BLxT.

III.D.2- Le coefficient piézoélectrique de tension g_{33}

L'évolution du coefficient de tension, g_{33} , en fonction de la température, du matériau BLxT fritté à 1100°C pendant 4h, est représentée sur la figure IV.20. On y observe que pour les échantillons avec $x=0.10$ et 0.15 , la valeur de ce coefficient diminue légèrement quand la température augmente, puis croît tout aussi légèrement montrant un minimum aux environs de 160°C, alors que pour l'échantillon pur cette valeur reste pratiquement constante avant de croître très légèrement au-delà de 120°C. De manière générale, les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement à l'évolution de la température, ce qui a pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des matériaux.

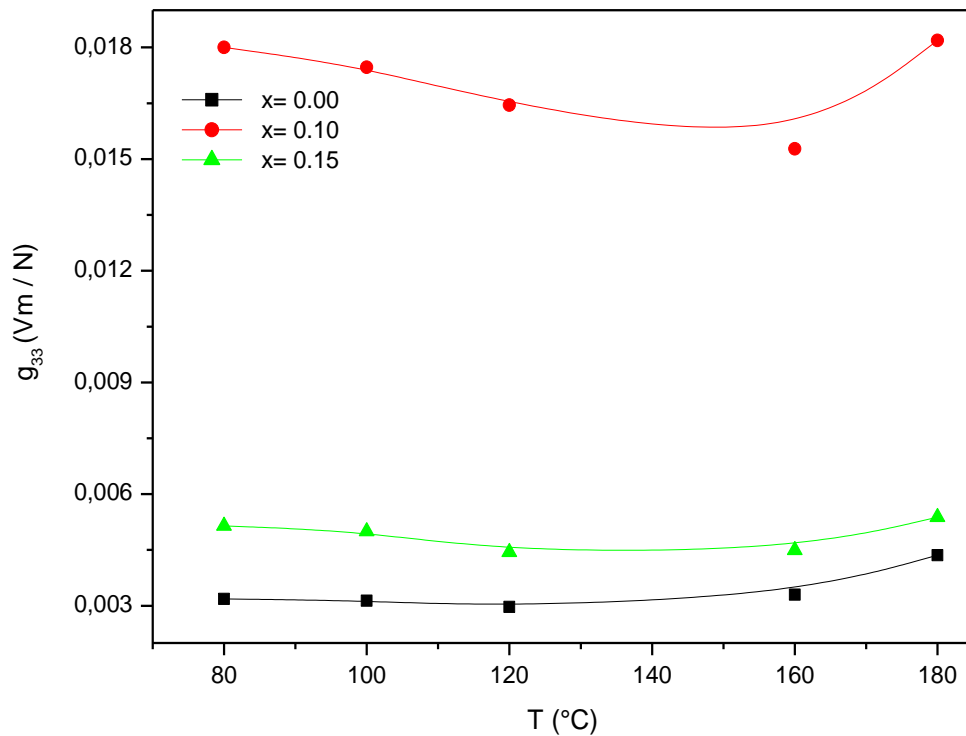


Figure IV.20: Variation du coefficient de tension g_{33} en fonction de la température pour la composition de BLxT.

Les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8 suivants regroupent les valeurs des paramètres, déduites des mesures diélectriques (constante diélectrique, fréquences de résonance et d'antirésonance, coefficients d_{33} et g_{33}) des céramiques BT ($x=0\%$) et BLxT ($x=10\%$ et 15%) frittées à 1100°C pendant 4 h. avec l'augmentation de la fraction molaire de Li pour BLxT ($x=10\%$), On y constate que le coefficient piézoélectrique de charge, d_{33} , évolue de manière inverse à celle du coefficient g_{33} ; en effet, la valeur du coefficient d_{33} passe de 92 pC/N (autour de 120°C) enregistrée pour BT pur, et atteint sa valeur maximale de 224.83 pC/N pour la concentration 0.10 (autour de 160°C) avant de prendre la valeur 60 pC/N pour $x = 0.15$. La valeur observée pour $x = 0.10$ est inférieure à celle valant 260 pC/N mais pour un faible taux de concentration en lithium $x = 0.03$, rapportée Takeshi Kimura [22]. C'est dire que les valeurs optimales des coefficients en question devraient être observées pour les faibles substitutions en Li.

T (°C)	ϵ_r	f_r	f_a	k_p	d_{33} (C/N)	g_{33} (Vm/N)
80	3040	1503396	1992946	0.7353	$8.5721 \cdot 10^{-11}$	$3.1861 \cdot 10^{-3}$
100	3140	1503396	1992946	0.7353	$8.7119 \cdot 10^{-11}$	$3.1350 \cdot 10^{-3}$
120	3530	1503396	1999216	0.7384	$9.2762 \cdot 10^{-11}$	$2.9693 \cdot 10^{-3}$
160	2860	1503396	1999216	0.7384	$8.3497 \cdot 10^{-11}$	$3.2988 \cdot 10^{-3}$
180	1640	1503396	1999216	0.7384	$6.3228 \cdot 10^{-11}$	$4.3563 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.6 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance et planar coefficient de couplage piézo-électrique de la céramique BT (x=0%) frittée à 1100 °C pendant 4 h.

T(°C)	ϵ_r	f_r	f_a	k_p	d_{33} (C/N)	g_{33} (Vm/N)
80	1203	1497126	1999216	0.7424	$1.9165 \cdot 10^{-10}$	$1.8002 \cdot 10^{-2}$
100	1276	1503396	1992946	0.7353	$1.9214 \cdot 10^{-10}$	$1.7467 \cdot 10^{-2}$
120	1535	1497126	1999216	0.7424	$2.0968 \cdot 10^{-10}$	$1.6453 \cdot 10^{-2}$
160	1702	1503396	1992946	0.7353	$2.2483 \cdot 10^{-10}$	$1.5274 \cdot 10^{-2}$
180	1156	1503396	1999216	0.7384	$1.8607 \cdot 10^{-10}$	$1.8189 \cdot 10^{-2}$

Tableau IV.7 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance et planar coefficient de couplage piézo-électrique de la céramique BLxT (x=10%) frittée à 1100 °C pendant 4 h.

T(°C)	ϵ_r	f_r	f_a	k_p	d_{33} (C/N)	g_{33} (Vm/N)
80	1203	1497126	1999216	0.7424	$5.4789 \cdot 10^{-11}$	$5.1465 \cdot 10^{-3}$
100	1243	1497126	1999216	0.7424	$5.6427 \cdot 10^{-11}$	$4.9970 \cdot 10^{-3}$
120	1440	1509665	1992946	0.7353	$6.0297 \cdot 10^{-11}$	$4.4388 \cdot 10^{-3}$
160	1496	1509665	1999216	0.7343	$5.9445 \cdot 10^{-11}$	$4.4901 \cdot 10^{-3}$
180	1092	1497126	1992946	0.7393	$5.1983 \cdot 10^{-11}$	$5.3789 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.8 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance et planar coefficient de couplage piézo-électrique de la céramique BLxT (x=15%) frittée à 1100 °C pendant 4 h.

IV.D.3- Types de comportements ferroélectriques

IV.D.3.1- Les ferroélectriques classiques

Les ferroélectriques classiques sont caractérisés par une transition de phase abrupte, à T_C , de la phase polaire vers la phase non polaire, traduite par la discontinuité de ϵ_r à T_C , la température de transition T_C étant indépendante de la fréquence. Le comportement paraélectrique d'un ferroélectrique normal est parfaitement décrit par la loi habituelle de Curie - Weiss:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{C}(T - T_0) \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Où C et T_0 sont respectivement la constante et la température de Curie - Weiss.

La figure IV.21, représente (ϵ_r^{-1}) en fonction de la température pour les fréquences comprises entre 500Hz et 2MHz du composé BaTiO_3 dopé au Li (BLxT). Cette figure montre que La loi de Curie -Weiss est bien respectée pour le titanate de baryum pur, car les courbes de $\epsilon_r^{-1}(T)$ sont des quasi droites, donc la transition est typiquement celle de Curie – Weiss. Mais l'insertion de 10% de Li dans la matrice de BaTiO_3 indique une déviation des points expérimentaux, par rapport à la loi standard de Curie -Weiss. De plus cette déviation devient importante avec l'augmentation du taux de lithium ($x=15\%$), ce qui montre que cette loi n'est plus applicable.

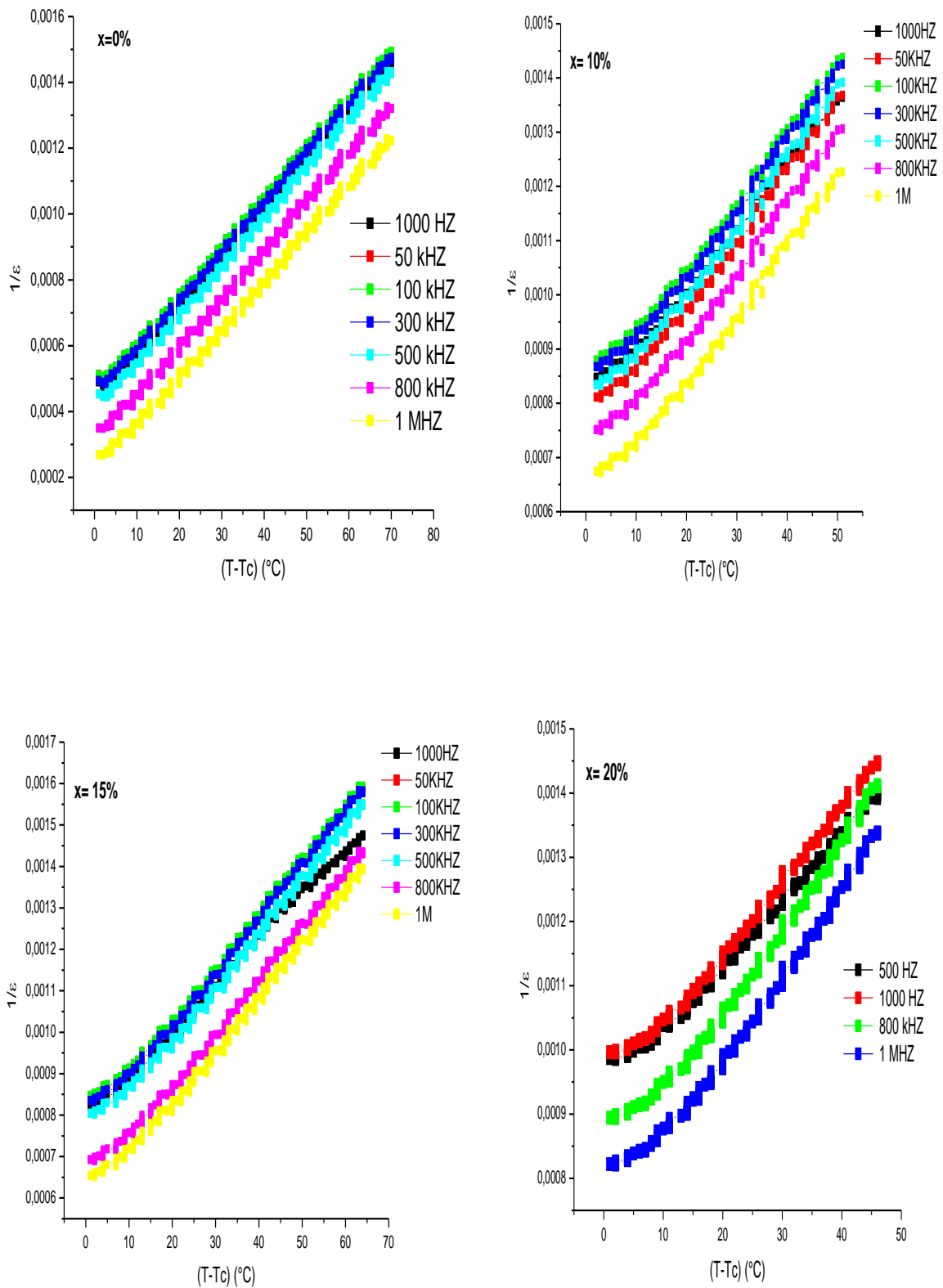


Figure IV.21: Comportement ferroélectrique du composé BT, BL₁₀T, BL₁₅T et BL₂₀T et leur comparaison à la loi de Curie – Weiss.

En effet, le pic de la transition ferroélectrique-paraélectrique est assez diffus, ce qui rend difficile la détermination de la température de transition pour laquelle la céramique bascule de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique [23]. Ce caractère diffus peut être expliqué par l'existence de microrégions polaires dans la phase paraélectrique à une température supérieure à T_m [24,25]. Pour déterminer la température de Curie, nous avons eu recours à la loi de puissance linéarisée, tenant compte du caractère diffus des transitions (voir paragraphe suivant).

A partir des mesures, on peut déterminer les valeurs de la constante de Curie, C ; ces dernières sont reportées dans le tableau IV.9. On y observe que la constante de Curie de $BaTiO_3$ décroît avec la fréquence jusqu'à 100kHz, puis elle augmente. Mais cette augmentation devient très faible pour $BL_{10}T$ puis elle disparaît totalement à 15% en lithium. Ce résultat montre qu'aux alentours de cette fréquence, les dipôles deviennent de plus en plus figés pour le composé $BL_{15}T$.

Constante de Curie – Weiss (C) de BL_xT			
Fréquence kHz	x=0%	x=10%	x=15%
1	67486	88772	90090
50	67252	83418	80616
100	67239	84095	80108
300	67312	84003	80009
500	67327	84049	79879
800	67824	83609	80258
1000	68701	83912	80574

Tableau IV.9: la constante de Curie (C) de BL_xT ($x=0, 10$ et 15%) en fonction de la fréquence.

IV.D.3.2- Transition diffuse

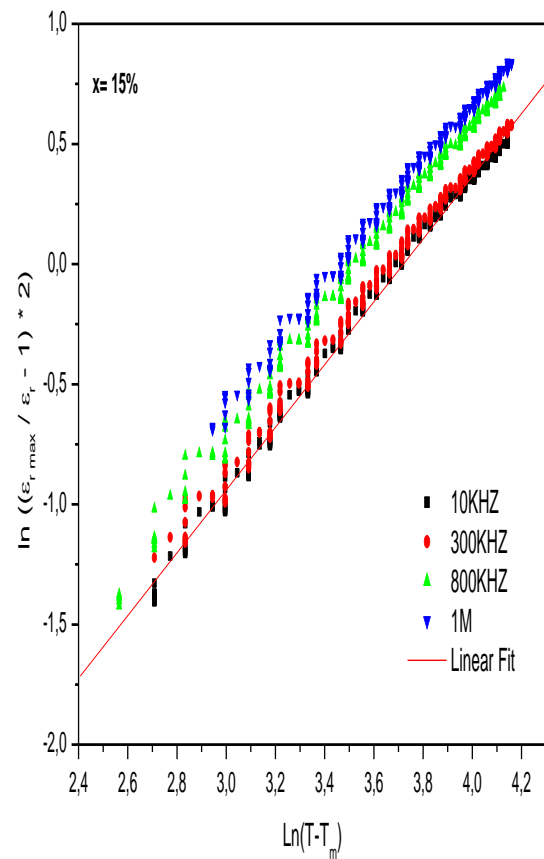
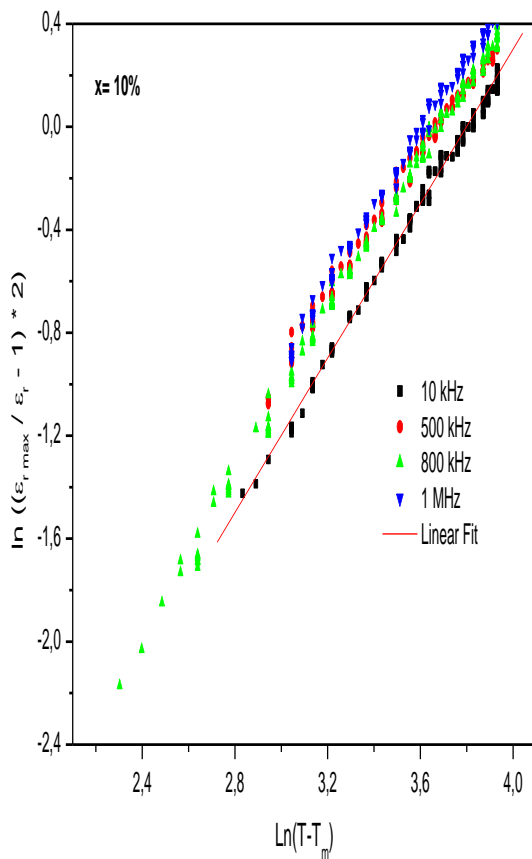
IV.D.3.2.1- La loi d'Uchino

Entre les ferroélectriques classiques et relaxeurs, il existe une autre famille qui manifeste un maximum très diffus de la constante diélectrique, insensible à la variation de la fréquence. La variation thermique de la constante diélectrique, dans la région para électrique ($T > T_m$), pour ces matériaux, peut être approchée par la loi d'Uchino modifiée [26,27] voir chapitre III.

IV.D.3.2.2- Application aux matériaux BLxT

Nous avons vu que BL₁₀T et BL₁₅T montrent un comportement diélectrique non classique. Ce comportement se traduit par une déviation des points expérimentaux par rapport à la loi standard de Curie – Weiss. Leur comportement (BL_xT, x=10% ,15% et 20%) peut alors être approché par la loi d’Uchino modifiée, (Eq.IV.3) Ci dessous, et illustré sur la figure IV.22.

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{\epsilon_{\text{max}}}{\epsilon_r} - 1 \right) * 2 \right] = \gamma \text{Ln} [T - T_m] - \gamma \text{Ln}(\delta) \quad (\text{Eq. IV.3})$$



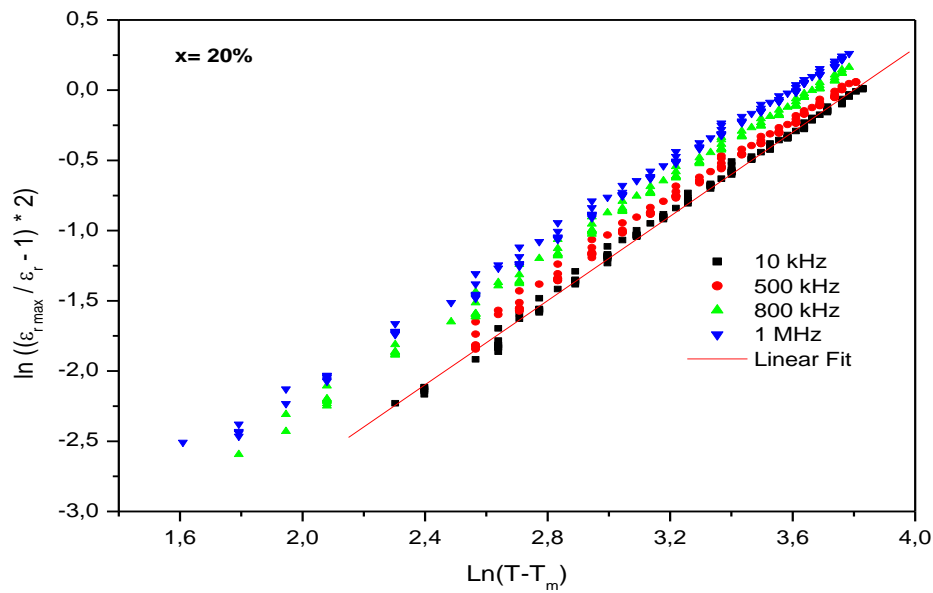


Figure IV.22: Modélisation du comportement paraélectrique des composés BLxT.

En effet, cette loi a été montrée adéquate pour décrire le comportement thermique de la majorité des transitions diffuses, indépendamment de leur caractère relaxant ou non. La figure IV.22 présente la description des résultats obtenus sur les échantillons de BaTiO₃ dopée au Li (BLxT) avec (x=10, 15 et 20%). Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite, permettant ainsi la détermination du coefficient γ qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi standard de Curie-Weiss (Si $\gamma=1$ on se ramène à la loi standard de Curie-Weiss). Les valeurs trouvées de γ sont consignées dans le tableau IV.10.

Les valeurs de γ de BLxT en fonction de la fréquence			
Fréquence kHz	x=10%	x=15%	x=20%
10	1.32	1.52	1.55
500	1.27	1.36	1.45
800	1.31	1.53	1.57
1000	1.25	1.48	1.54

Tableau IV.10: Les valeurs de γ en fonction de taux de lithium de BLxT à différentes fréquences.

En ce qui concerne les valeurs du facteur de diffusion δ sont rapportées dans le tableau IV.11.

Les valeurs de δ de BLxT en fonction de la fréquence			
Fréquence kHz	x=10%	x=15%	x=20%
10	41.15	44.60	44.66
500	37.84	39.91	42.44
800	34.66	39.69	40.17
1000	32.15	37.16	40.58

Tableau IV.11: Les valeurs de δ en fonction de taux de lithium de BLxT à différentes fréquences.

IV.D.4- Evolution de la conductivité en fonction de la température

La figure IV.23, représente la variation de la conductivité de BLxT, en fonction de la température à différentes fréquences. On y observe que la conductivité passe par un maximum à la température de transition ferroélectrique-paraélectrique, T_m . En plus, elle augmente en fonction de la fréquence ; elle passe de la valeur 0,00 (S.I) pour 100 kHz à la valeur 0,02 (S.I) pour la fréquence 15 MHz (figure IV.23, de BL₁₀T). L'allure des courbes de la conductivité enregistrées pour les autres composés BLxT (x=15% et 20%) reste la même, et elles diffèrent les unes des autres seulement par la position de la température de transition T_m .

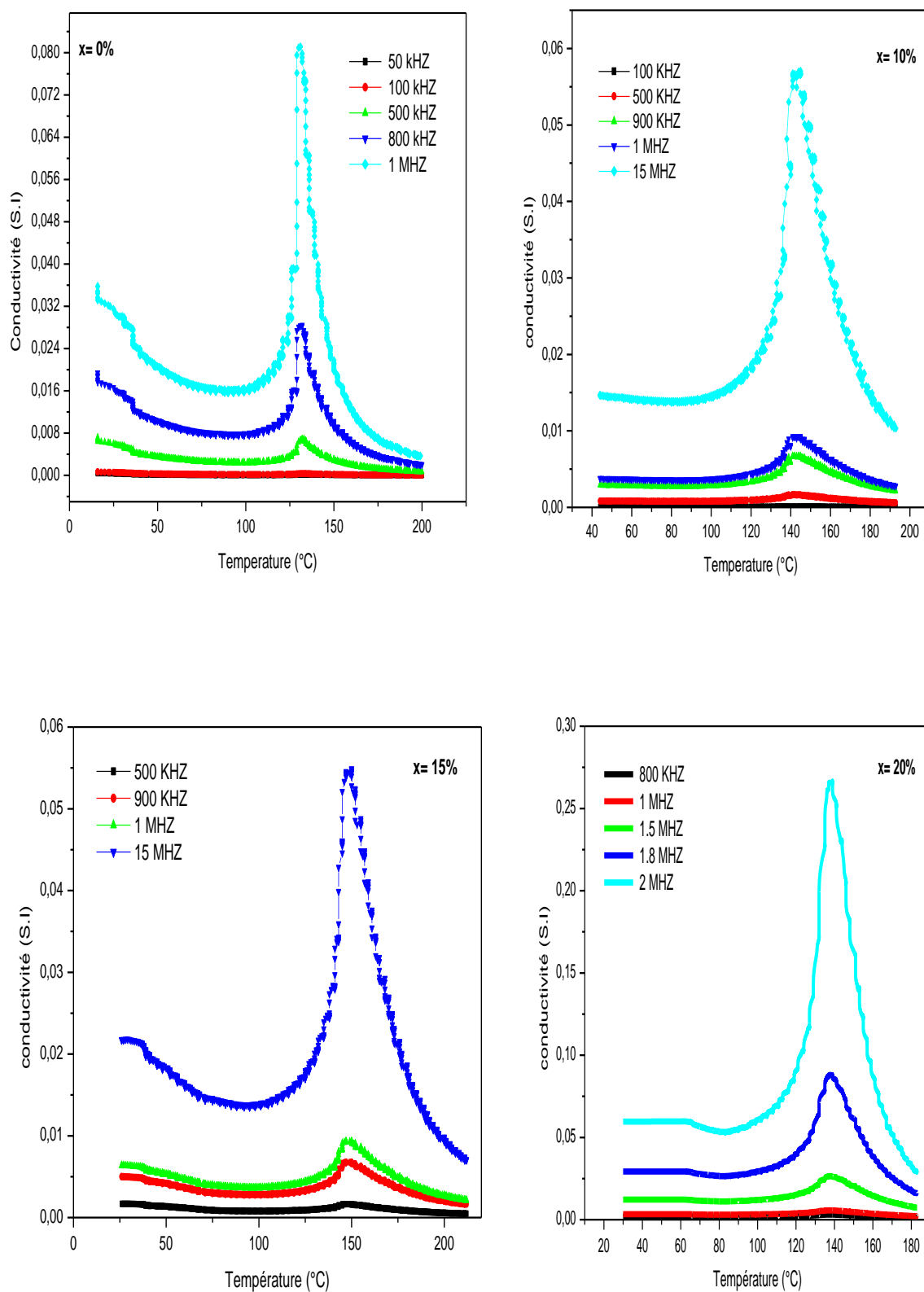
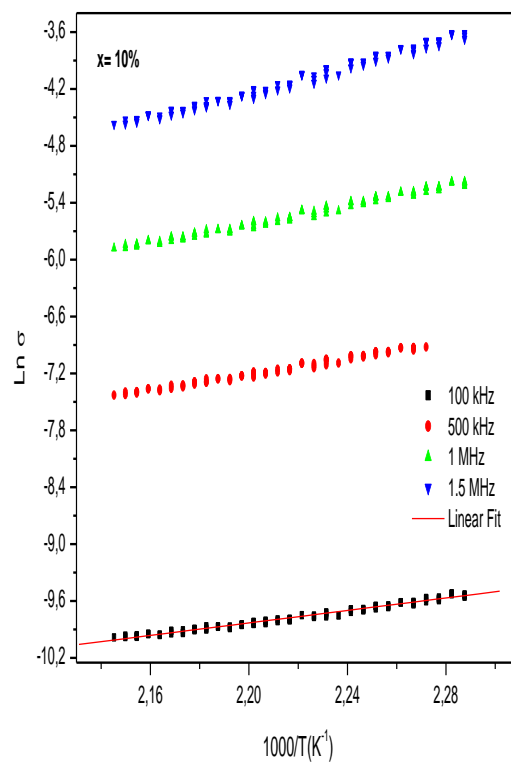
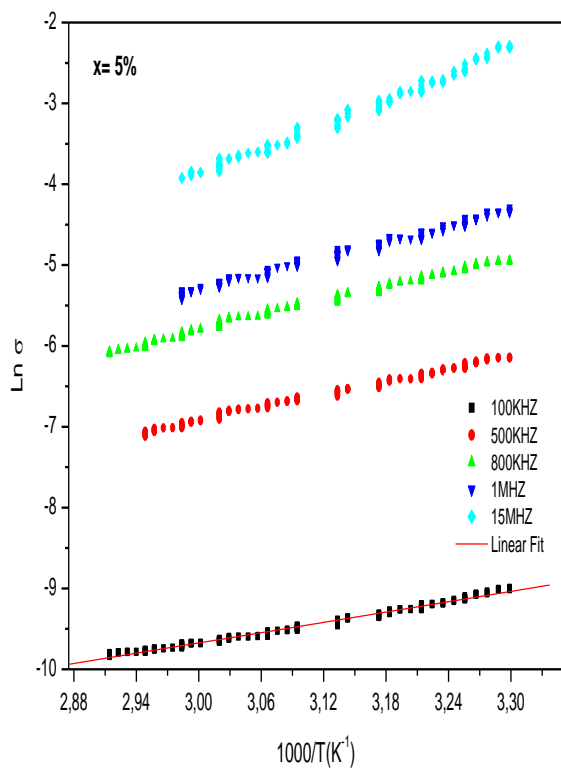


Figure IV.23 : Evolution de la conductivité de BL_xT calculée en fonction de la température.

Les courbes de la figure IV.24 représentant $\text{Ln}(\sigma) = f(1/T)$, étant des droites, les énergies d'activation thermique peuvent être calculées facilement à différentes fréquences. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau IV.12 ci-dessous.



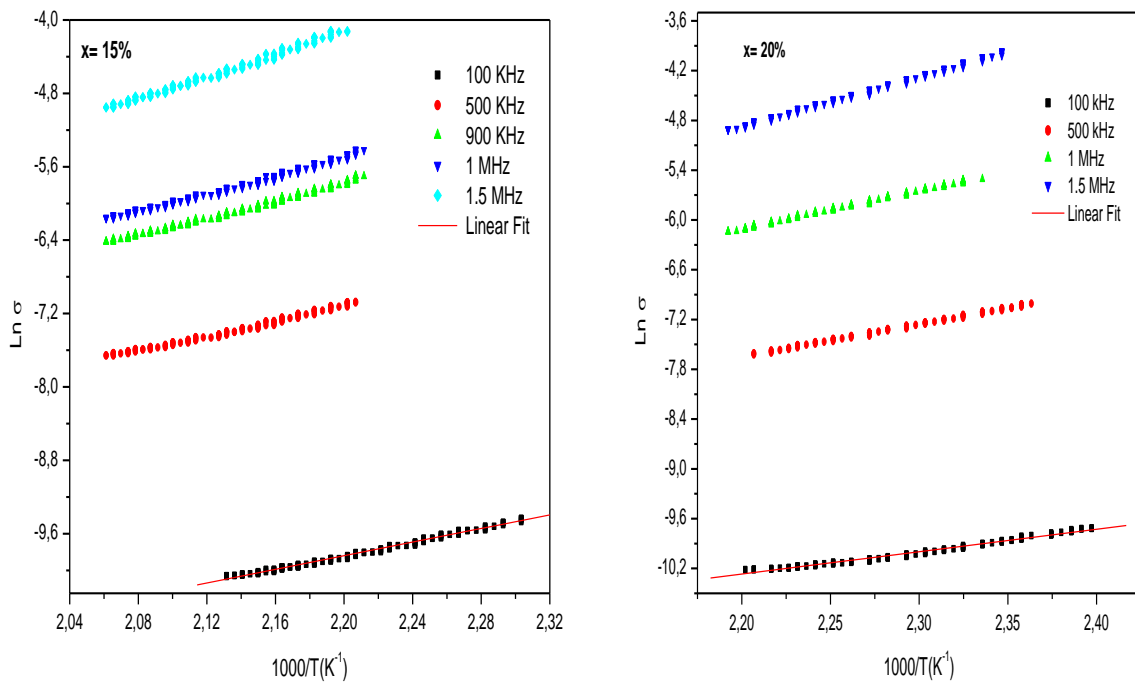


Figure IV.24: Loi d'Arrhenius appliquée sur l'échantillon BL_xT (x=10%, 15% et 20%) pour différentes fréquences.

Fréquences (kHz)	100	500	900	1000	1500
Ea (eV) « BLT 5% »	0,3035	0,3806	0,4260	0,4831	0,7819
Ea (eV) « BLT 10% »	0,2844	0,3623	0,4082	0,4359	0,5983
Ea (eV) « BLT 15% »	0,3195	0,3736	0,4141	0,4310	0,5816
Ea (eV) « BLT 20% »	0,2323	0,3370	0,3685	0,3956	0,5191

Tableau IV.12: Energie d'activation thermique à différentes fréquences.

La figure IV.25 représente l'énergie d'activation en fonction de la fréquence pour différentes concentrations en lithium (x=10%, 15% et 20%). Elle montre une augmentation des valeurs de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence ; ces dernières sont similaires

que celles rapportés par Fathi Bahri [28], où la valeur d'activation a été calculée à partir de la relation empirique de Vogel-Fulcher ($T_f = 185 \text{ K}$, $f_0 = 1.18 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$, et $E_a = 0,35 \text{ eV}$).

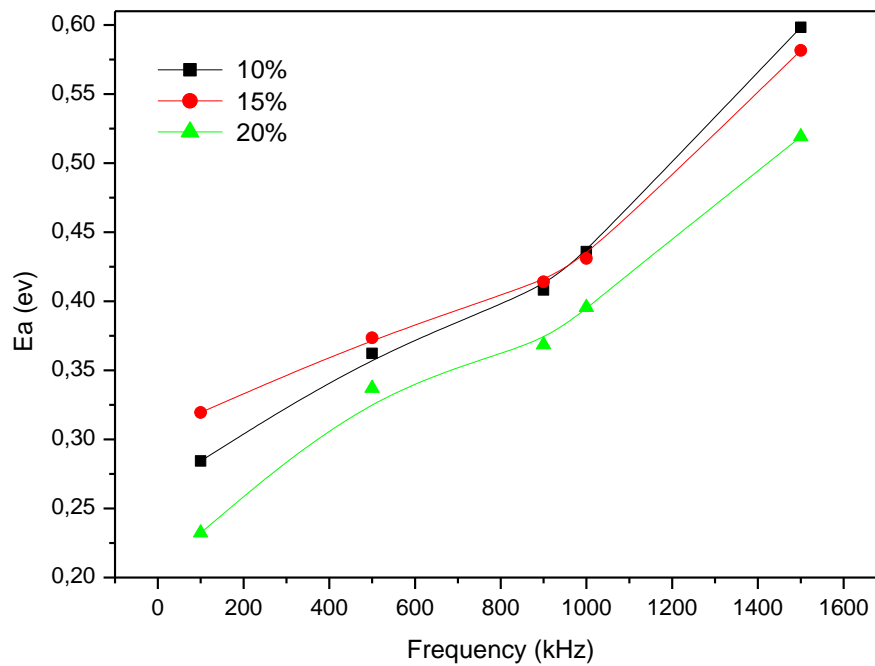


Figure IV.25: Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence.

IV.E- Etude de l'impédance

Les résultats obtenus de l'impédance complexe peuvent être représentés de différentes façons :

diagramme d'Argand ($Z'' = f(Z')$), Z'' et Z' en fonction de la fréquence.

Les diagrammes d'impédance complexe ($Z'' = f(Z')$) relatifs des compositions BLxT ($x=0\%$, 10% , 15% et 20%). obtenus à différentes températures de mesure sont présentés dans la figure IV.26.

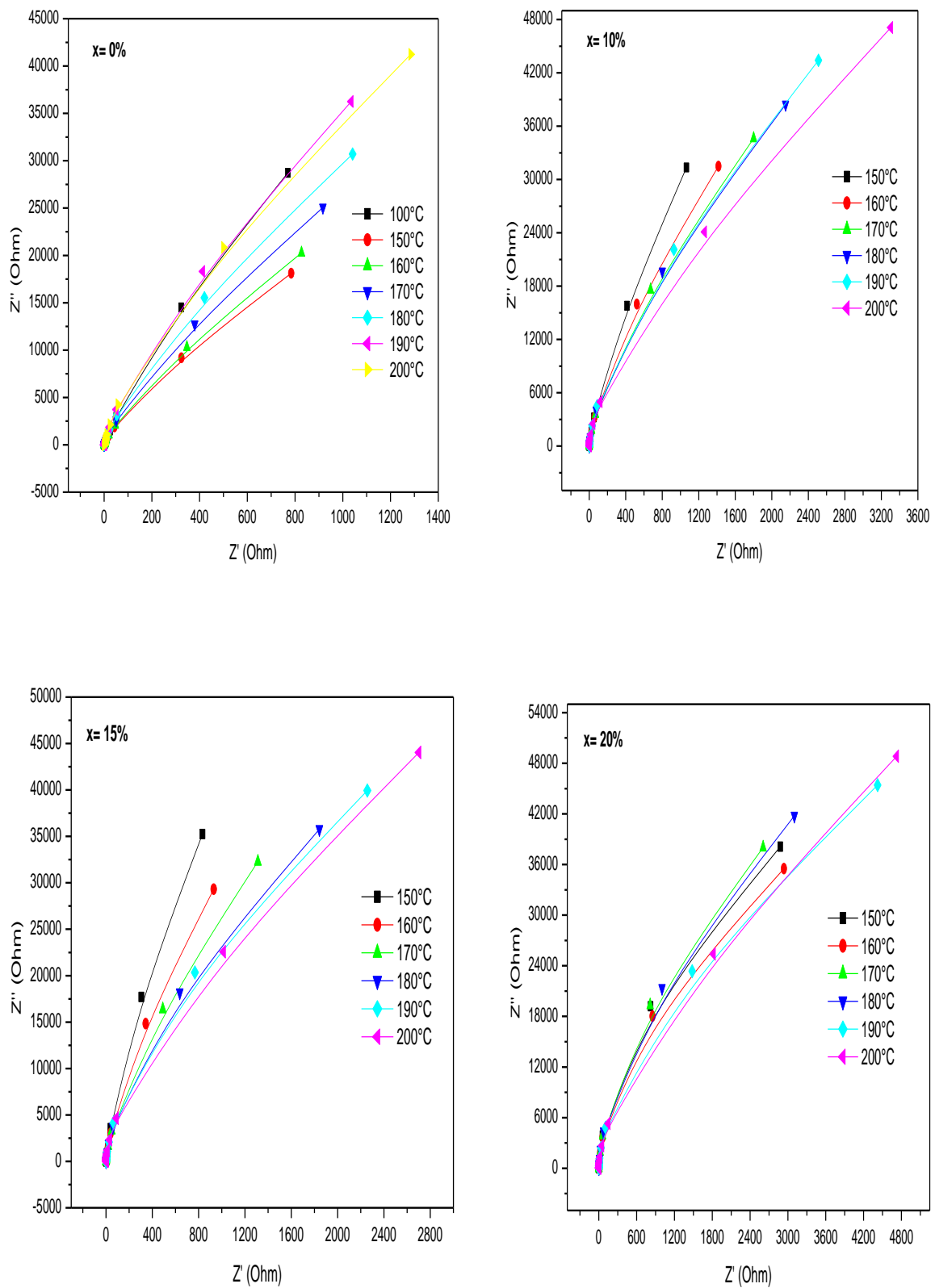


Figure IV.26: Diagrammes d'Argand pour les compositions BLxT à différentes températures.

Les diagrammes d'Argand de ces échantillons présentent un seul semi demi-cercle dans cette gamme de fréquence (Figure IV.26), ce qui signifie que l'interface électrode-matériau et les murs de domaines ne contribuent pas à la réponse électrique [29]. Toutefois, il est possible dans le cas d'une céramique de ne pas observer de façon distincte le second arc. Il peut soit être masqué par un premier semi-arc de cercle déformé, soit être complètement absent du diagramme [30], c'est le cas notamment des composés $ZrO_2: (Y_2O_3+MgO)$ et $Bi_2O_3: Er_2O_3$. Ou bien, puisque nous ne disposons pas d'assez de valeurs en fréquence, nous n'arrivons pas à observer le second arc.

Il est bien connu que la microstructure de la céramique joue aussi un rôle primordial dans le comportement électrique de $BaTiO_3$ dopé par un donneur. En effet, il est possible que, en raison de l'inertie du four, les petits grains de céramique de BT, ont été entièrement oxydés, ce qui explique l'existence d'un seul semi-arc de cercle. Mais pour les céramiques de taille des grains assez grande ($x > 10\%$), si la compensation électrique au cours de frittage est assumée comme le facteur dominant, comme rapporté par Chan et al [29], alors aussi une oxydation complète de ces échantillons causée par le rafraîchissement lent devrait avoir lieu pour expliquer la contribution simple dans l'évolution de Z'' en fonction de Z' .

La figure IV.27 montre la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence (0.5 à 10^6 kHz) pour différentes températures et compositions. Elle montre une diminution en fonction de la fréquence dans la région de basse fréquence suivie d'une région de saturation dans le domaine des hautes fréquences. Cela indique la présence des différents types de polarisation dans le matériau à basse fréquence.

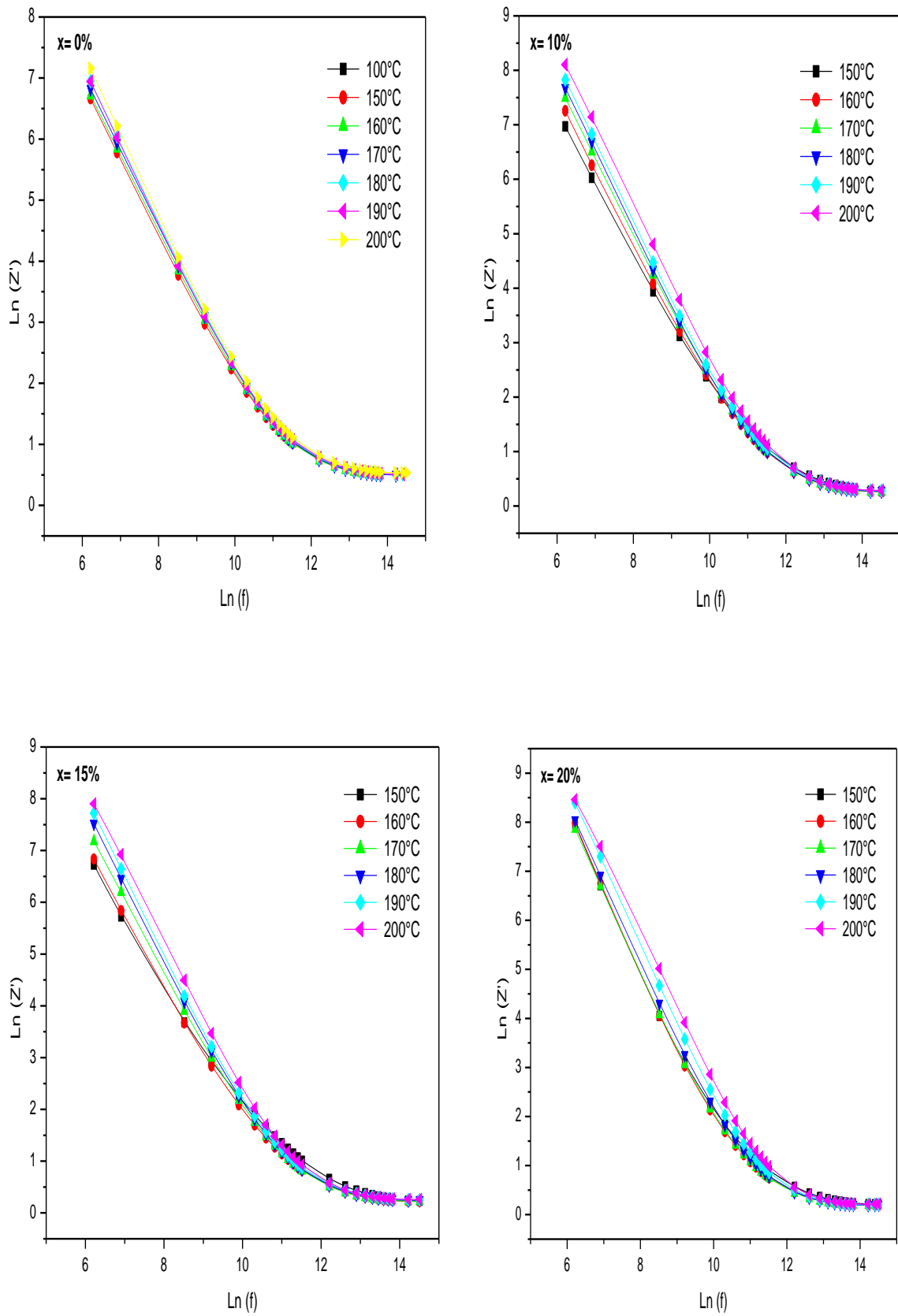


Figure IV.27: Variation de $\ln(Z')$ de BLxT en fonction de la fréquence.

CHAPITRE IV

Partie B

TITANATE DE BARYUM DOPEE AU CUIVRE (BC_xT)

IV.A- ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES DES POUDRES (BCxT)

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation structurale et diélectrique des composés $Ba_{1-x}Cu_xTi O_3$ (BCxT), ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25,$ et 0.30). Les échantillons BCxT ont été préparés par la méthode sol gel. BCxT servent dans la fabrication de quelques composants électroniques, eu égard à leur grande stabilité chimique. En fait, le dopage en cuivre permet d'améliorer leurs propriétés physiques et chimiques ; à titre d'exemple, l'augmentation de la constante diélectrique pour un taux en cuivre (5%), et la diminution de la température de transition.

IV.A.1- Etude structurale de $Ba_{1-x} Cu_xTi O_3$

IV.A.1.1- Diffraction des rayons X

La figure. IV.1 donne les spectres de DRX des poudres BCxT ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25,$ et 0.30), calcinées à $900^\circ C$ pendant 4 heures. Elle montre la cristallisation des poudres dans la phase pérovskite sans présence de phase secondaire. Pour $x=0$ (figure IV.1), échantillon calciné à $1000^\circ C$ pendant 4 heures, on note bien la présence des pics (200) et (002) qui sont caractéristiques de la phase quadratique, [29]. L'augmentation du taux de cuivre provoque la fusion des deux pics et, à $x \geq 0.05$, on obtient un pic plus étroit, ce qui indique une diminution de la quadraticité de la maille, et donc une transition de la phase quadratique vers la phase pseudo cubique.

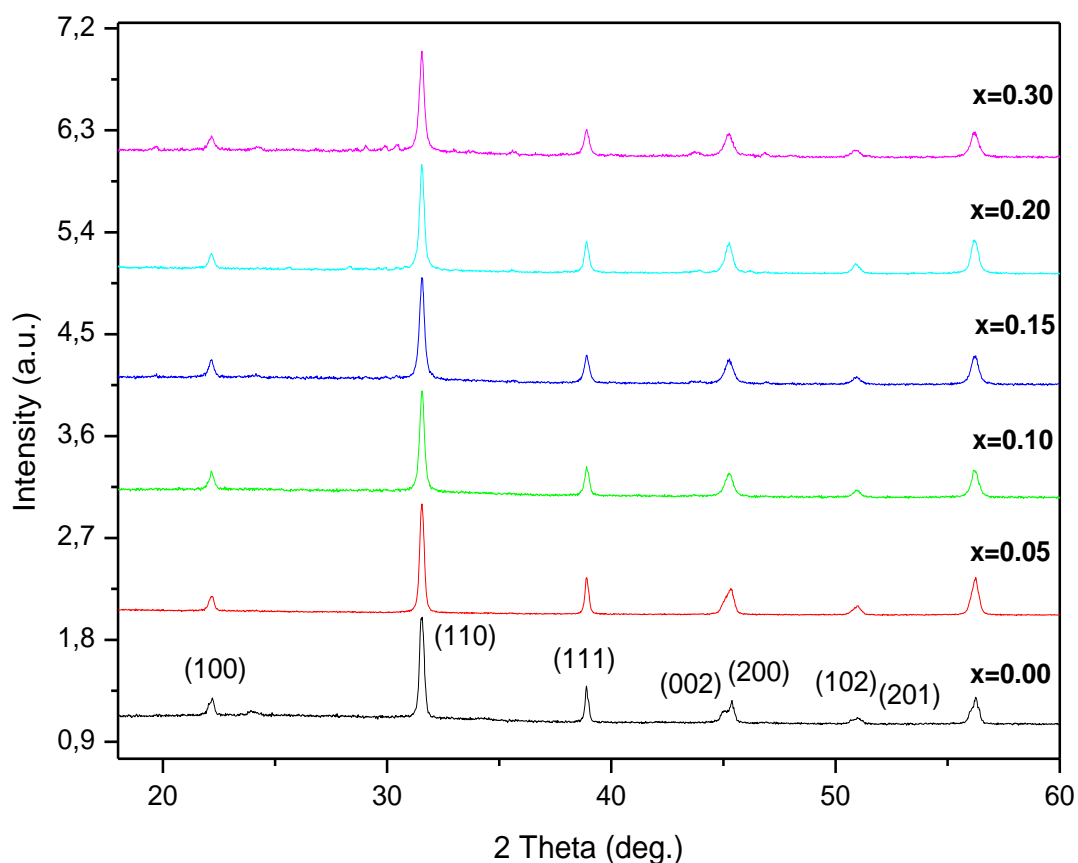


Figure IV.1: Diffractogrammes des rayons X des poudres BCxT calcinées à 900°C/4h.

IV.A.1.2- L'effet du cuivre sur les paramètres de maille de BaTiO₃

Pour mettre en évidence, l'influence du cuivre sur l'état structural de BaTiO₃, nous avons calculé les paramètres de mailles a et c du BCxT, par l'utilisation du programme CMPR. L'évolution des paramètres a et c ainsi que leur rapport c/a (quadracité), pour les teneurs en Cu étudiées, est illustré dans le tableau IV.1 et représenté sur la figure IV.2.

X (%)	a (Å)	c (Å)	(c/a)	V
0	3,9980	4,0140	1,00400200	64,1597
5	3,9970	4,0100	1,00325243	64,0637
10	3,9975	4,0090	1,00287679	64,0638
15	3,9962	4,0075	1,00282768	63,9982
20	3,9955	4,0050	1,00237767	63,9359
30	3,9999	4,0020	1,00052501	64,0287

Tableau IV.1: Variation des paramètres de maille et de la quadracité et volume des poudres BCxT calculés par CMPR, calcinées à 900°C (4h).

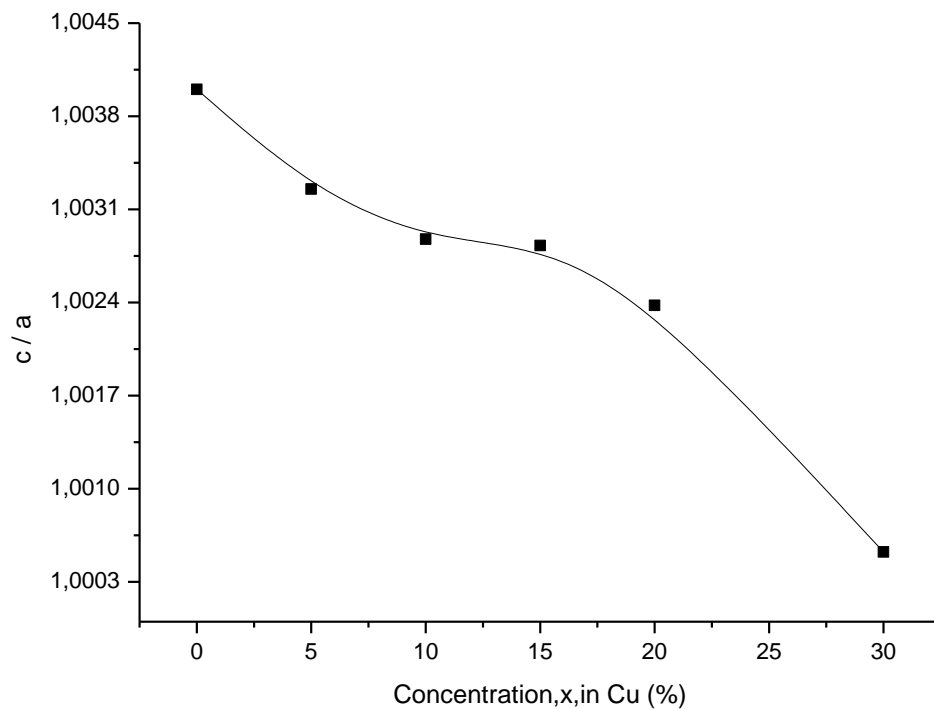


Figure IV.2: Evolution de la tétragonalité des composés BC_xT calcinée à 900°C/4h.

Le tableau IV.1 et la figure IV.2 montrent que, lorsque le taux du cuivre augmente, les paramètres de maille suivant les axes (a) et (c) diminuent. On note aussi que le changement du paramètre de maille suivant l'axe (c) est plus important que celui de l'axe (a). Par ailleurs l'évolution de la quadraticité c/a, montre que plus le taux en cuivre augmente plus la tétragonalité de la phase diminue.

IV.A.2- Caractérisation par microscope électronique à balayage

La figure IV.3 montre la morphologie et la taille des grains de la céramique BC_xT, frittée à 1100°C pendant 4 heures. Les grains formés ont une taille relativement homogène et assez régulière. Il est important de noter aussi que les grains formés ont une forme assez variable avec l'augmentation du taux de cuivre. En effet la forme de BC_xT pour x=0.05 est sphérique qui évolue vers une forme triangulaire pour x=0.15 en cuivre, indiquant une bonne homogénéité et une bonne densification de ce céramique.

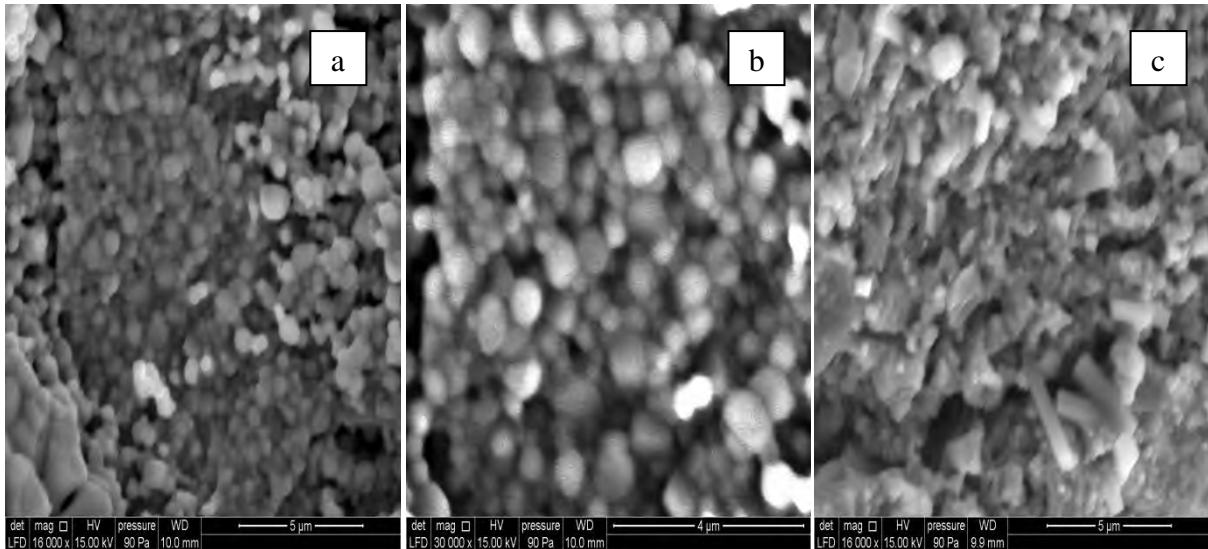


Figure IV.3: Images MEB des céramiques BaTiO₃ dopée au Cu (a) 0.00, (b) 0.05, and (c) 0.15, frittées à 1100 °C (4h).

IV.A.3- Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR, des poudres de titanate de baryum dopé au cuivre (BCxT), calcinées à 900°C pendant 4H, ont été enregistrés dans un intervalle de longueur d'onde allant de 500cm⁻¹ (20μm) à 4000cm⁻¹ (2.5μm) et représentés sur la figure IV.4.

Le pic d'absorption à 850 cm⁻¹ correspondant au vibration de la liaison Ti-O-R [7] diminue légèrement d'intensité, et se transforme en une seule bande indiquant la disparition des groupements alcoxides. La seconde bande d'absorption située à 1392 cm⁻¹ (7.18 μm) est due aux vibrations symétriques et asymétriques des groupements acétates [8,9]. En effet, on peut toujours observer l'apparition d'une seule bande d'absorption à 500 cm⁻¹ (18.18 μm) caractérisant la réaction des différents précurseurs (Ba, Cu avec TiO₂) pour donner la structure pérovskite [10].

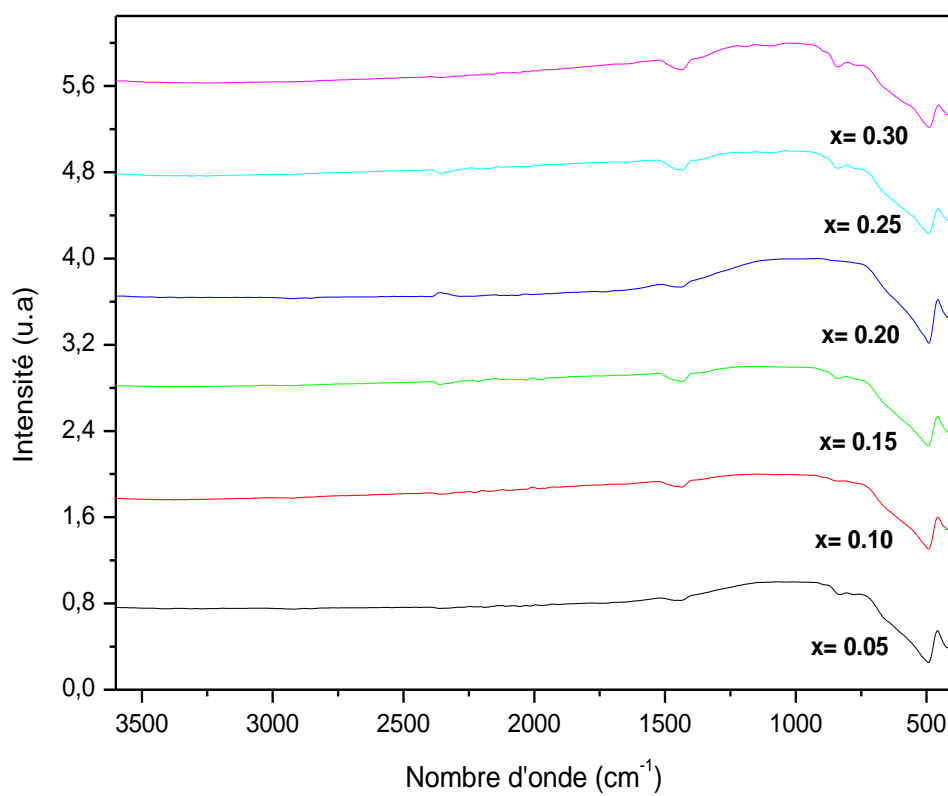


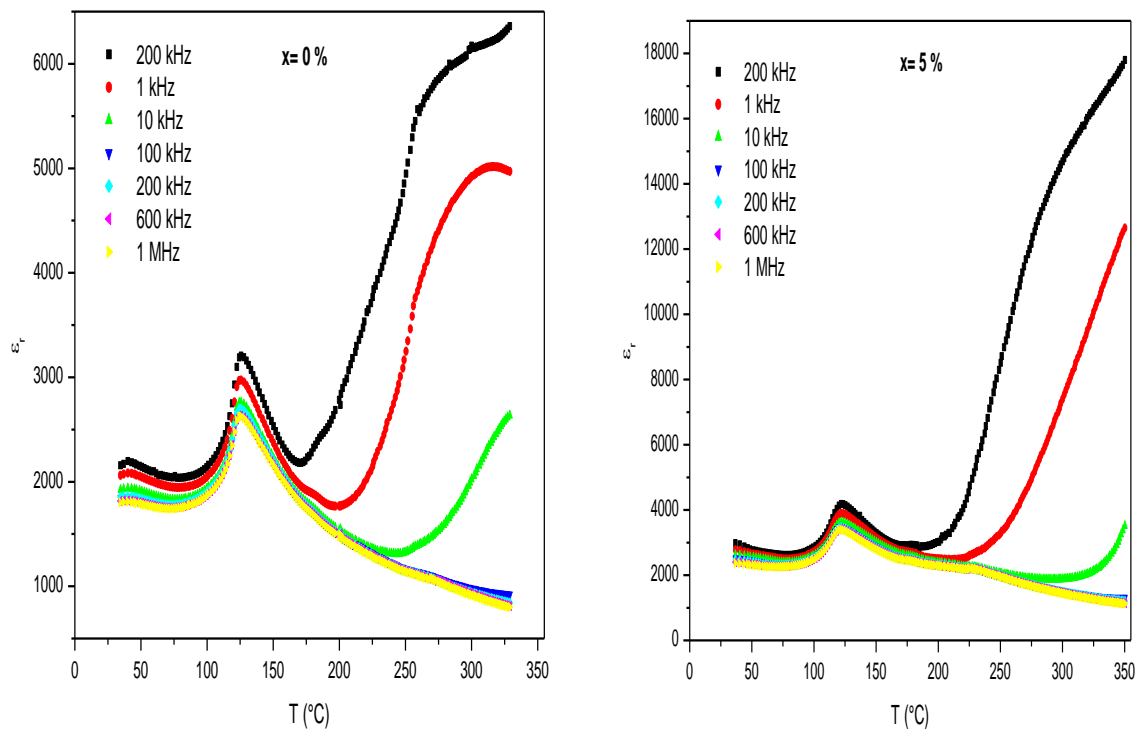
Figure IV.4: Spectres IR de la poudre BC_xT calcinée à 900 °C/4h.

IV.B- ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POUDRES (BC_xT)

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de BC_xT, de diamètre 12 mm et de 1mm d'épaisseur environ, frittées à 1100°C pendant 4 heures. Ces pastilles ont été polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une fine couche conductrice de laque d'argent pour former un condensateur plan. La capacité, donc la constante diélectrique (ϵ_r) et les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) correspondantes du condensateur ainsi formé, ont été mesurées au laboratoire (LMCN) F.S.T (Université Cadi Ayad Marrakech), à l'aide d'un impédance mètre HP4284A opérant dans le domaine des fréquences allant de 20Hz à 1MHz et ces mesures diélectriques ont été réalisées entre 30 à 350°C.

IV.B.1- Mesures de (ϵ_r) du matériau BC_xT en fonction de la température

La figure IV.5 montre les courbes de variation de la constante diélectrique ϵ_r (T) enregistrées pour les échantillons BC_xT ($x=0$, $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.15$, $x=0.25$ et $x=0.30$), sous différentes fréquences allant de 200Hz à 1MHz en fonction de la température avec une montée de 1°C/min sous air. Ces échantillons ont été frittés à 1100°C pendant 4 heures.



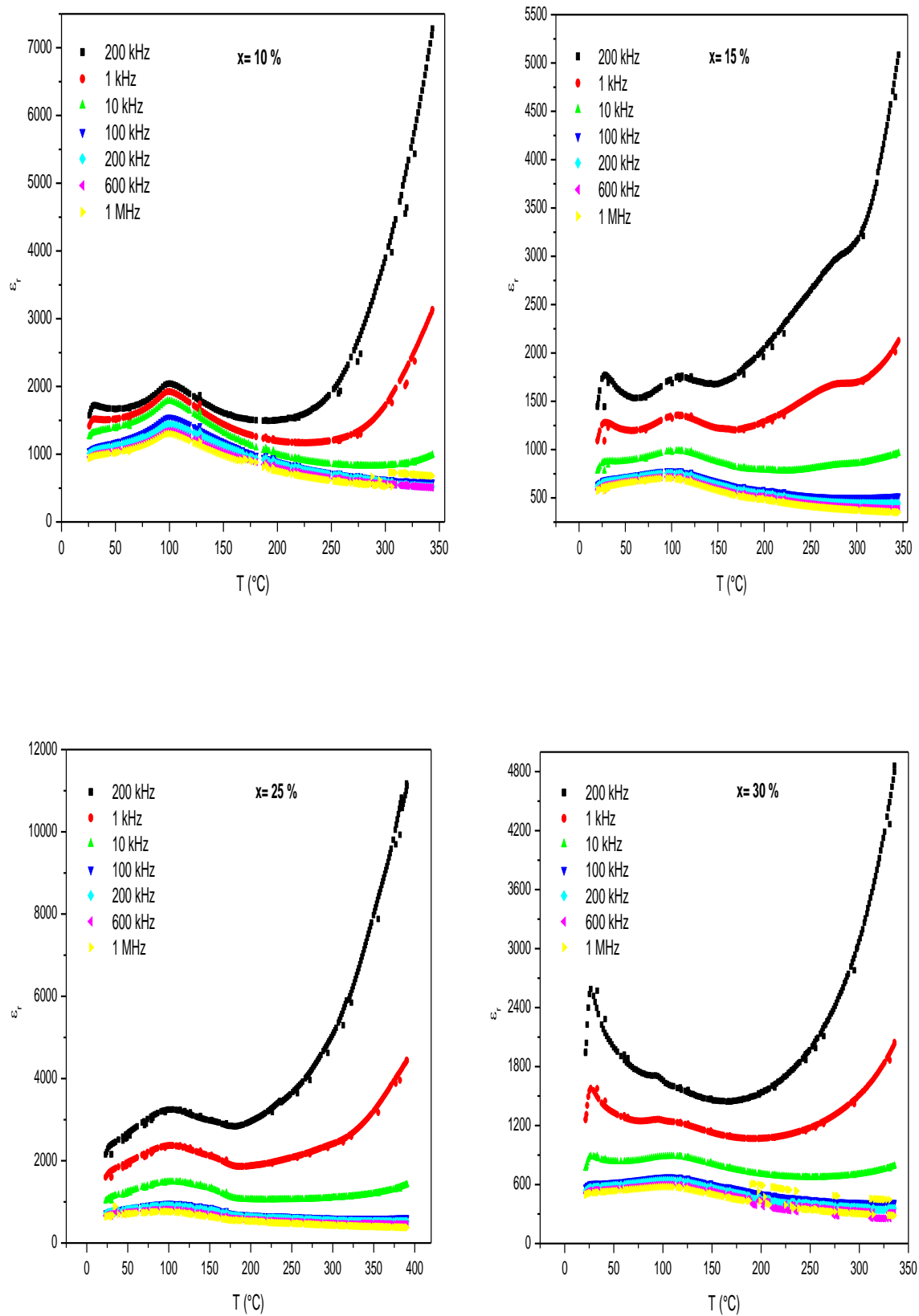
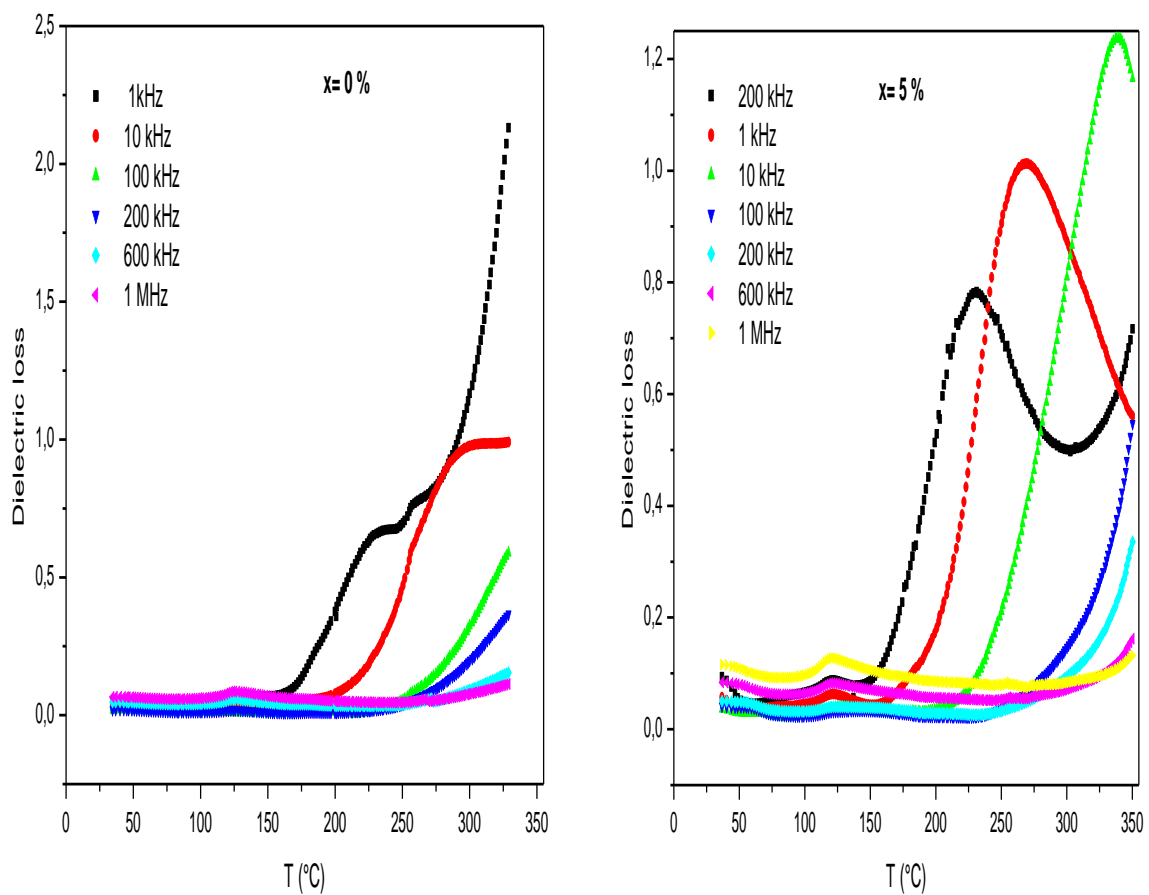


Figure IV.5: Evolution de la constante diélectrique des composés BC_xT frittés à 1100 $^{\circ}\text{C}$ durant 4h en fonction de la température pour différentes fréquences.

On observe que les échantillons purs de BT se comportent comme un ferroélectrique classique, avec une température de Curie, T_c , égale à 125 °C. Pour les échantillons BCxT ($x>0$), la valeur de la température, T_m , du maximum de (ϵ_r) , diminue drastiquement et s'accompagne d'un caractère diffus de la transition ferro-paraélectrique (Figure IV.5).

La variation des pertes diélectriques ($\tan \delta$) avec la température de tous les échantillons à différentes valeurs de fréquence, variant de 200 kHz à 1MHz, est représentée dans (Figure IV.6). Les valeurs de $\tan \delta$ à température ambiante de nos céramiques sont comprises entre 0,01 et 1. L'augmentation des pertes pour tous les composés à $T > T_m$ reflète le caractère conducteur de l'échantillon (phase paraélectrique) [32].



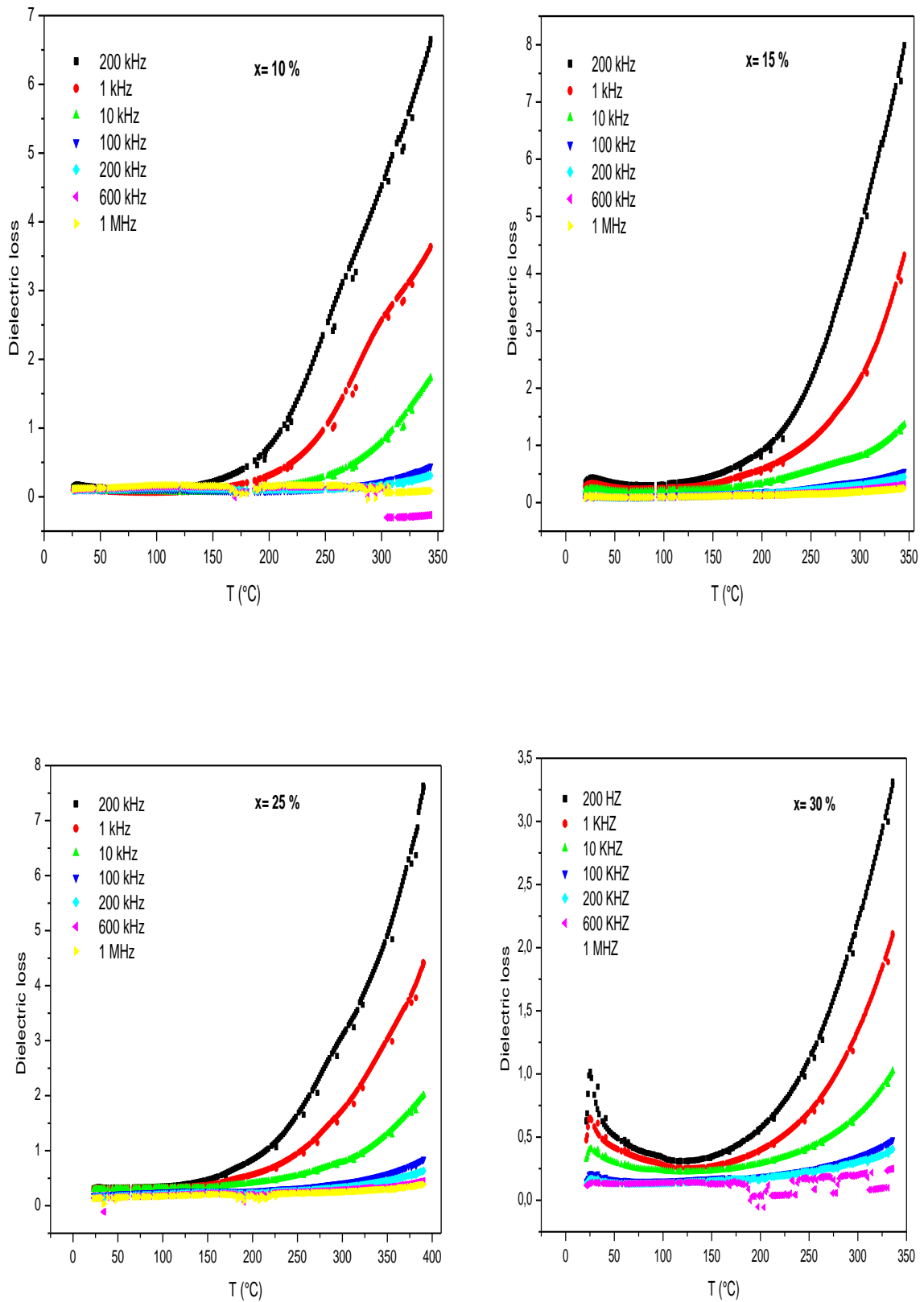
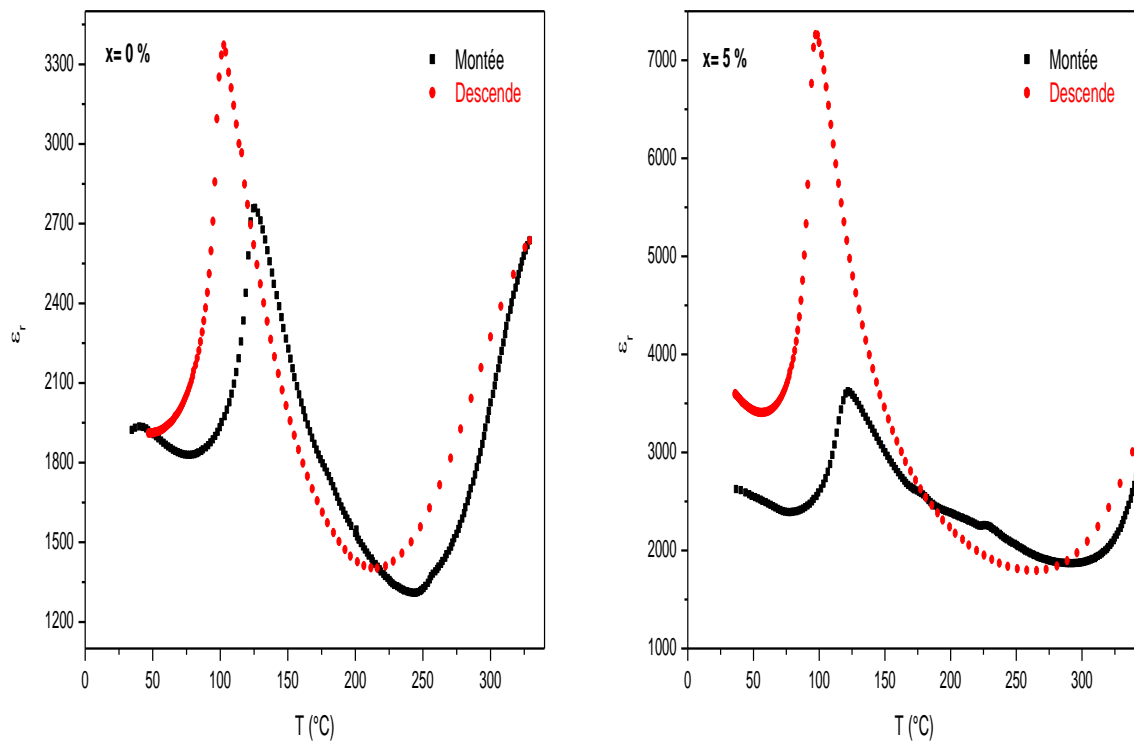


Figure IV.6: Evolution des pertes diélectriques des composés BCxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour des fréquences.

IV.B.2- Hystérésis thermique

La figure IV.7 présente l'évolution thermique, en montée et en descente, de la permittivité des différents composés BCxT (x=0, 0.05, 0.15 et 0.25), frittés à 1100 °C pendant 4h, pour la fréquence 10 kHz. Elle montre que la température de transition en processus de refroidissement est inférieure à celle de processus de montée. En plus, on peut remarquer que le décalage de la position en température de $\epsilon_{r\max}$ passe par un minimum avec un décalage de T_m très faible (2°C) pour un taux en Cu de 15% et 25% (Tableau IV.2). Par ailleurs, on remarque aussi que la valeur de $\epsilon_{r\max}$ en montée est toujours plus petite comparée à celle en descente.



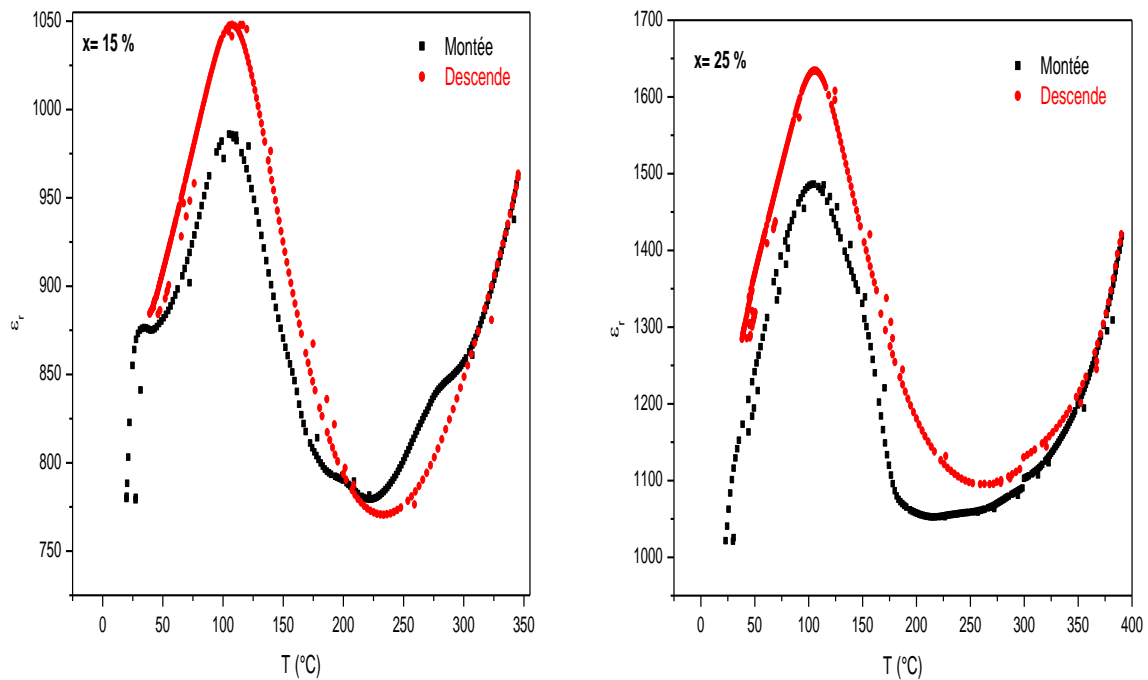


Figure IV.7 : L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température des différents composés BCxT en montée et en descente pour la fréquence 10kHz.

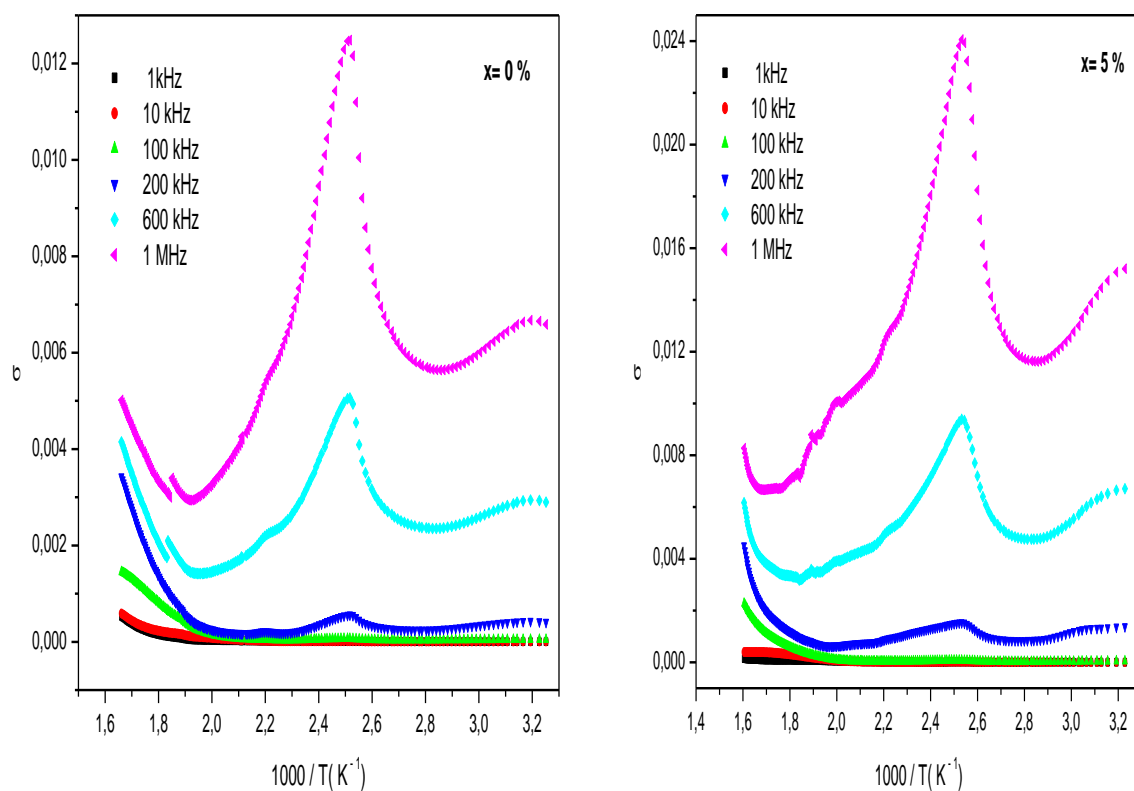
X(%)	T_m (°C)			ϵ_r max		
	chauffage	Refroidissement	ΔT	chauffage	refroidissement	$\Delta \epsilon_r$
0	125	101	24	2756	3354	598
5	120	97	23	3638	7261	3623
15	106	104	2	985	1047	62
25	105	103	2	1485	1638	153

Tableau IV.2: Comparaison les résultats de T_m et de ϵ_r max pour le processus de refroidissement et de montée.

IV.B.3- Evolution de la conductivité et de la résistivité en fonction de la température

La figure IV.8 représente la variation de la conductivité de BCxT, en fonction de la température et à différentes fréquences, on y observe que la conductivité passe par un maximum à la température de transition ferroélectrique-paraélectrique, T_m . En plus, elle augmente en fonction de la fréquence, passant de la valeur 0,0005 (SI) pour la fréquence 1 kHz à la valeur 0,002 (SI) pour la fréquence 1MHz (Figure IV.23, de BC₁₀T), Cependant, les

valeurs de la conductivité que nous avons trouvées restent faibles par rapport à celles (chapitre précédent) concernant BaTiO₃ dopé au lithium (BLxT). L'allure des courbes de la conductivité enregistrées pour les autres composés BC_xT (x=15% et 20%) reste la même, et ces courbes diffèrent les unes des autres seulement par la position de la température de transition T_m.



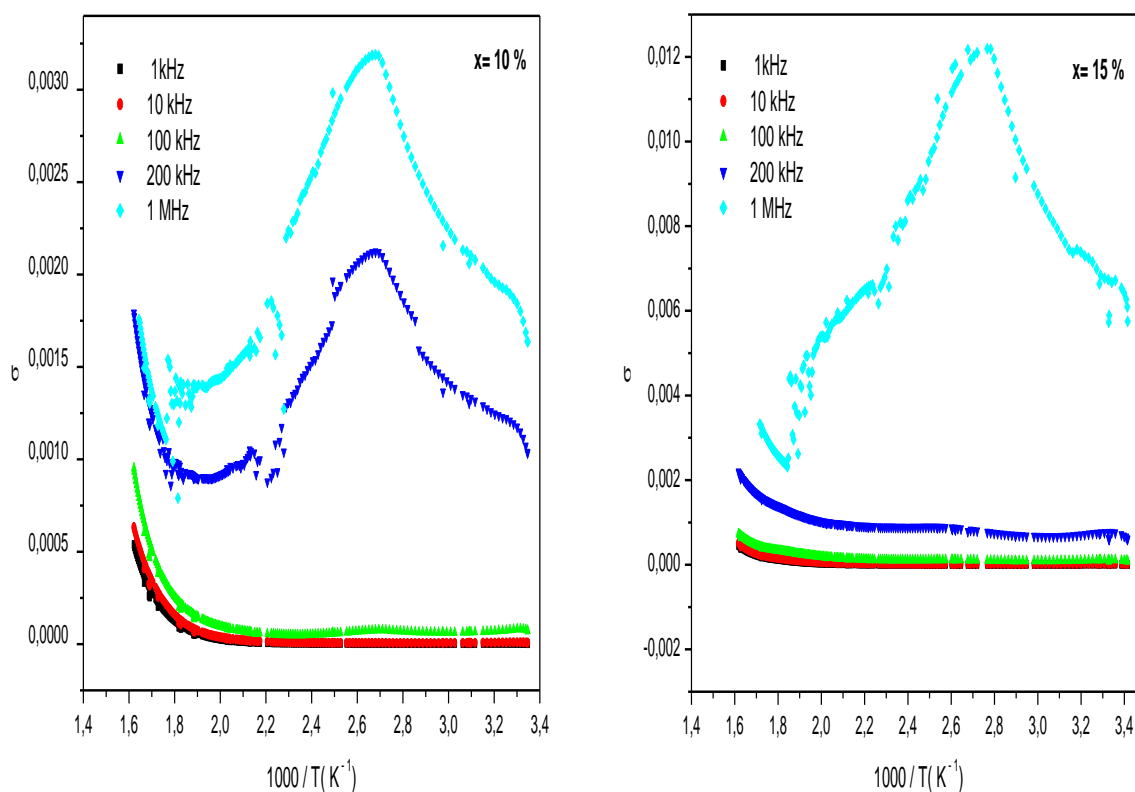


Figure IV.8 : Evolution de la conductivité de BC_xT calculée en fonction de la température.

La résistivité est définie comme l'inverse de la conductivité : $\rho = 1 / \sigma$. La variation de la résistivité en fonction de la température est représentée sur la figure IV.9. On y observe que la résistivité électrique d'abord diminue en fonction de la température, puis croît. Cette tendance a été observée dans toutes les compositions BC_xT ($x = 0.00, 0.05, 0.1$ et 0.15). Cette diminution de la résistivité électrique pourrait être due à la participation des ions Cu^{2+} dans le processus de conduction autour de la température de Curie. Sa croissance après peut être attribuée à la contribution à la conduction causée par le piégeage des trous sur les liaisons Ba-O [33].

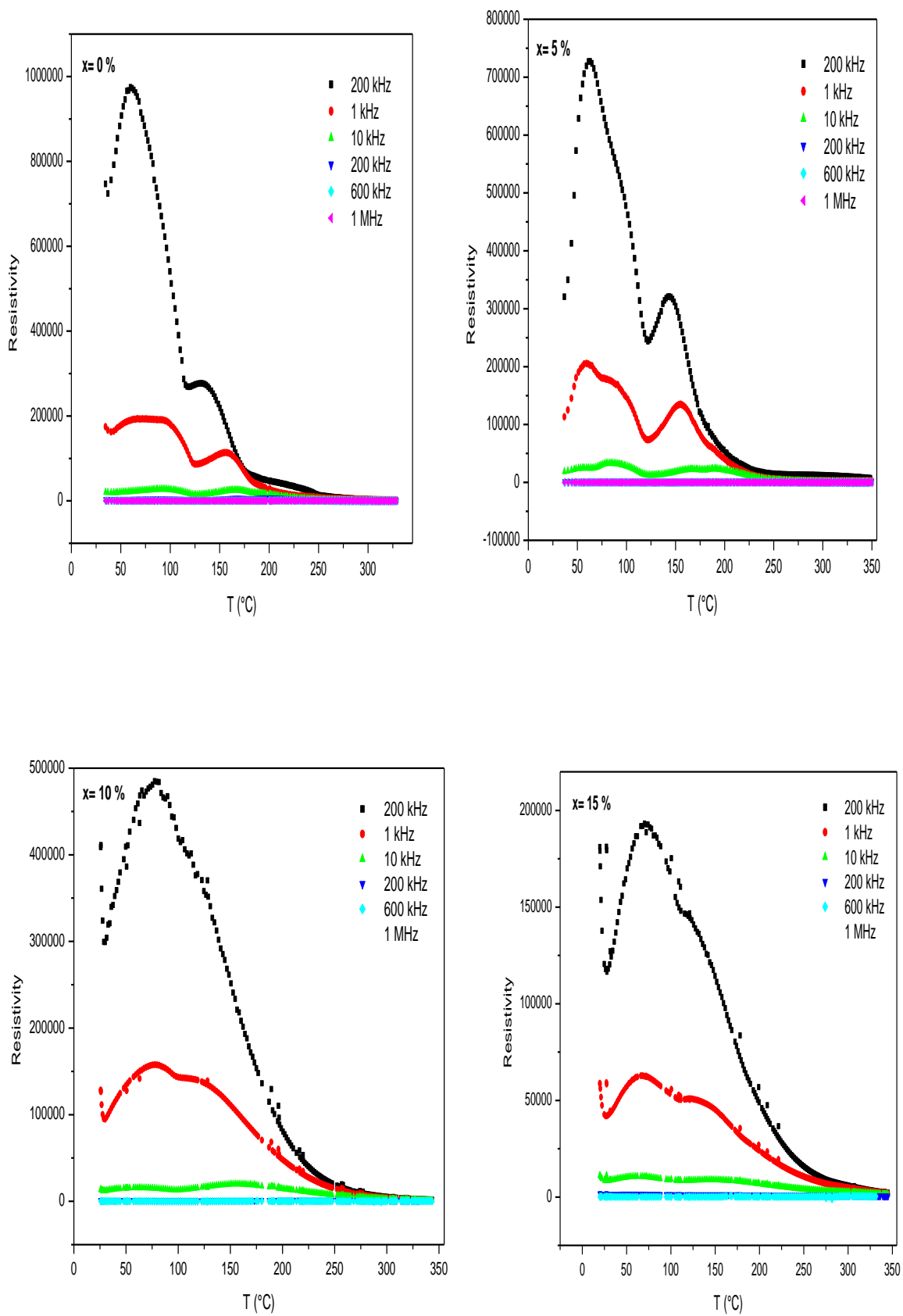
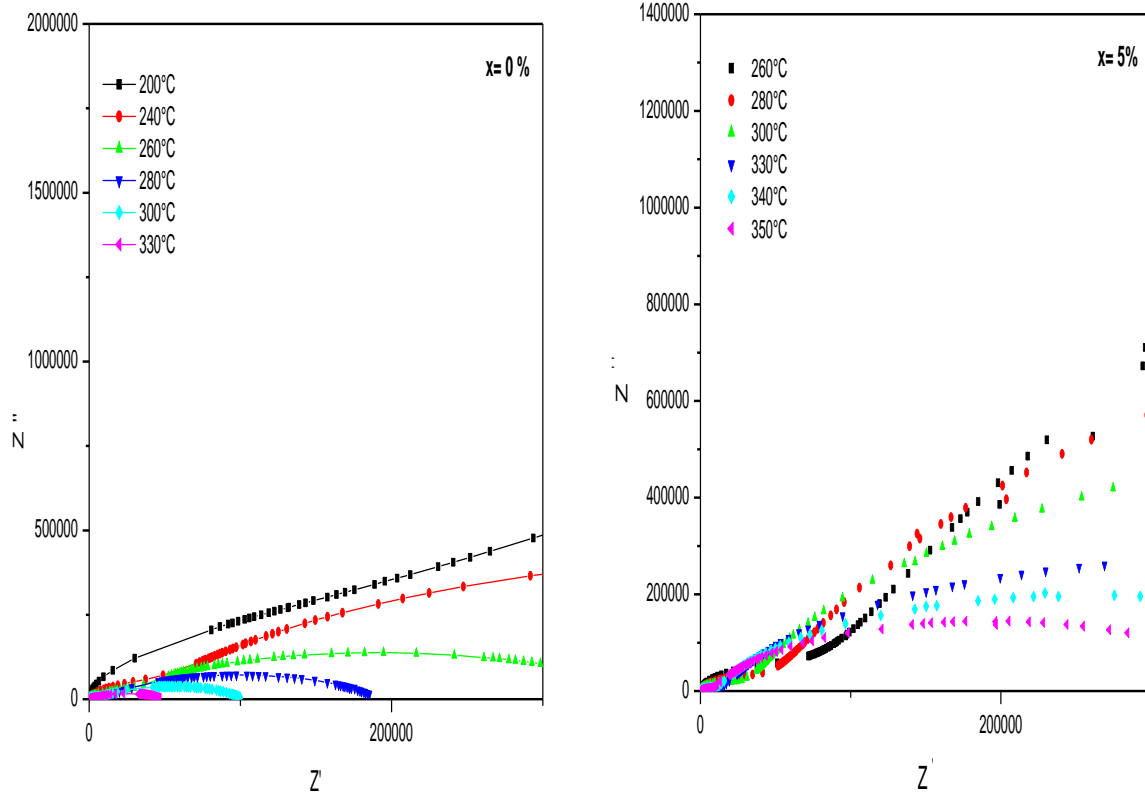


Figure IV.9 : Evolution de la résistivité de BC_xT calculée en fonction de la température.

IV.B.4- Etude de l'impédance

Les résultats obtenus de l'impédance complexe peuvent être représentés de différentes façons : diagramme d'Argand ($Z''=f(Z')$), $\ln(Z'')$ et /ou $\ln(Z')$ en fonction de la fréquence. Les diagrammes d'impédance complexe ($Z'' = f(Z')$) relatifs aux compositions BC_xT ($x=0$, $x=0.05$, $x=0.15$ et $x=0.25$), obtenus à différentes températures de mesure sont présentés dans la figure IV.10.



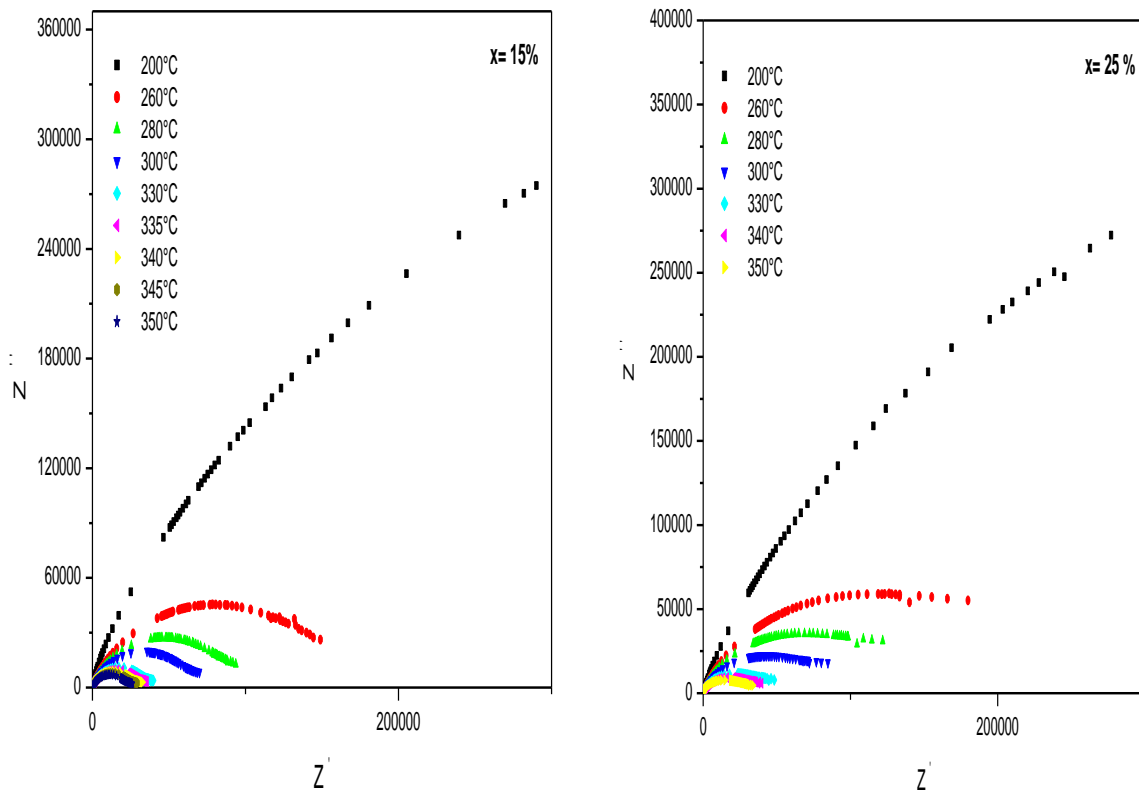


Figure IV.10: Diagramme d'Argand pour les compositions BCxT à différente température.

Le spectre d'impédance complexe des composés BCxT à différentes températures est représenté sur la figure IV.10. De façon claire, deux arcs semi-circulaires se chevauchant ont été observés pour l'échantillon BT pur ($x = 0$) et pour l'échantillon BCxT ($x = 0.05, 0.15$ et 0.25), ce qui indique la présence de deux contributions à la fois des grains et des joints de grains. Ce comportement peut être représenté par des combinaisons de résistances et d'éléments de phase constante (EPC) associés à ces effets. Le circuit équivalent électrique correspondant à la réponse d'impédance d'échantillon est représenté sur la Figure IV.11.

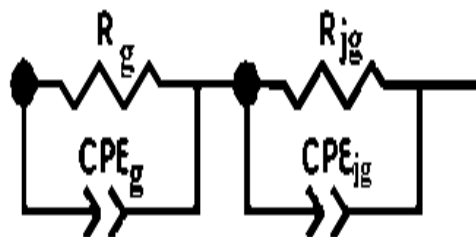


Figure IV.11: Circuits équivalents utilisés à partir le fit des données expérimentales.

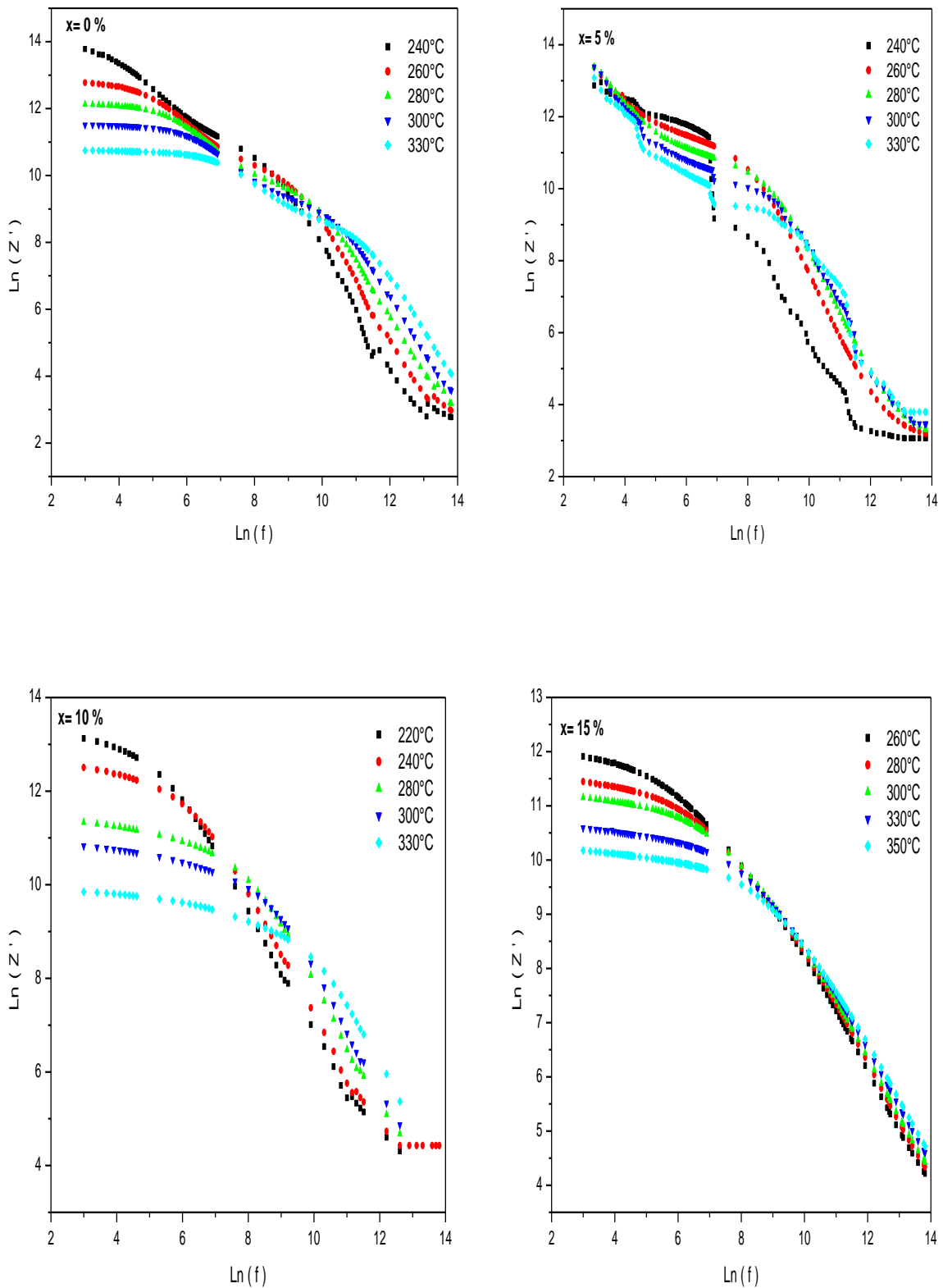


Figure IV.12 (a) : Variation de $\ln(Z')$ en fonction de la fréquence de BC_xT .

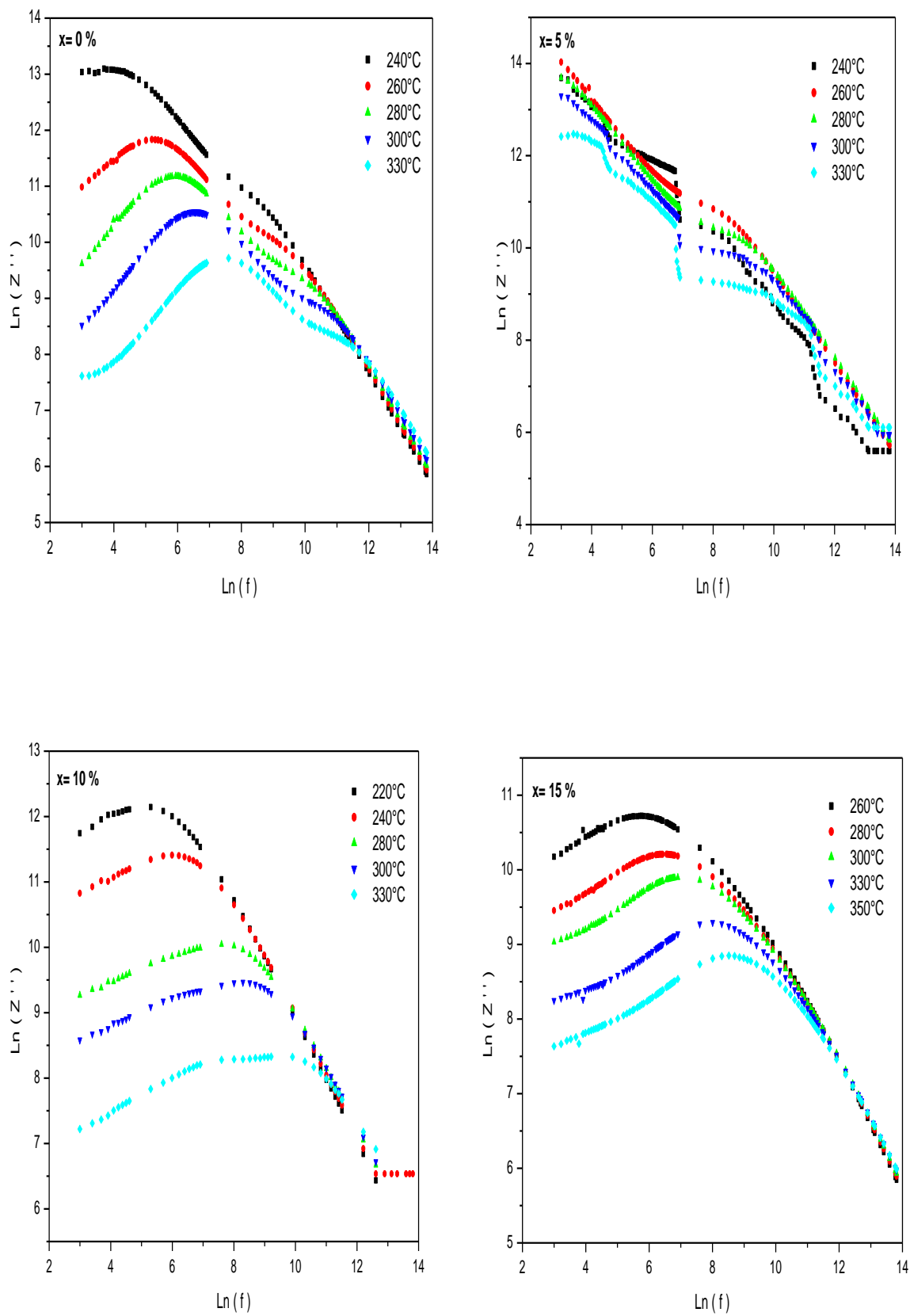


Figure IV.12 (b): Variation de $\ln(Z'')$ en fonction de la fréquence de BC_xT .

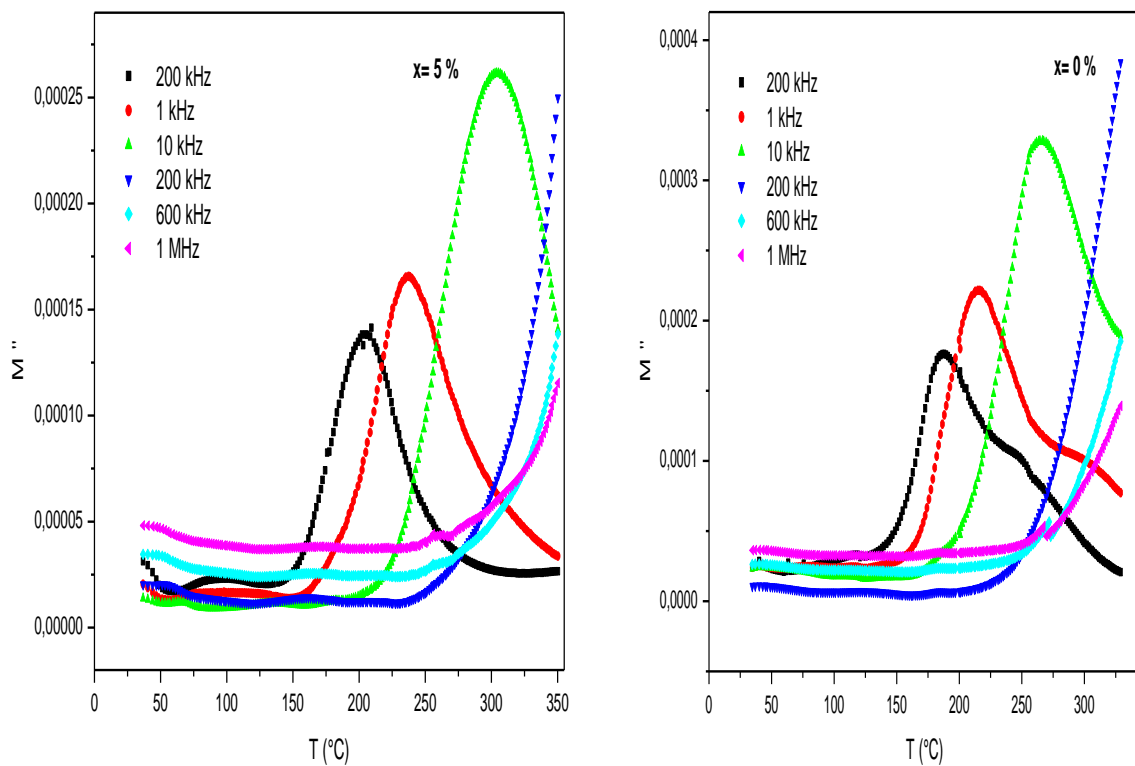
Figure IV.12 (a-b) montre les variations de la partie réelle, Z' , et la partie imaginaire, Z'' , de Z , en fonction de la fréquence des composés BC_xT ($x = 0, 0.05, 0.10$ et 0.15) à différentes températures. Ces deux paramètres (Z' et Z'') diminuent lorsque la fréquence et la température augmentent, avec apparition d'un pic distinct dans l'évolution de Z'' . La diminution de Z'' avec une température croissante indique une augmentation des pertes (augmentation de la conductivité) dans l'échantillon. Le pic mentionné ci-dessus se déplace vers une région de haute fréquence, indiquant que le processus de relaxation dans le matériau est activé thermiquement. En outre, la même évolution de ces courbes est observée à haute fréquence en soulignant l'épuisement des charges spatiales.

IV.B.5- Etude de modulus

Les résultats obtenus de modulo complexe peuvent être représentés de différentes façons :

M'' et M' en fonction de la température à différente fréquence.

La variation de la partie imaginaire (M'') du module de composés BC_xT ($x = 0, 0.05, 0.15$ et 0.25) avec une température à différente fréquence sont présentés dans la figure IV.13.



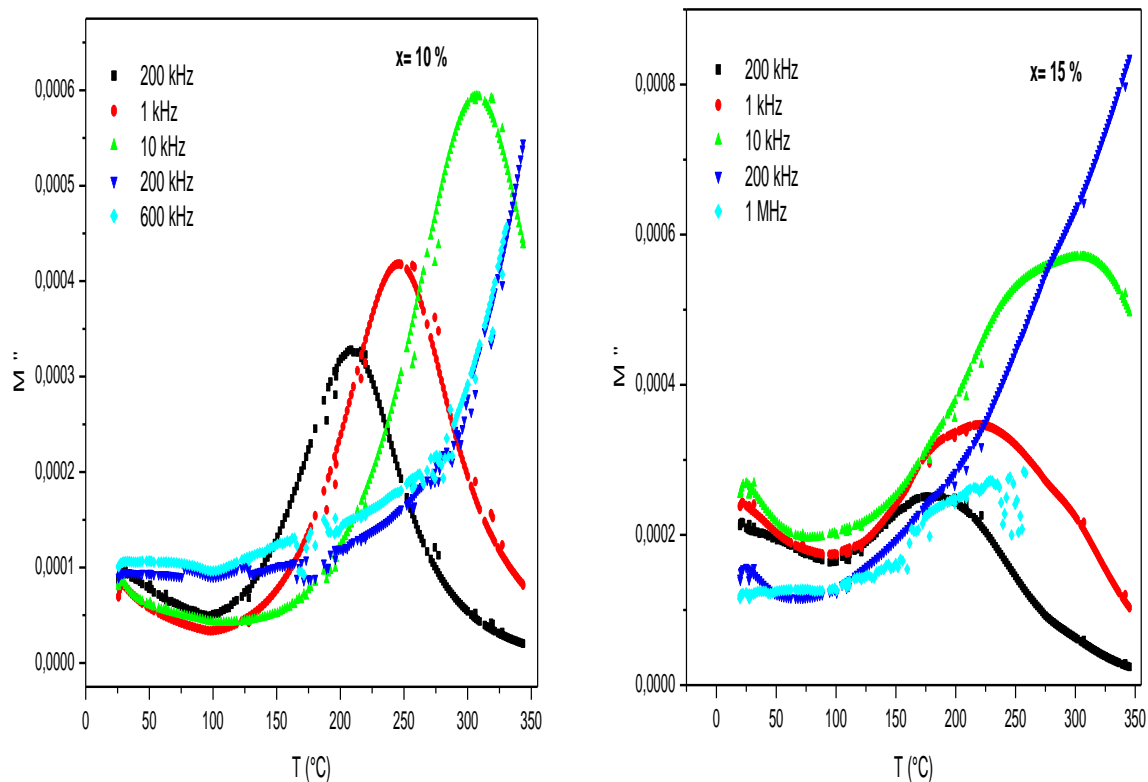


Figure IV.13: Variation de la partie imaginaire (M'') du module de BC_xT ($x = 0, 0,05, 0,15$ et $0,25$) avec une température à différentes fréquences.

La figure IV.13 montre la variation thermique de la partie imaginaire (M'') des composés BC_xT ($x = 0, 0,05, 0,15$ et $0,25$) à différentes fréquences. L'apparition du pic dans le spectre qui change de position avec la température confirme la présence d'une relaxation dépendant de la température. Cependant, le pic de relaxation disparaît à des températures élevées fonction de la substitution de Cu. Les résultats suggèrent un type de relaxation qui n'est pas de type Debye.

IV.B.6- comparaison entre les résultats des matériaux BL_xT et BC_xT

Dans le but d'étudier l'effet des dopants sur les propriétés physicochimique de BT, nous avons fait une comparaison entre les matériaux BL_xT et BC_xT , que nous avons résumé comme suit:

- Le dopage au cuivre diminue la température de calcination de la phase pérovskite pure.
- Le dopage au cuivre diminue la température de transition de la phase ferroélectrique-paraélectrique.
- l'évolution des paramètres de maille montre que le dopage de BT par le cuivre (Cu) et par le lithium (Li) diminue la quadracité, c/a .
- l'évolution de la taille des grains de BCxT est inverse à celle des céramiques de BLxT frittées à 1100°C pendant 4 heures. En effet, la taille des grains augmente avec le taux en Cu contrairement au cas du Li où la taille diminue avec le taux en Li. Ceci peut être expliqué par la différence entre le rayon ionique du substituant et du substitué.
- Le dopage au lithium diminue les pertes diélectriques.
- Les valeurs de la conductivité des matériaux BCxT restent faibles par rapport à celles des matériaux BLxT.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

1. T .Lamcharfi, Thèse doct d'état. Université - Fes (2005).
2. Abdelhalim Elbasset Thèse de doctorat Université Sidi Mohammed Ben Abdellah N° d'ordre 23, (2014).
3. B. D. Cullity, Addition-Wesley Series Publishing Company, Reading, MA, (1967).
4. H. Mostaghassi, R.J. Brook, Kinetics of Hot-Pressing of BaTiO₃ Ceramics, Br. Ceram. Trans. J, Vol. 84, P. 203, (1985).
5. W. Li, Z. Xu , R. Chu, P. Fu, J. Hao, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 482, P. 137–140, (2009).
6. A. Elbasset, T. Lamcharfi, F. Abdi, S.Sayouri, M. Aillerie, International Review of physics (I.RE.PHY), Vol. 7, (2013).
7. Song Wei Lu et al.RMB 35, 1303-1312, (2000).
8. U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik, Phys. Rev. B58, 14256, (1998).
9. C.T. Lin, B.W. Scanlan, J.D. Mc Neill, J.S.J. Webb, L. Li, R.A. Lipeles, P.M. Adams, M.S. Leung, Mater. Res. Bull, 7(9) 25-46, (1992).
10. C.T.Lin et al.Thin Solid Film, (1995).
11. A.S. Chaves, R.S. Katiyar, S.P.S. Porto, Phys. Rev. B.10, 3522 (1974).
12. J.A. Sanjarjo, R.S. Katiyar, S.P.S. Porto, Phys. Rev. B 22, 23-96, (1980).
13. V.P. Pavlovic, J. Krstic, M.J. Scepanovic, J. Dojc'ilovic, D.M. Minic, J. Blanus, S. Stevanovic, V.Mitic, V.B. Pavlovic. CERI-4103; No. of P. 6, (2011).
14. U.D. Venkateswaran, V.M.Nail, R. physical Review B, Vol. 58 (21), P. 14256, (1998).
15. S.Wada, T. Suzuki, M. Kakihana, T. Noma, J.Appl. Phys., Vol. 37, P. 5385, (1998).
16. Z. F.Blache, D. Bormann, Desfeux, M. Warenghem, W. Prellier, J. Phys IV, (2002).
17. A. Norwick and B. S. Berry, academic press, New York, P. 1-3, (1972).
18. D. Damjanovic, Rep. Prog. Phys, Vol. 61, P. 1267-1324, (1998).
19. F. Krimech, S. Sayouri, and T. Lamcharfi, "Synthesis, Structural and dielectric properties of Li-doped BaTiO₃ nanopowders by sol-gel method", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 18, No. 7, pp. 536-542 (2017).
20. G. Fournet, le journal de physique et le radium, Vol. 14, 374-400, (1953).
21. S.J. Kuang, X.G. Tang, L.Y. Li, Y.P. Jiang and Q.X. Liu, Scripta Materialia, Vol. 61, 68–71, (2009).

22. Takeshi Kimura, Qiang Dong, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki , Tsugio Sato *Journal of the European Ceramic Society* 33 1009-1015, (2013).
23. L. D. Landau and E. M. Lishfitz, « *Statistical Physics* » Pergamon, London-Paris (1959).
24. G. Burns and F. H. Docal, *Phys. Rev. B* Vol. 28, P. 25-27, (1983).
25. X. Dai, Z. Xu, and D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, (1996).
26. K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectric Lett.* Vol. 44, P. 55-61, (1982).
27. N. S.Echatoui, T. Lamcharfi, S.Sayouri, L. Hajji, A. Alimoussa, *Phys.Chem.News*, Vol 26, 40-46, (2005).
28. Fathi Bahri, Hamadi Khemakhem. “Dielectric properties of Bi-doped Ba_{0.8} Sr_{0.2} TiO₃ ceramic solid solutions” .*Ceramics International*; 39:7571-7575, (2013).
29. R. James, S. Priya, Uchino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, 5272-5276, (2002).
30. M.H. Chan, M.P. Harmer, D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, 507, (1986).
31. Yu P, Cui B, Shi Q. “Preparation and characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant”. *Materials Science and Engineering A*; 473:34–41, (2008).
32. W. Xia, Z. Xu, F. Wen, Z. Zhang, *Ceramics International*, Vol. 38, 1071–1075, (2012).
33. Moganti Venkata Someswara Rao, Kocharalakota Venkata Ramesh, Majeti Naga Venkata Ramesh, Bonthula Srinivasa Rao “Effect of Copper Doping on Structural, Dielectric and DC Electrical Resistivity Properties of BaTiO₃”. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3, 77-82 (2013).

Conclusion générale

L'étude des propriétés physico-chimiques des deux types des pérovskites complexe et simple, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et BaTiO_3 pur et dopé, préparées par la voie sol gel, a permis d'obtenir un certain nombre de résultats intéressants. En effet, les matériaux $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), par diffraction de rayons X (DRX) et par microscopie électronique ont révélé une structure pérovskite pure, sans phases secondaires, avec une symétrie monoclinique et des particules de taille nanométrique. L'étude de l'évolution thermique de la permittivité du matériau (BFN) a révélé une transformation de phase ferro-paraélectrique de caractère relaxeur, confirmée par l'application de la loi de Uschino modifiée. Les valeurs de la température du maximum de la permittivité sont inférieures à celles rapportées dans la littérature. En outre, nous avons observé un phénomène de résonance dans l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence, ce qui nous a permis la détermination des coefficients piézoélectriques. Les courbes d'impédance (diagrammes Cole-Cole) ont révélé l'existence d'une distribution des temps de relaxation.

La caractérisation structurale du matériau BaTiO_3 dopé au Li (BLT) a révélé une structure pérovskite quadratique se transformant en fonction du dopage de la structure quadratique vers la structure pseudo-cubique avec la présence de quelques traces de phases Li_2O_3 et $\text{Li}_2\text{Ba}_3\text{Ti}_8\text{O}_{20}$. De plus, Li diminue brusquement la taille des cristallites des échantillons dopés est de l'ordre de 10 nm.

Le comportement thermique de la permittivité de ces composés a montré que Li augmente légèrement la température de transition ferro-paraélectrique, et donne lieu à des maxima diffus des courbes correspondantes. Ces maxima sont indépendants de la fréquence pour les fréquences inférieures à 100 kHz.

Dans le but d'étudier l'effet d'autres dopants sur les propriétés physiques de BT, nous avons caractérisé, une série des échantillons de $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ et 0.30) que nous avons élaborés par la voie sol-gel. Les résultats obtenus de la caractérisation structurale des échantillons, montrent que le dopage au cuivre diminue la température de calcination de la phase pérovskite pure. D'autre part, l'évolution des paramètres de maille montre que le dopage de BT par le cuivre diminue lui aussi la quadracité, c/a . Ceci montre que Li et Cu affectent de la même façon les paramètres de maille de BT.

Par ailleurs, l'étude des propriétés diélectriques, faite sur ces échantillons, a indiqué que lorsque le taux en cuivre augmente la température de transition et les pertes diélectriques diminuent, et que le maximum de la permittivité diélectrique croît pour les taux 5 et 25% en cuivre.

Des points importants seraient à développer dans les perspectives de ces travaux, en particulier:

- Effet du dopage sur la structure du matériau BFN pur et son élaboration par d'autres méthodes de synthèse.
- Préparation des solutions solides concernant BFN-BaTiO₃.
- Effet du co-dopage Li /Cu sur la matrice de titanate de baryum BaTiO₃.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.	5
Figure I.2 : Cycle d'hystérésis, $P = f(E)$, d'un matériau ferroélectrique.	7
Figure I.3: Schéma d'un condensateur plan.	10
Figure I.4: Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité aux parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.	12
Figure I.5 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température.	14
Figure I.6 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.	15
Figure I.7 : Structure pérovskite, Origine en site B.	16
Figure I.8 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .	17
Figure I.9: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	17
Figure I.10 : Différentes structures pérovskites complexes.	18
Figure I.11 : maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.	19
Figure I.12 : Variation de ϵ_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b).	21
Figure I.13: Disposition des ions dans la structure de pérovskite BFN.	24
Figure I.14 : Transitions successives du $BaTiO_3$.	26
Figure I.15 : Phases quadratique et cubique dans le $BaTiO_3$.	26
Figure I.16: Evolution de la permittivité diélectrique d'un échantillon céramique $BaTiO_3$ en fonction de la température.	27

Chapitre II

Figure II.1: Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique.	36
Figure II.2 : Agglomération de particules colloïdales (gel physique) (DSC).	39
Figure II.3 : Polymérisation de macromolécules (gel chimique) (PEM).	40
Figure II.4: Modèle de gélification par voie PEM.	41
Figure II.5 : Les étapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.	42
Figure II.6: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.	42
Figure II.7 : Illustration et image de la presse utilisée pour le compactage de la poudre.	44
Figure II.8: Schéma de principe du spectrophotomètre IRTF.	46

Figure II.9: Schéma de principe de la diffusion Raman.	48
Figure II.10 : Représentation de l'organisation d'un solide idéal.	49
Figure II.11 : Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.	51

Chapitre III

Figure III.1: Les étapes de synthèse des céramiques BFN par voie sol-gel.	57
Figure III.2: Spectres IRTF des poudres BFN à diverses températures de calcination.	60
Figure III. 3 : Spectres DRX de la poudre BFN calcinée à diverses températures pendant 8h.	61
Figure III.4: Diffractogrammes RX des poudres BFN calcinées à 900°C pour différentes temps.	61
Figure III.5: Images MEB des pastilles BFN frittées à 1100 °C /8h.	64
Figure III.6: (a) Evolution de la constante diélectrique à température ambiante de céramique BFN, (b) mêmes céramiques BFN préparées par la méthode co-précipitation.	65
Figure III.7: Evolution du constante diélectrique de BFN en fonction de la fréquence pour différentes températures.	66
Figure III.8: Evolution de la constante diélectrique de BFN en fonction de la température pour différente fréquences.	68
Figure III.9 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour la céramique BFN frittée à 1100 °C durant 8h.	70
Figure III.10: Evolution de la perte diélectrique de BFN en fonction de la température pour différentes fréquences.	70
Figure III.11: Modélisation du comportement paraélectrique des composés BFN.	72
Figure III.12: Evolution de la conductivité de BFN calculée en fonction de l'inverse de la température.	73
Figure III.13: Loi d'Arrhenius appliquée sur l'échantillon BFN pour différentes fréquence.	75
Figure III.14: Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence.	76
Figure III.15 : Diagrammes Cole-Cole du matériau BFN.	77
Figure III.16: Variation du coefficient de charge d_{33} en fonction de la température pour la composition de BFN.	79
Figure III.17: Variation du coefficient de tension g_{33} en fonction de la température pour la composition de BFN.	80
Figure III.18 : Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance.	81

Figure III.19: Diagramme d'Argand pour les compositions BFN à différente température.	82
Figure III.20: Variation de $\ln(Z')$ et de $\ln(Z'')$ en fonction de la fréquence de BFN.	83

Chapitre IV: Partie A

Figure IV.1 : Les étapes de synthèse des céramiques BLxT par voie sol-gel.	88
Figure IV.2 : Cycle de calcination de la poudre BLxT.	89
Figure IV.3: Diffractogrammes des rayons X de la poudre de BaTiO ₃ calcinée à différentes températures.	91
Figure IV.4: (a)Diffractogrammes des rayons X des poudres BLxT calcinées à 1000°C/4h, (b) Zoom sur le pic (111).	93
Figure IV.5: Evolution de la tétragonalité des composés BLxT calcinée à 1000°C/4h.	94
Figure IV.6: Représentation schématique d'une raie de diffraction.	95
Figure IV.7: Variation de la taille des cristallites de BLxT calcinées à 1000 °C/ 4h.	99
Figure IV.8: Images MEB des céramiques BaTiO ₃ dopée au Li (a=0%, b=5%, c=15%, d=20%, e=25%, f=30%), frittées à 1100 °C (4h).	100
Figure IV.9: Evolution de la taille des grains des poudres BLxT calcinées à 1000°C et des pastilles frittées à 1100°C pendant 4h.	101
Figure IV.10: Spectres IR de la poudre BLxT calcinée à 1000 °C/4h.	102
Figure IV.11: Spectres raman de BLxT calciné à 1000°C/4h.	105
Figure IV.12 : Evolution de la constante diélectrique des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour différentes fréquences $10 \text{ kHz} \leq f_r \leq 1\text{MHz}$.	106
Figure IV.13: Effet du taux en lithium sur l'évolution de $(\epsilon_{r \text{ max}})$, à Tc pour les composés BLxT frittées à 1100°C durant 4h.	108
Figure IV.14: Evolution des pertes diélectriques des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour des fréquences allant de 10 kHz à 100 kHz.	108
Figure IV.15: Evolution des pertes diélectriques des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour des fréquences allant de 100 kHz à 1MHz.	109
Figure IV.16: La constante diélectrique en fonction de la fréquence ($f_r \leq 100 \text{ kHz}$) pour différentes températures des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h.	112
Figure IV.17: La constante diélectrique en fonction de la fréquence ($f_r \geq 100 \text{ kHz}$) pour différentes températures des composés BLxT frittés à 1100 °C durant 4h.	116

Figure IV.18: L'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la température pour le BT (x=0) fritté à 1100 °C durant 4h.	116
Figure IV.19: Variation du coefficient de charge d_{33} en fonction de la température pour la composition de BLxT.	117
Figure IV.20: Variation du coefficient de tension g_{33} en fonction de la température pour la composition de BLxT.	118
Figure IV.21: Comportement ferroélectrique du composé BT, BL ₁₀ T, BL ₁₅ T et BL ₂₀ T et leur comparaison à la loi de Curie – Weiss.	121
Figure IV.22: Modélisation du comportement paraélectrique des composés BLxT.	124
Figure IV.23 : Evolution de la conductivité de BL _x T calculée en fonction de la température.	125
Figure IV.24: Loi d'Arrhenius appliquée sur l'échantillon BL _x T(x=10%,15% et 20%) pour différentes fréquences.	126
Figure IV.25: Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence.	128
Figure IV.26: Diagrammes d'Argand pour les compositions BLxT à différentes températures.	130
Figure IV.27:Variation de $\ln(Z')$ de BLxT en fonction de la fréquence.	132

Chapitre IV : Partie B

Figure IV.1: Diffractogrammes des rayons X des poudres BCxT calcinées à 900°C/4h.	135
Figure IV.2: Evolution de la tétragonalité des composés BCxT calcinée à 900°C/4h.	135
Figure IV.3: Images MEB des céramiques BaTiO ₃ dopée au Cu (a) 0.00, (b) 0.05, and (c) 0.15, frittées à 1100 °C (4h).	136
Figure IV.4: Spectres IR de la poudre BCxT calcinée à 900 °C/4h.	138
Figure IV.5 : Evolution de la constante diélectrique des composés BCxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour différentes fréquences.	140
Figure IV.6 : Evolution des pertes diélectriques des composés BCxT frittés à 1100 °C durant 4h en fonction de la température pour des fréquences.	142
Figure IV.7 : L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température des différents composés BCxT en montée et en descente pour la fréquence 10kHz.	144
Figure IV.8 : Evolution de la conductivité de BC _x T calculée en fonction de la température.	147
Figure IV.9 : Evolution de la résistivité de BC _x T calculée en fonction	147
	162

de la température.

Figure IV.10: Diagramme d'Argand pour les compositions BC _x T à différente température.	149
Figure IV.11: (a) Variation de $\ln(Z')$ en fonction de la fréquence de BC _x T.	150
Figure IV.11: (b) Variation de $\ln(Z'')$ en fonction de la fréquence de BC _x T.	151
Figure IV.12: Variation de la partie imaginaire (M'') du module de BC _x T ($x = 0, 0,05, 0,15$ et $0,25$) avec une température à différentes fréquences.	152

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés des cristaux suivant leur symétrie ponctuelle.	6
Tableau I.2: Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.	9
Tableau I.3: Récapitulatif des effets des dopants dans les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite.	29
Tableau I.4: Applications des matériaux piézoélectriques.	31

Chapitre II

Tableau II.1: Comparaison de certaines procédures de synthèse des poudres céramiques.	44
---------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres BFN.	57
Tableau III.2: Comparaison le présent travail avec la littérature des céramique BFN.	63
Tableau III.3: Valeurs du maximum de la permittivité et de leurs températures correspondantes enregistrés pour l'anomalie observée à haute fréquence.	69
Tableau III.4: Valeurs du maximum de la permittivité et les températures correspondantes, pour des fréquences différentes.	71
Tableau III.5: Les valeurs de γ et de δ en fonction à différentes fréquences.	75
Tableau III.6: Valeurs du maximum de la conductivité et des températures correspondantes pour des différentes fréquences.	77
Tableau III.7: Energie d'activation thermique à différentes fréquences.	79
Tableau III.8 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance, planar coefficient de couplage piézo-électrique et la constante de la céramique frittée à BFN 1100°C pendant 8 h.	84

Chapitre IV : Partie A

Tableau IV.1 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres BLxT.	90
Tableau IV.2: Variation des paramètres de maille et de la quadracité et volume des poudres BLxT calcinées à 1000°C (4h).	96
Tableau IV.3: Taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur des céramiques BLxT.	99
Tableau IV.4: Taille des grains des céramiques BLxT des pastilles frittées à 1100°C/4h.	102
Tableau IV.5 : Le maximum de la permittivité relative à quelques fréquences de mesure, en fonction du taux en lithium.	109
Tableau IV.6 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance, planar coefficient de couplage piézo-électrique et la constante de la céramique BT (x=0%) frittée à 1100 °C pendant 4 h.	122
Tableau IV.7 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance, planar coefficient de couplage piézo-électrique et la constante de la céramique BLxT (x=10%) frittée à 1100 °C pendant 4 h.	122
Tableau IV.8 : La température, la constante diélectrique, la fréquence antirésonance, la fréquence de résonance, planar coefficient de couplage piézo-électrique et la constante de la céramique BLxT (x=15%) frittée à 1100 °C pendant 4 h.	122
Tableau IV.9: la constante de Curie de BLxT (x=0,10 et 15%) en fonction de la fréquence.	125
Tableau IV.10: Les valeurs de γ en fonction de taux de lithium de BLxT à différentes fréquences.	127
Tableau IV.11: Les valeurs de δ en fonction de taux de lithium de BLxT à différentes fréquences.	128
Tableau IV.12: Energie d'activation thermique à différentes fréquences.	131

Chapitre IV: Partie B

Tableau IV.1: Variation des paramètres de maille et de la quadracité et volume des poudres BCxT calculés par CMPR, calcinées à 900°C (4h).	138
Tableau IV.2: Comparaison les résultats de T_m et de ϵ_r max pour le processus de refroidissement et de montée.	147

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES	3
I.A- La ferroélectricité	4
I.A.1- Historique	4
I.A.2- Définitions	5
I.A.2.1- Diélectrique	5
I.A.2.2- Isolant	5
I.A.2.3- Céramique	5
I.A.3- Les matériaux paraélectriques	6
I.A.4- Ferroélectricité et piézoélectricité	6
I.A.5- Mécanisme de la polarisation	8
I.A.5.1- Les pertes diélectriques	10
I.A.5.2- Relaxation, résonance	11
I.A.5.3 - Conductivité	13
I.A.6- Matériaux anti ferroélectriques	13
I.A.7 - Caractérisation des matériaux ferroélectriques	13
I.A.8 - Etude de la structure en domaines d'un matériau ferroélectrique	14
I.B – Structure pérovskite	16
I.B.1- Généralités	16
I.B.2- Les pérovskites simples	16
I.B.3- Les pérovskites complexes	18
I.B.3.a- Critères de stabilité de la structure pérovskite	19
I.B.3.b- Propriétés des pérovskites	20
I.C - Ferroélectriques classiques et relaxeur	21
I.C.1- Les ferroélectriques normaux ou classiques	21
I.C.2 - Les ferroélectriques relaxeurs	21
I.C.3- Techniques d'élaboration et de caractérisation liée à la ferroélectricité	22

I.D- Céramiques ferroélectriques à base de baryum	23
I.D.1- Matériaux ferroélectriques de type pérovskites complexes : Ba (Fe _{1/2} Nb _{1/2}) O ₃ (BFN)	23
I.D.2 - Ferroélectriques de type pérovskite simple : BaTiO ₃ (BT)	24
I.D.3- Titanate de Baryum (BaTiO ₃) dopé	27
I.D.4- Nature des dopants	27
I.E- Applications des ferroélectriques céramiques	30
I.E.1- Applications pyroélectriques	30
I.E.2- Applications électro-optiques	30
I.E.3-Applications piézoélectriques	30
REFERENCES DU CHAPITRE I	32
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	35
II.A- Préparation des échantillons	36
II.A.1- Méthodes de synthèse	36
II.A.1.1- Synthèse par voie solide	37
II.A.1.2- Synthèse par voie liquide	37
II.A.1.2.a - Synthèse par Co-précipitation	37
II.A.1.2.b- La voie hydrothermale	37
II.A.1.2.c- Procédé sol-gel	38
II.A.1.2.1- Historique	38
II.A.1.2.2- Définition d'un sol	39
II.A.1.2.3- Définition d'un gel	39
II.A.1.2.4 - Transition sol gel	40
II.A.2- Mise en forme pour le frittage	44
II.A.3 - Etape de frittage	45
II.B- Caractérisations des céramiques	46
II.B.1- Etude structurale	46
II.B.1.a- Analyse par spectroscopie IR	47
II.B.1.b- Analyse par spectroscopie Raman	49

II.B.1.c- Analyse par diffraction des rayons X	50
II.B.2- Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage	50
II.B.3- Caractérisation diélectrique	50
II.B.3.a- Procédure expérimentale	50
II.B.3.b- Détermination de ϵ_r et $\tan(\delta)$	51
REFERENCES DU CHAPITRE II	53
CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET DIELECTRIQUES DE Ba (Fe_{1/2}Nb_{1/2}) O₃ (BFN)	55
III.A- Elaboration des poudres BFN	56
III.A.1-La préparation des céramiques BFN par voie sol gel	56
III.A.2- Etape de calcination	58
III.B -Caractérisations structurales et diélectrique de la poudre BFN	59
III.B.1- Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	59
III.B.2- Analyse par diffraction de rayons X, (DRX)	60
III.B.3- Microscopie électronique à balayage	63
III.C- Les caractérisations diélectriques	64
III.C.1- La permittivité diélectrique, ϵ_r , du matériau BFN en fonction de la fréquence	65
III.C.2- La permittivité diélectrique (ϵ_r) du matériau BFN en fonction de la température	68
III.C.3- Pertes diélectriques	70
III.C.3.1- Les pertes diélectriques ($\tan\delta$) du matériau (BFN) en fonction de la fréquence	70
III.C.3.2- Les pertes diélectriques du matériau BFN en fonction de la température	71
III.C.4-Types de comportements ferroélectriques	72
a. Transition diffuse et loi d'Uchino	72
b. Application aux matériaux BFN	72
III.C.5- Evolution de la conductivité du matériau (BFN) en fonction de la température	74
III.C.6- Variation de ϵ'' en fonction ϵ'	78
III.D- Etude des propriétés piézoélectriques de BFN	80
III.D.1- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{33}	80
III.D.2- Le coefficient piézoélectrique de tension g_{33}	80

III.E- Etude de l'impédance	82
REFERENCES DU CHAPITRE III	85
CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DU MATÉRIAU TITANATE DE BARYUM PUR ET DOPE AU LITHIUM ET AU CUIVRE	86
Partie A : TITANATE DE BARYUM DOPE AU LITHIUM (BLxT)	87
IV.A- Elaboration des poudres BLxT	88
IV.A.1-Elaboration par voie sol gel des céramiques BLxT	88
IV.A.2- Traitement thermique des poudres crues de BLxT	90
IV.B.1- Analyse par la diffraction de rayons X, (DRX)	92
IV.B.1.1- Caractérisation de BaTiO ₃	93
IV.B.1.2- Caractérisation de BaTiO ₃ dopée au Lithium	93
IV.B.1.3- L'effet du lithium sur les paramètres de maille de BaTiO ₃	94
IV.B.1. 4- L'évolution de la taille des cristallites des céramiques BLxT	95
IV.B.2- Caractérisation par microscope électronique à balayage	97
IV.B.2.1- Mise en forme des céramiques BLxT	98
IV.B.2.2- Frittage des échantillons BLxT	98
IV.B.2.3- Les images MEB des pastilles frittées de BaTiO ₃ dopée au Li	98
IV.B.2.4- Taille des grains des composées BLxT calcinées et frittées	100
IV.B.3- Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	101
IV.B.4- Caractérisation par spectroscopie raman	102
IV.C- Les caractérisations diélectriques	104
IV.C.1- Mesures de (ϵ_r) du matériau BLxT en fonction de la température	104
IV.C.2- Evolution de tg δ du matériau BLxT en fonction de la température	108
IV.C.3- Etudes de (ϵ_r) du matériau BLxT en fonction de la fréquence	111
III.D- Etude des propriétés piézoélectriques de BLxT	117
III.D.1- Le coefficient piézoélectrique de charge d ₃₃	118
III.D.2- Le coefficient piézoélectrique de tension g ₃₃	121
IV.D.3- Types de comportements ferroélectriques	121
IV.D.3.1- Les ferroélectriques classiques	121

IV.D.3.2- Transition diffuse	123
IV.D.3.2.1- La loi d'Uchino	123
IV.D.3.2.2- Application aux matériaux BLxT	124
IV.D.4- Evolution de la conductivité en fonction de la température	126
IV.E- Etude de l'impédance	130
Partie B : TITANATE DE BARYUM DOPEE AU CUIVRE (BCxT)	134
IV.A- études des propriétés structurales des poudres (BCxT)	135
IV.A.1- Etude structurale de $Ba_{1-x}Cu_xTiO_3$	135
IV.A.1.2- L'effet du cuivre sur les paramètres de maille de $BaTiO_3$	135
IV.A.2- Caractérisation par microscope électronique à balayage	136
IV.A.3- Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	138
IV.B- Etudes des propriétés diélectriques des poudres (BCxT)	140
IV.B.1- Mesures de (ϵ_r) du matériau BCxT en fonction de la température	140
IV.B.2- Hystérésis thermique	144
IV.B.3- Evolution de la conductivité et de la résistivité en fonction de la température	145
IV.B.4- Etude de l'impédance	149
IV.B.5- Etude de modulus	153
IV.B.6- comparaison entre les résultats des matériaux BLxT et BCxT	154
REFERENCES DU CHAPITRE IV	156
Conclusion générale	158
Liste des figures	160
Liste des tableaux	164