

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri-Constantine
Faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'électronique

N° d'ordre :
Série :

THÈSE
Pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : Electronique

Présenté par

LIDJICI Hamza

**ÉTUDE, ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION
DE CÉRAMIQUES PIÉZOÉLECTRIQUES**

Soutenue publiquement le / / 2011 devant le jury

Présidente : Prof. BOUCHEMAT Touraya	Université Mentouri, Constantine.
Directrice de thèse : Prof. HOBAR Farida	Université Mentouri, Constantine.
Rapporteurs: Prof. KENZAI Chérifa	Université d'Oum El Bouaghi.
Prof. DIBI Zoheir	Université de Batna.
Prof. TELIA Azzeddine	Université Mentouri, Constantine.
Invité : Prof. COURTOIS Christian	Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis.

Remerciements

Cette thèse a été dirigée par Madame HOBAR Farida, professeur à l'université Mentouri-Constantine. Je lui suis extrêmement reconnaissant de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a témoignée, riches de discussions tant scientifiques que humaines.

Une partie des travaux présentés dans ce manuscrit est le fruit d'une collaboration Algéro-Française entre le laboratoire des microsystemes et instrumentation de l'université de Constantine et le Laboratoire Matériaux et Procédés de l'université de Valenciennes et du Hainaut-Combrésis (LMP) et je tiens à remercier, à ce titre, Professeur Anne LERICHE, Directrice du LMP de m'avoir invité et inlassablement soutenu dans mes recherches au sein de l'équipe céramiques piézoélectriques.

Un certain nombre de personnes du Laboratoire Matériaux et Procédés de l'université de Valenciennes et du Hainaut-Combrésis a scientifiquement contribué aux résultats présentés dans cette thèse. Je remercie en particulier le professeur Christian COURTOIS du temps, de l'énergie qu'ils m'a consacré et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Mohamed RGUITTI, Maître de Conférences qu'il trouve ici mes remerciements pour son aide concernant les caractérisations électriques et piézoélectriques réalisées au cours de ce travail. Il y a de nombreuses personnes à remercier qu'elles aient directement contribué ou non à ce travail.

Que Madame BOUCHEMAT Touraya, Professeur à l'université de Constantine veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail de thèse et de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Madame KENZAI Cherifa, professeur à l'université d'Oum Elbouaghi d'avoir accepté d'être membre de jury.

Que Monsieur TELIA Azzeddine, professeur à l'université Mentouri de Constantine trouve ici mes vifs remerciements d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie Monsieur DIBI Zoheir, Professeur à l'université de Batna d'avoir accepter d'examiner ce travail et participer au jury.

Que tous les collègues du laboratoire Microsystèmes et instrumentation de l'université Mentouri-Constantine trouvent ici un témoignage de mon amitié pour le soutien dont ils ont toujours fait preuve.

Les derniers mots de ce remerciement iront, à mes parents, pour m'avoir toujours fait confiance et laissé libre de mes choix, à ma femme, qui m'a toujours soutenu moralement, à toute ma famille et mes amis.

Enfin, une dernière pensée à mes anciens professeurs et enseignants pour le savoir qu'ils m'ont transmis.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	13
<u>Introduction Générale</u>	14

Chapitre I **Généralités**

<u>I.1. La piézoélectricité</u>	18
<u>I.2. Les matériaux piézoélectriques</u>	19
<u>I.3. Les matériaux ferroélectriques</u>	22
I.3.1 Définition.....	22
I.3.2 Polarisation d'un matériaux ferroélectrique.....	24
<u>I.4 Transition de phase d'un matériaux ferroélectrique</u>	26
I.4.1 Définition.....	26
I.4.2 Le point de Curie ferroélectrique T_c	26
I.4.3 Type et ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique.....	28
I.4.3. a. Critères cristallographiques.....	28
- Transition displacive.....	28
- Transition ordre-désordre.....	29
I.4.3. b. Approche thermodynamique.....	29
<u>I.5 Les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite</u>	31
I.5.1 Description de la structure pérovskite.....	31
I.5.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	33
<u>I.6 Etude bibliographique</u>	34
I.6.1 Pérovskites ferro-piézoélectriques exemptes de plomb.....	34
I.6.2 Caractéristiques structurales et diélectriques des composés purs.....	35
I.6.2.1 Le titanate de bismuth et de sodium $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT).....	35
I.6.2.2 Le titanate de baryum $BaTiO_3$ (BT).....	39
I.6.2.2. a. Les propriétés structurales.....	39

<i>I.6.2.2. b. applications</i>	41
<i>I.6.2.3. Caractéristiques du système binaire NBT – BT</i>	42
<u><i>I.7. Bibliographie</i></u>	44

Chapitre II

Synthèse des poudres et élaboration de céramiques

<u><i>II.1. Synthèse des poudres</i></u>	50
<i>II.1.1. Produits de départ</i>	50
<i>II.1.2. Mélange des poudres</i>	51
<i>II.1.3. Calcination</i>	51
<i>II.1.4. Analyses thermiques (ATD& TG)</i>	52
<i>II.1.4.1. Principe</i>	52
<i>II.1.4.2. Résultats d'analyse</i>	52
<u><i>II.2. Analyse des poudres</i></u>	55
<i>II.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage</i>	55
<i>II.2.1.a. Principe</i>	55
<i>II.2.1.b. Préparation des échantillons</i>	56
<i>II.2.1.c. Résultats d'analyse</i>	56
<i>II.2.2. Distribution granulométrique</i>	58
<u><i>II.3. Elaboration et caractérisation des céramiques massives</i></u>	60
<i>II.3.1. Elaboration des céramiques</i>	60
<i>II.3.1.1. Mise en forme de la poudre avant frittage</i>	61
<i>II.3.1.2. Le frittage</i>	61
<i>-définition et généralités</i>	61
<i>-Conditions opératoires du frittage</i>	61
<i>II.3.1.3. Opération de découpe</i>	63
<i>II.3.2. Diffraction des rayons X et domaine d'existence des solutions solides du système (1-x) (Na_{0,5} Bi_{0,5} TiO₃)-x (BaTiO₃)</i>	63
<i>II.3.2.a. principe de la diffraction des rayons X</i>	63
<i>II.3.2.b. résultats d'analyse par la diffraction des rayons X</i>	64
<i>II.3.3. Observations par Microscope électronique à balayage et analyse X-EDS</i>	68
<i>II.3.3.1. Micrographies MEB</i>	68
<i>II.3.3.1. Analyse X-EDS</i>	71
<u><i>II.4 Bibliographie</i></u>	76

Chapitre III

Caractérisations électriques des céramiques

<u>III.1. Analyse par spectroscopie d'impédance complexe</u>	79
III.1.1.Méthode de mesure.....	79
III.1.2.Principe de mesure.....	81
<u>III.2.Mesure des grandeurs diélectriques des céramiques étudiées</u>	82
III.2.1.Préparation des échantillons.....	82
III.2.2.Dispositif expérimental.....	83
III.2.2.a.Mesures à haute température.....	83
III.2.2.b.Mesures à température ambiante.....	84
<u>III.3.Mesure des grandeurs électromécaniques des céramiques étudiées</u>	84
III.3.1.Polarisation des céramiques.....	86
III.3.2.Mesure de l'effet piézoélectrique.....	87
III.3.2.a.Méthode de résonnance-antirésonnance.....	87
III.3.2.b.Mesure de la constante de charge d_{33}	90
<u>III.4 Bibliographie</u>	92

Chapitre IV

Propriétés diélectriques et électromécaniques des céramiques

<u>IV.1.Caractéristiques diélectriques</u>	95
IV.1.1.Permittivité à température ambiante.....	95
IV.1.2.Caractéristiques diélectriques à température variable.....	96
IV.1.2.a.Propriétés diélectriques du $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT).....	96
IV.1.2.b. Propriétés diélectriques du système $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$	98
<u>IV.2.Caractéristiques électromécaniques</u>	104
IV.2.1.Etude des propriétés électromécaniques en fonction de la composition.....	104
<u>IV.3. Propriétés diélectriques, électromécaniques et ferroélectriques de la composition $0.935Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.065BaTiO_3$: Effet de la température de frittage</u>	106
IV.3.1. Propriétés diélectriques.....	107
IV.3.2. Propriétés électromécaniques.....	108

<i>IV.3.3. Propriétés ferroélectriques</i>	109
<u><i>IV.4 Bibliographie</i></u>	111
<u>Conclusion générale</u>	113

LISTE DES FIGURES

- **Figure I.1** : Schématisation des effets piézoélectriques.
- **Figure I.2** : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.
- **Figure I.3** : Différentes classes cristallines.
- **Figure I.4** : Diagramme $P(E)$, terminologie du cycle d'hystérésis.
- **Figure I.5** : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique, représentation, représentation schématique des dipôles élémentaires.
- **Figure I.6** : Structure en domaines : a) en champ nul, b) en présence de champ.
- **Figure I.7** : Structure en domaines : a) Domaines à 180° , b) Domaines à 90° .
- **Figure I.8** : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.
- **Figure I.9** : Déplacement des ions de BaTiO_3 lors de la transition de phase displacive cubique-tétraгонаle.
- **Figure I.10** : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. à $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.
- **Figure I.11** : Evolution de la polarisation et de l'inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour une transition de phase du second ordre.
- **Figure I.12** : Evolution de la polarisation et de l'inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour une transition de phase du premier ordre.
- **Figure I.13** : Maille pérovskite cubique ABO_3 .
- **Figure I.14** : Maille pérovskite : mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène.
- **Figure I.15** : Evolution de la constante diélectrique du BNT en fonction de la température et la fréquence.
- **Figure I.16** : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique de BNT en fonction de la température. La loi de Curie-Weiss est vérifiée à partir d'environ 400°C .
- **Figure I.17** : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de BNT en fonction de la température.
- **Figure I.18** : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant à différentes températures.
- **Figure I.19** : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique de BNT.
- **Figure I.20** : Transitions successives du BaTiO_3 .
- **Figure I.21** : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3 .

- **Figure I.22** : Evolution de la permittivité diélectrique d'un échantillon céramique en fonction de la température.
- **Figure II.1** : Cycle thermique de calcination.
- **Figure II.2** : Analyse thermique de la formation du BNT, a)-TG, b)-ATD.
- **Figure II.3** : Analyse thermique de la formation du 0.92BNT-0.08BT a)-TG, b)-ATD.
- **Figure II.4** : Micrographie MEB de la poudre BNT calcinée à 825 °C.
- **Figure II.5** : Micrographie MEB de la poudre 0.935BNT-0.065BT calcinée à 825 °C.
- **Figure II.6** : Distribution granulométrique laser des différentes poudres calcinées à 825 °C, a)-poudre BNT, b)-Poudre 0.935BNT-0.065BT.
- **Figure II.7** : Procédé d'élaboration des céramiques étudiées.
- **Figure II.8** : Cycle thermique de frittage.
- **Figure II.9** : Configuration de frittage.
- **Figure II.10** : Principe de la loi de Bragg.
- **Figure II.11** : diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides à la température ambiante.
- **Figure II.12** : diagrammes de diffraction des rayons X dans les gammes d'angles de diffraction 2θ de 39-41° et 45-48°.
- **Figure II.13** : Domaine d'existence des solutions solides du système $(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3)$ - $(BaTiO_3)$.
- **Figure II.14** : Micrographie MEB du céramique $(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3)$ frittée à 1200 °C.
- **Figure II.15** : Micrographie MEB de la céramique 0.935BNT-0.065BT frittée à 1200 °C.
- **Figure II.16** : Micrographies MEB de céramiques 0.935BNT-0.065BT frittées à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.
- **Figure II.17** : Analyse X-EDS obtenu sur BNT fritté à 1200 °C.
- **Figure II.18** : Analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.95BNT-0.05BT fritté à 1200 °C.
- **Figure II.19** : Analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.935BNT-0.065BT fritté à 1180 °C.
- **Figure III.1** : Dépendance des différentes contributions à la polarisation par rapport à la fréquence.
- **Figure III.2** : Circuit équivalent, C_p : capacité du condensateur, R_p : résistance.
- **Figure III.3** : Diagramme d'admittance du circuit, V : tension, ω : $2\pi f$ avec f la fréquence, Z : impédance, I : intensité.
- **Figure III.4** : Schéma de dispositif de mesures diélectriques.
- **Figure III.5** : Un schéma récapitulatif de l'effet piézoélectrique.
- **Figure III.6** : Dispositif de polarisation des échantillons céramiques.
- **Figure III.7** : Modes de vibration d'un disque mince polarisé (les parties sombres de céramique sont métallisées).
- **Figure III.8** : Schéma équivalent d'une céramique polarisée.

- **Figure III.9** : *Diagramme d'impédance, a)- Module $|Z|$ et phase θ de l'impédance électrique en fonction de la fréquence, r: mode fondamental radial ou planaire, t: mode transverse ou en épaisseur. b)- Diagramme d'impédance type au voisinage de la résonance d'un mode radiale ou planaire.*
- **Figure IV.1** : *Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température du BNT pour différentes fréquences.*
- **Figure IV.2** : *Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température du BNT. La loi de Curie-Weiss n'est vérifiée qu'à partir d'environ 400 °C.*
- **Figure IV.3** : *Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température du 0.935BNT-0.065BT pour différentes fréquences.*
- **Figure IV.4** : *Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température du 0.93BNT-0.07BT pour différentes fréquences.*
- **Figure IV.5** : *Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température du BNT, 0.935BNT-0.065BT et 0.93BNT-0.07BT à 100 Hz.*
- **Figure IV.6** : *Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température du 0.90BNT-0.10BT pour différentes fréquences.*
- **Figure IV.7** : *Evolution de la constante piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition.*
- **Figure IV.8** : *Evolution du facteur de couplage K_p en fonction de la composition.*
- **Figure IV.9** : *Evolution du facteur de couplage K_t en fonction de la composition.*
- **Figure IV.10** : *Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.*
- **Figure IV.11** : *Cycles hystérésis de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C à la température ambiante.*

LISTE DES TABLEAUX

- **Tableau I.1** : *Applications des matériaux ferroélectriques.*
- **Tableau I.2** : *Caractéristiques piézoélectriques et électromécaniques du système BNT-BT.*
- **Tableau II.1** : *Produits commerciaux utilisés.*
- **Tableau II.2** : *Résultats quantitatifs de l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon BNT fritté à 1200 °C.*
- **Tableau II.3** : *Résultats quantitatifs de l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.95BNT-0.05BT fritté à 1200 °C.*
- **Tableau II.4** : *Résultats quantitatifs de l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.935BNT-0.065BT fritté à 1180 °C.*
- **Tableau IV.1** : *Propriétés diélectriques des compositions du système (1-x) BNT-xBT (x=0-0.10) à température ambiante*
- **Tableau IV.2** : *Propriétés électromécaniques des compositions du système (1-x) BNT-xBT (x=0-0.10) à température ambiante*
- **Tableau IV.3** : *Propriétés électromécaniques de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.*
- **Tableau IV.4** : *Polarisation rémanente P_r et champ électrique coercitif E_c de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type perovskite ABO_3 présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes.

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

Parmi les titanates de bismuth et d'alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (abrégié BNT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transitions de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des perovskites contenant du Plomb.

Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A.

Le présent travail se focalise sur un matériau dérivé de $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ et exempt de Plomb. Il s'agit du système binaire $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$ (BNT-BT) dans lequel le cation Ba^{+2} est substituée au pseudo-cation $(Na,Bi)^{+2}$. Ce type de substitution est susceptible de modifier à la fois la structure cristalline et les propriétés diélectriques dans la mesure où à la température ambiante, $BaTiO_3$ est quadratique et ferroélectrique.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la piézoélectricité, la ferroélectricité suivies d'une synthèse de la littérature relative aux composés $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), BaTiO_3 (BT) et $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) .

Le deuxième chapitre décrit le procédé de synthèse des poudres dans une première partie, la deuxième décrit l'élaboration des échantillons céramiques et les résultats structuraux des solutions solides.

Les méthodes expérimentales employées pour la caractérisation des propriétés diélectriques et électromécaniques des échantillons céramiques du système étudié font l'objet du troisième chapitre.

Dans le dernier chapitre, l'ensemble des résultats de caractérisations diélectrique et piézoélectrique est présenté et discuté. Nous avons ainsi étudié l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température et de la fréquence. Nous avons également analysé les variations des grandeurs électromécaniques à savoir la constante piézoélectrique et les coefficients de couplage électromécanique. Nous avons également étudié les propriétés ferroélectriques pour différentes températures de frittage.

Chapitre I

GÉNÉRALITÉS

Chapitre I : Généralités

Ce premier chapitre regroupe des généralités sur la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité et sur les matériaux ferroélectriques à structure pérovskites. Il comprend également une étude bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de type $Ba_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT), $BaTiO_3$ (BT) et la solution solide du système $(1-x)BNT-xBT$.

I-1. La piézoélectricité :

Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie [1] dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie "presser" ou "serrer".

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (figure I.1). Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).

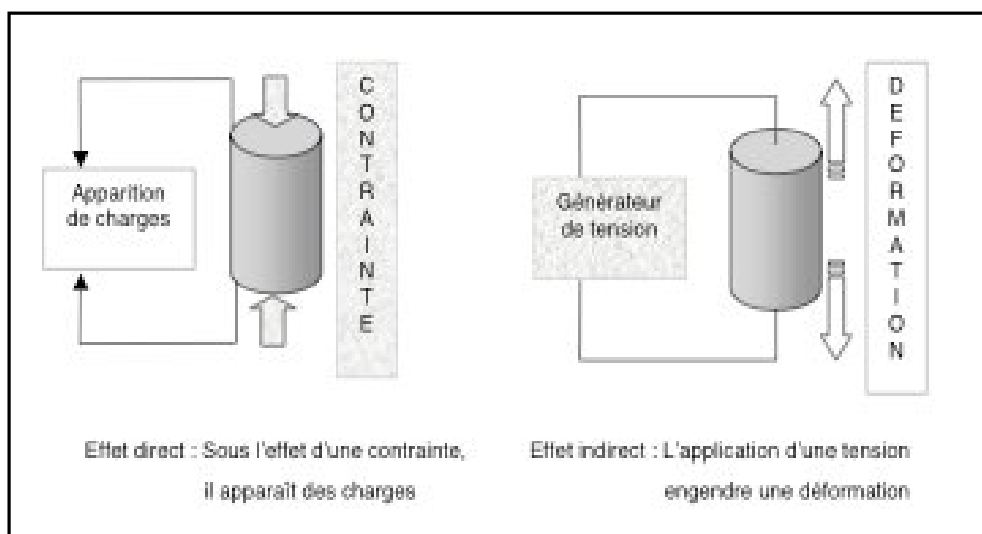


Figure I.1 : Schématisation des effets piézoélectriques [2]

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (fig. I.2) [3] :

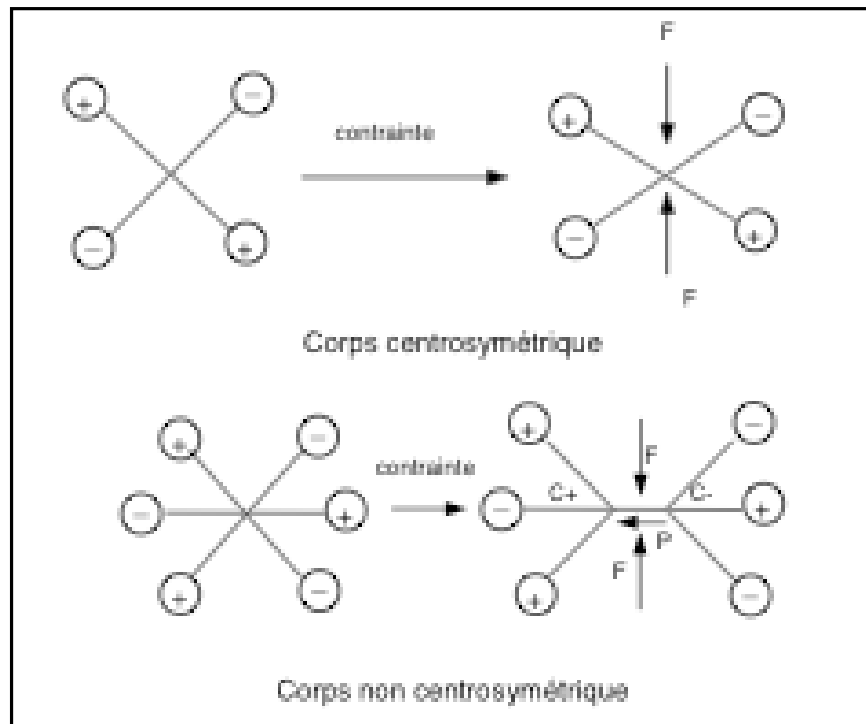


Figure. I.2: représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

I-2. Les matériaux piézoélectriques :

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation à l'échelle de la maille du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives sous l'effet d'une contrainte externe. Parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 présentent l'effet piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée – ou moment dipolaire permanent – en l'absence de contrainte ou champ extérieur: elles sont dites polaires. Les cristaux appartenant

à ces 10 classes sont appelés **pyroélectriques** en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

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

- Les céramiques : ce sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite déformée. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparus après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.
- Les cristaux : nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.
- Les polymères : découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinyle PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.
- Les composites : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect. On peut distinguer 4 grands groupes d'applications des céramiques piézoélectriques [4] :

- Générateurs de puissance : utilisation de l'effet direct à partir de contraintes mécaniques.
- Actionneur : utilisation de l'effet indirect, de légers mouvements sont provoqués sous l'application d'un champ.
- Génération de vibrations acoustiques et ultrasoniques : utilisation de l'effet indirect, l'application d'un champ alternatif permet d'engendrer des vibrations.

- Contrôle de fréquence : l'utilisation du phénomène de basse impédance à la fréquence de résonance du matériau permet la sélection de bandes de fréquence.

Le tableau I.2 rassemble pour chaque domaine les applications les plus courantes [4].

Générateur (applications du millivolt au kilovolt)	Moteur (applications du micron au millimètre)
Hydrophone Microphone Accéléromètre Allumage de gaz Capteur de choc (air bag) Bouton poussoir	Haut parleur Buzzer Imprimante à jet d'encre Micropositionnement (actionneur) Moteurs ultrasonores Autofocus Pompe Nébulisateur Transducteur sonar
Moteur/générateur (effet combiné)	Applications en résonance (kHz ou MHz)
Transducteur d'ultrasons pour applications médicales (échographie) Détecteur de présence Transformateur piézoélectrique Mesures de distances et de débits	Nettoyage ultrasons Filtres fréquentiels (SAWs) Lignes à retard

Tableau I.1 : Applications des matériaux ferroélectriques.

I-3. Les matériaux ferroélectriques

I-3.1. Définition :

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques (Fig. I.3) pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe.

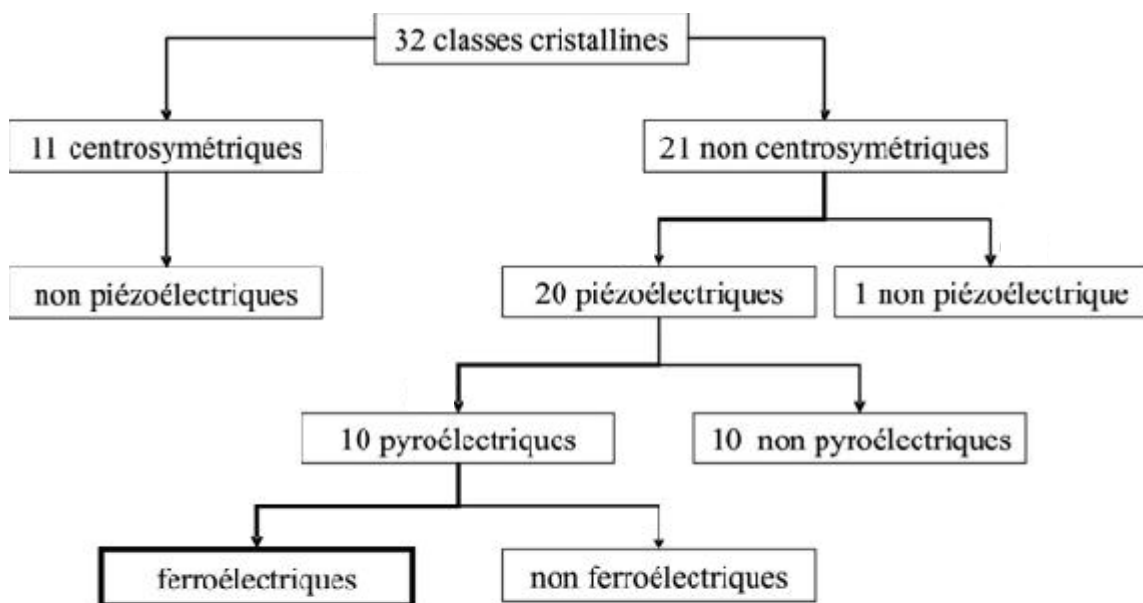


Figure I-3 : Différentes classes cristallines [5]

Pour ces matériaux la courbe d'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué est un cycle d'hystérésis : c'est la signature d'un matériau ferroélectrique.

Le cycle d'hystérésis est la preuve du caractère ferroélectrique d'un matériau. On définit ainsi certaines grandeurs caractéristiques (Figure 1-4) :

- P_M : la polarisation maximale est la valeur de la polarisation dans le matériau quand ce dernier est soumis à un champ électrique saturant,

- P_R^+ et P_R^- : les polarisations rémanentes sont les valeurs de la polarisation en champ nul, elles correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées,
- E_C^+ et E_C^- : les champs coercitifs sont les valeurs minimales du champ électrique à appliquer pour renverser la polarisation du matériau, ils correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses.

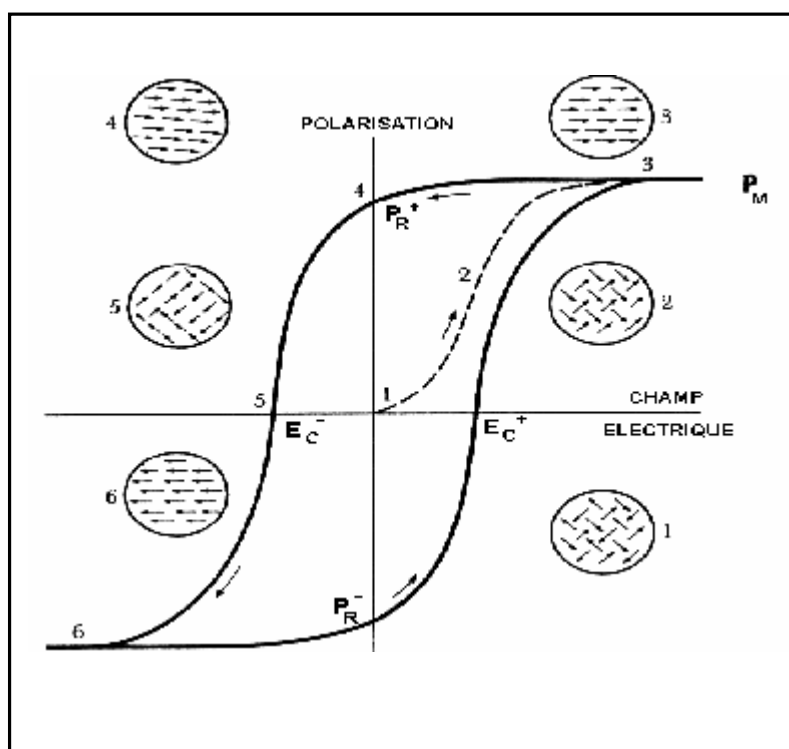


Figure I-4 : Diagramme $P(E)$, terminologie du cycle d'hystérésis

Par opposition, il existe également des cristaux antiferroélectriques. Ce sont des cristaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont anti-parallèles entre eux contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement aux dipôles des mailles voisines. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase antiferroélectrique – ferroélectrique (Fig.I.5) qui correspond à une orientation parallèle des dipôles. Dans la figure, E_a est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit.

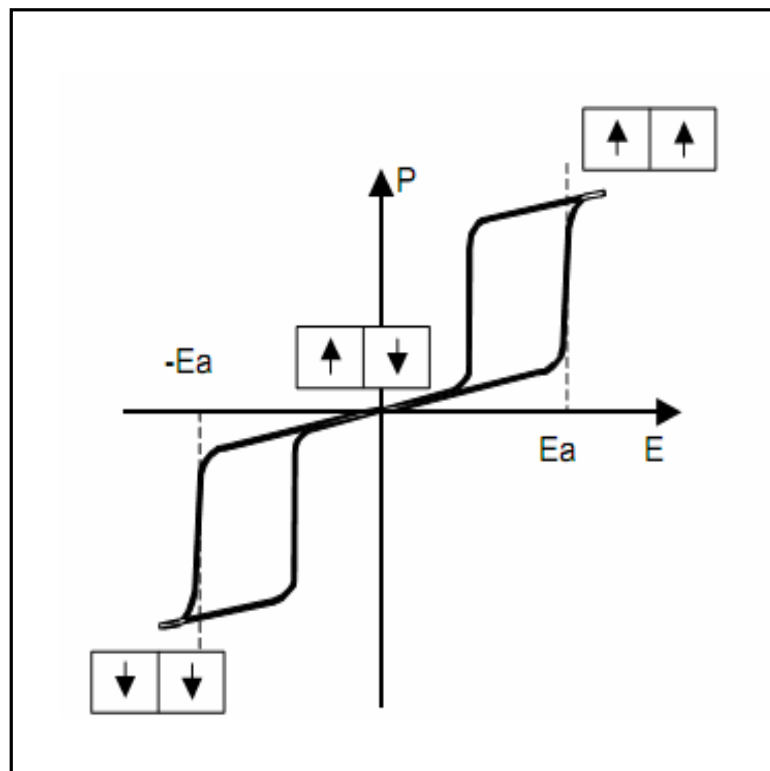


Figure 1.5. : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique. Représentation schématique des dipôles élémentaires.

I-3.2.Polarisation d'un matériau ferroélectrique :

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions appelées domaines, à l'intérieur desquelles la polarisation a une même direction, différente de celle des domaines adjacents (Figure 1-6). La polarisation résultante dépend de la différence de volume entre les domaines polarisés dans un sens et ceux polarisés dans un autre. Le moment dipolaire total peut varier sous l'effet d'un déplacement des parois entre les domaines ou de la création de nouveaux domaines.

Dans le cas général, on distingue deux types de domaines (Figure 1-7) : les domaines à 180° et les domaines à 90° . Les premiers ont des sens de polarisations antiparallèles, les seconds ont des sens de polarisations différents en relation avec la structure cristallographique. Les domaines à 180° sont dans des états ferroélectriques différents mais dans le même état ferroélastique : ferroélectricité et

ferroélasticité sont découplées. Pour les domaines à 90° , ces deux propriétés peuvent être découplées ou couplées (partiellement ou totalement).

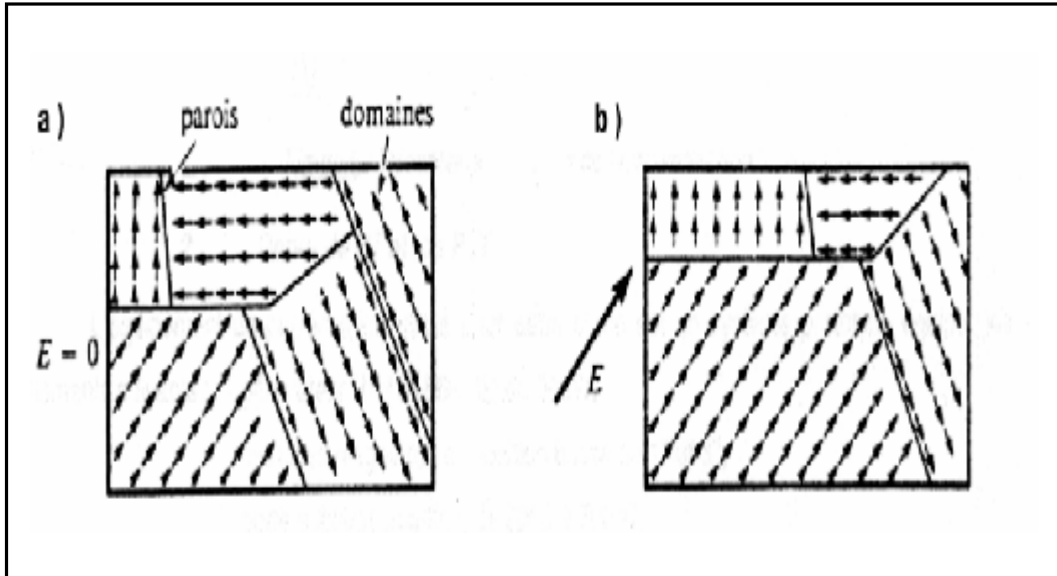


Figure I-6 : Structure en domaines

a) En champ nul,

b) En présence d'un champ

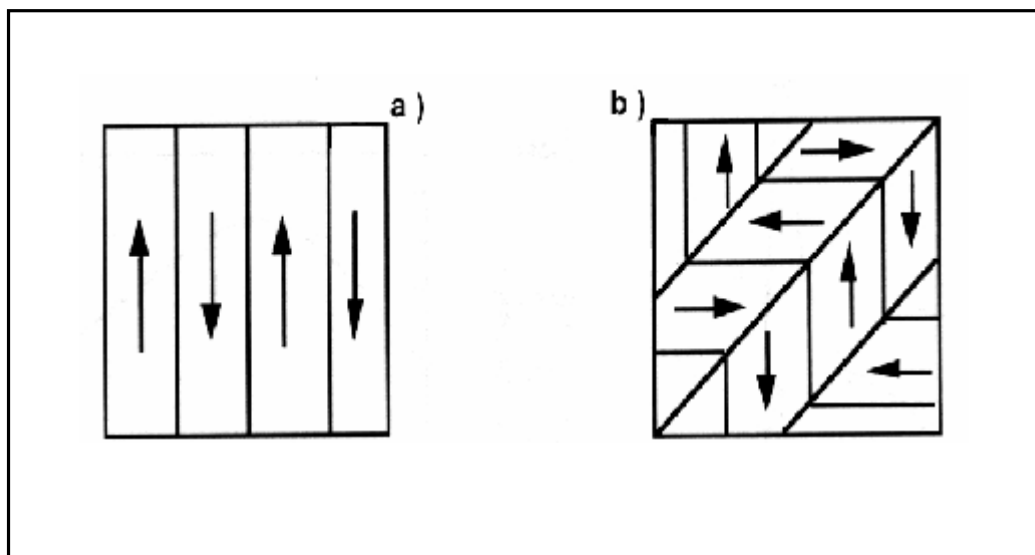


Figure I-7 : Structure en domaines a) Domaines à 180° , b) Domaines à 90° [6].

I-4. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique

I-4.1. Définition

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

I.4.2. Le point de Curie ferroélectrique T_c

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

La transition de phase de l'état ferroélectrique ($T < T_c$) vers l'état paraélectrique ($T > T_c$) se manifeste par un maximum de la permittivité diélectrique en fonction de la température (figure I.8) [7]. Les matériaux ferroélectriques ont un comportement près de la température de curie : fortes valeurs de la constantes diélectriques et piézoélectriques. Au delà de la température de Curie, la polarisation spontanée disparaît, le matériau devient paraélectrique et la permittivité diélectrique ϵ suit la loi de Curie Weiss :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

C : Constante de Curie

T : température absolue (K)

T_0 : température de Curie-Weiss (K).

En générale pour $T > T_0$, et en supposant ϵ_0 négligeable devant

$$\frac{C}{T - T_0} \left(\epsilon_0 \ll \frac{C}{T - T_0} \right) \text{ on peut écrire } \epsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

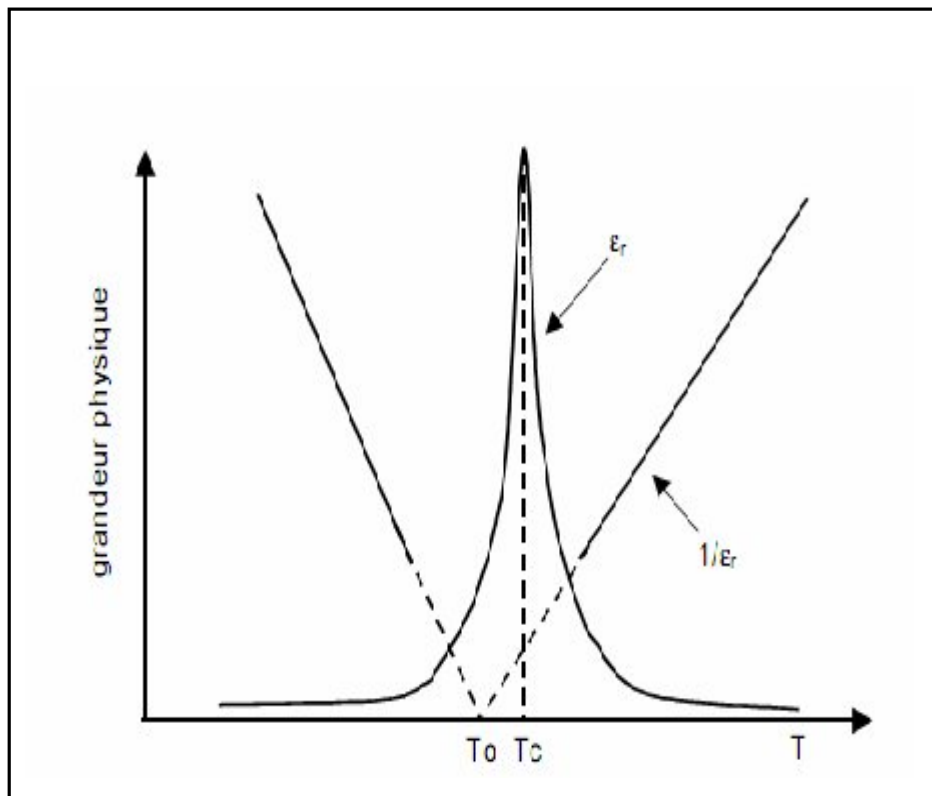


Figure I.8 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.

Certains ferroélectriques appelés relaxeurs montrent un comportement particulier lors de la transition ferroélectrique–paraélectrique. Les courbes représentant la permittivité en fonction de la température présentent un maximum plus ou moins élargi et se décalent vers les hautes températures avec les fréquences croissantes. Elles ne suivent pas la loi de Curie-Weiss. La variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température est alors décrite par une loi de type [8] :

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad 1 < \gamma < 2$$

ε_m et T_m : permittivité et température au maximum de la courbe

C' : constante

I.4.2. Type et ordre de la transition ferroélectrique- paraélectrique :

La transformation de phase, réversible, entre l'état ferroélectrique et paraélectrique peut être décrite selon différents critères cristallographiques et thermodynamiques [9].

a- Critères cristallographiques :

Quand un matériau est refroidi à une température inférieure à T_c , la transition de phase qui se produit peut être de type ordre – désordre et/ou de type displacive.

- Transition displacive :

Les ions ou atomes se déplacent faiblement par rapport aux distances interatomiques. La maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. Des effets thermiques importants sont observés. Lorsque le déplacement des cations et des anions se fait dans des directions opposées, ce type de transition conduit à l'apparition de propriétés polaires souvent ferroélectriques comme dans le cas de PbTiO_3 ou BaTiO_3 (Fig. I-9).

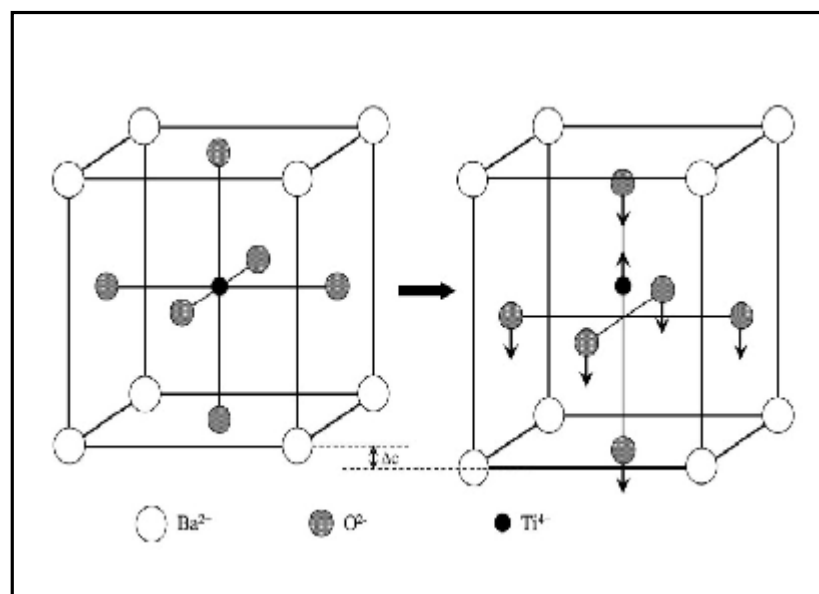


Figure I-9 : Déplacement des ions de BaTiO_3 lors de la transition de phase displacive cubique → tétragonale.

-Transition ordre désordre :

Il existe des dipôles désordonnés dans la phase paraélectrique. Chaque maille possède un moment dipolaire changeant de sens suivant la position occupée par l'ion positif par rapport à l'ion négatif (positions équiprobables). Ces deux positions sont équiprobables. En phase ferroélectrique, la probabilité d'occupation de chaque site est différente. La polarisation est alors proportionnelle à la différence de probabilité d'occupation des deux sites, probabilité qui décroît quand la température augmente et qui s'annule quand le désordre total s'installe (figure I.10) [10].

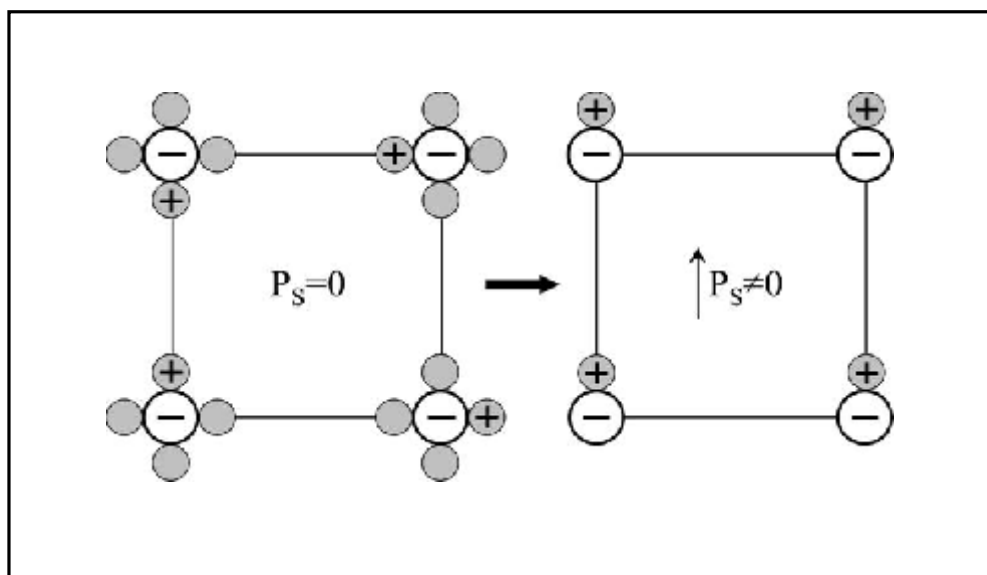


Figure I-10 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.

b- Approche thermodynamique

On recherche une fonction thermodynamique pouvant décrire le comportement d'un solide ferroélectrique dans ces deux phases (i.e. ferroélectrique et paraélectrique) au voisinage de la température de transition de phase ou température de Curie T_C . Dans ce cas particulier de la théorie des transitions de phase structurales, l'expression la plus simple est la théorie de Landau [11].

Une écriture de la fonction énergie libre est $F = U - T.S$; où U est l'énergie interne, T la température et S l'entropie.

Le rôle de paramètre d'ordre (c'est-à-dire la variable extensive nulle en phase haute température) est joué par la polarisation P .

L'hypothèse de Landau est de poser qu'au voisinage de la température de transition, l'énergie libre peut être développée en fonction des puissances paires du paramètre d'ordre (cela correspond à un cristal non polarisé qui n'a pas de centre de symétrie, mais il existe des cristaux pour lesquels les ordres impairs ont une grande importance). On obtient ainsi :

$$F = -E.P + g_0 + \frac{1}{2}.g_2.P^2 + \frac{1}{4}.g_4.P^4 + \frac{1}{6}.g_6.P^6 + \dots \quad [1]$$

où E est le champ électrique appliqué et où les coefficients g_n dépendent de la température.

La valeur de P à l'équilibre thermique est donnée par le minimum de F, elle satisfait donc à l'équation :

$$\frac{\delta F}{\delta P} = 0 = -E + g_2.P + g_4.P^3 + g_6.P^5 + \dots \quad [2]$$

et à la condition de stabilité de ce minimum, donnée par :

$$\frac{\delta^2 F}{\delta^2 P} = g_2 + 3.g_4.P^2 + 5.g_6.P^4 + \dots \geq 0 \quad [3]$$

Pour obtenir un état ferroélectrique, nous devons supposer que le coefficient g_2 (coefficient de P^2 dans [1]) s'annule pour une température T_0 . Le plus simple est de poser $g_2 = \alpha.(T-T_0)$ avec $\alpha > 0$, et de considérer que les autres coefficients sont constants.

- si $g_4 > 0$: la transition est dite du second ordre.

La polarisation tend vers zéro de façon continue à T_0 et on a $T_c = T_0$.

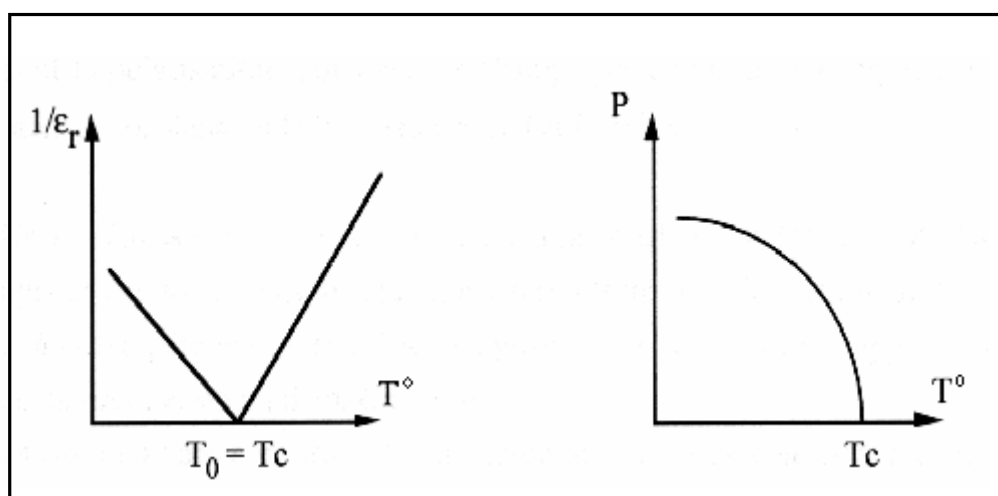


Figure 1-11 : Evolution de la polarisation et de l'inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour une transition de phase du second ordre

- si $g_4 < 0$: la transition est dite du premier ordre.
La polarisation présente une discontinuité brutale à T_0 , et on a $T_0 < T_C$.

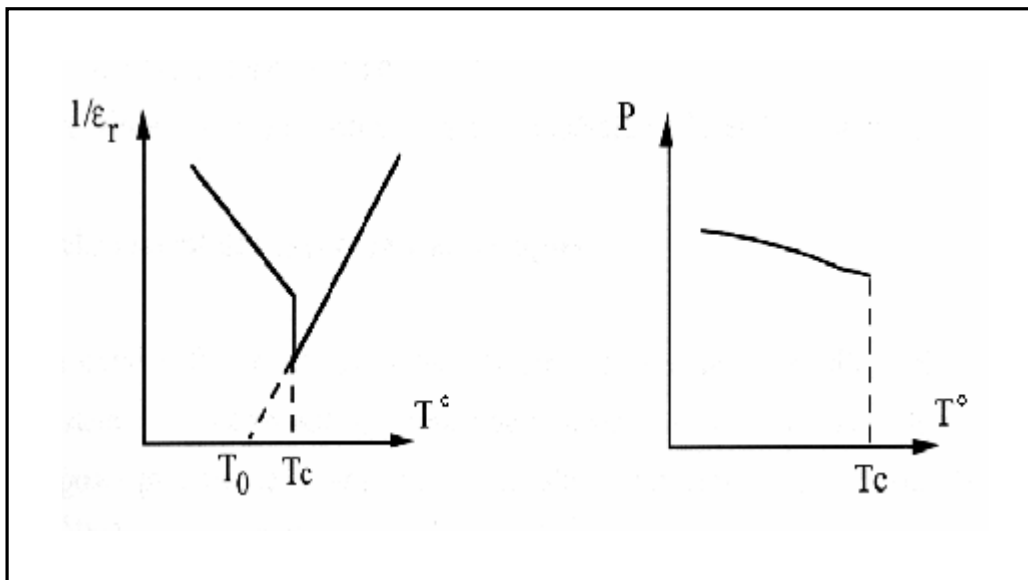


Figure 1-12 : Evolution de la polarisation et de l'inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour une transition de phase du premier ordre

I-5- Les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite :

Depuis la découverte en 1839 du minérale CaTiO_3 (pérovskite) par le minéralogiste russe, Rose, le nom pérovskite est couramment employé pour désigner un groupe des matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle du CaTiO_3 .

I.5.1. Description de la structure pérovskite

La structure pérovskite ABO_3 se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions O^{2-} sont en forme cubique face centré (figure1.13). Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaédres BO_6 liés par leurs sommets, le cation A occupe la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaédres (figure1.14) [12].

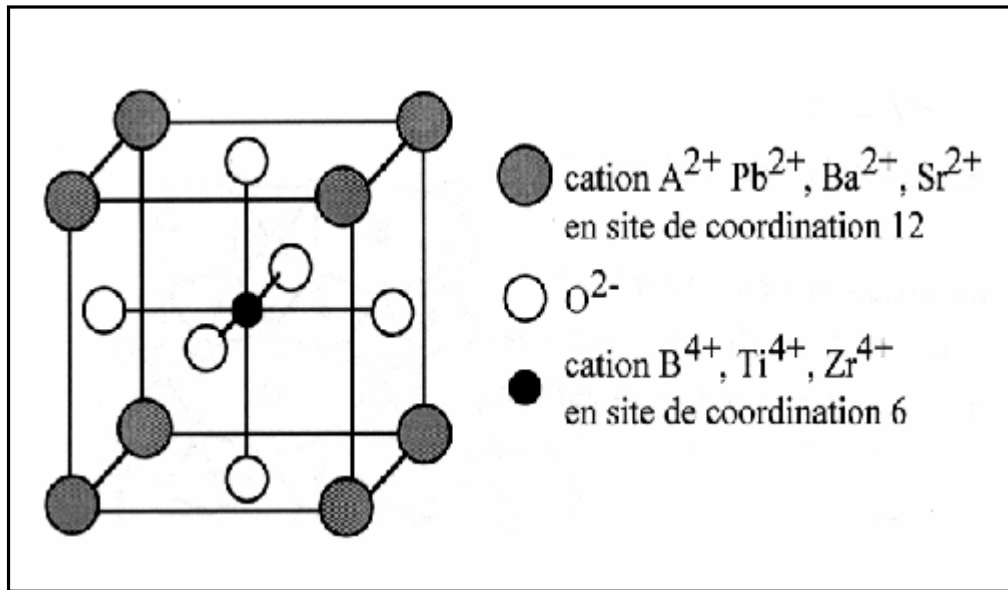


Figure 1-13 : Maille pérovskite cubique ABO_3

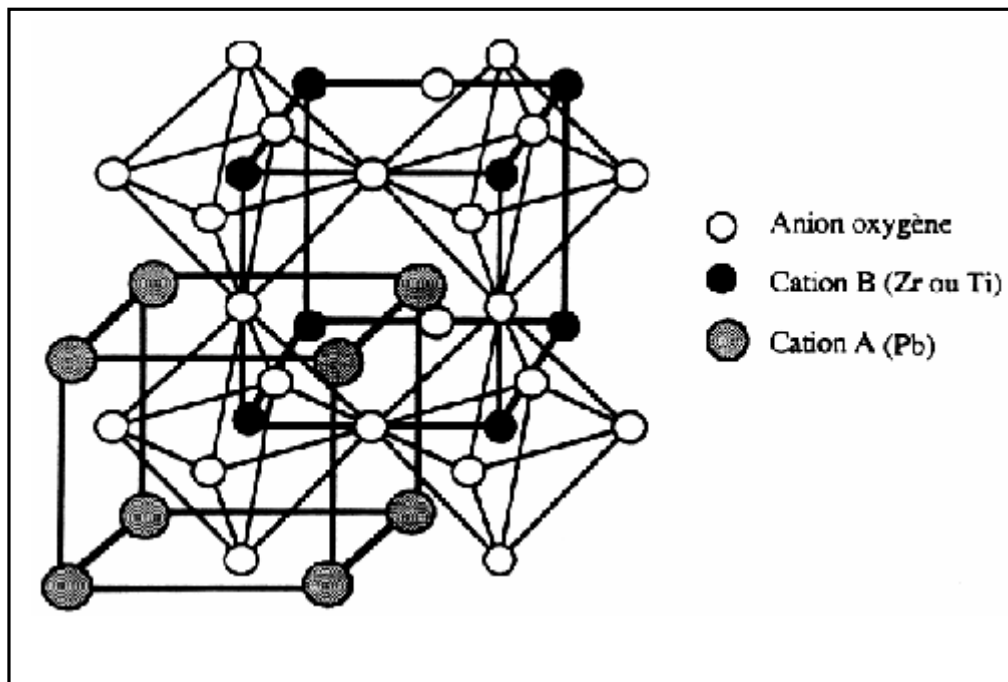


Figure1-14 : Maille pérovskite : mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène

Les cations A ont un grand rayon, une faible valence avec un nombre de coordination 12 (Ba^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , Pb^{+2} , K^+ ), B représentent les cations de rayon plus faible, de charge plus élevée, avec un nombre de coordination 6 (Ti, Nb.....).

La structure pérovskite cubique est centrosymétrique, de groupe d'espace Pm3m. Les composés qui appartiennent à cette structure (SrTiO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3 ..) ne sont pas ferroélectriques. La phase ferroélectrique apparaît dans les composés qui possèdent une structure pérovskite distordue (faible variation des paramètres cristallins par rapport à la phase cubique : abaissement de symétrie).

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

-Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3

- Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément : $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PLZT).

1.5.2. 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 :

$$t = \frac{R_A - R_O}{(R_B - R_O)\sqrt{2}}$$

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.

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.

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2}$$

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

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

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme BaTiO₃ ou SrTiO₃.

I-6- Etude bibliographique :

I.6.1. Pérovskites ferro-piézoélectriques exemptes de plomb :

Depuis quelques années, la tendance à la protection de l'environnement a entraîné la recherche de nouveaux types de matériaux ferro-piézoélectriques, sans plomb ou à faible teneur en cet élément, susceptibles d'aboutir à des nombreuses applications sous forme de céramiques massives en remplacement de la famille des céramiques à base de plomb (PbZrTiO₃(PZT), PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN)...). Ces nouveaux types de composés sont souvent à base de titanate de bismuth et de sodium (BNT) [13,14,15] associé à d'autres céramiques parmi lesquelles les ferroélectriques bien connus tels que le titanate de baryum BaTiO₃ (BT), le titanate de strontium SrTiO₃ (ST), le niobate de potassium (KN), etc.

Des travaux antérieurs [16] sur les céramiques ferroélectriques élaborées à base de BNT annoncent certaines propriétés aussi intéressantes que celles des PZT, A titre d'exemple, forte valeur de la résistance mécanique $\sigma = 200$ MPa (environ le double de celle des PZT), une polarisation rémanente (P_r) de l'ordre de 20 – 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif (E_c) relativement élevé de l'ordre de 73 kV/cm.

La réalisation de matériaux céramiques dans le système BNT-BT fait donc l'objet d'une attention particulière, afin notamment de comparer leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques à celles des PZT employées actuellement.

I.6.2. Caractéristiques structurales et diélectriques des composés purs

I.6.2.1. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)

En 1960, Smolensk et al [13] découvrent le composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente. Le BNT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante [17,18, 19, 20].

Les mesures sur céramiques ont conduit à une valeur de polarisation rémanente de l'ordre de $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de $73 \text{ kV}/\text{cm}$ relativement élevé [21].

Les titanates de bismuth et de sodium (BNT) présentent par ailleurs différentes variétés polymorphiques en fonction de la température. Sa structure a été établie avec certitude (diffraction de neutrons en température) par Thomas et Jones [22]. Le BNT présente en fonction de la température une symétrie :

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

Le comportement particulier de BNT lors des différentes transitions de phases a suscité une activité scientifique intense ces dernières décennies. Les résultats expérimentaux obtenus par différentes méthodes sont plus ou moins contradictoires. Les explications divergent notamment sur le nombre de transitions de phases observées dans BNT et le domaine de température d'existence de celles-ci. Les travaux effectués par différents auteurs suggèrent l'existence d'au moins une transition de phase supplémentaire.

En effet, les mesures de la constante diélectrique, sur céramique comme sur monocristal révèlent l'existence de deux anomalies (fig. 1.15) [23,24] :

- La première est dépendante de la fréquence et correspond à un épaulement de la courbe permittivité diélectrique - température entre 200 et 250°C (T_1).
- La seconde, comme dans le cas du passage du point de Curie dans un ferroélectrique classique, est associée à un maximum de cette courbe vers 320°C (T_m).

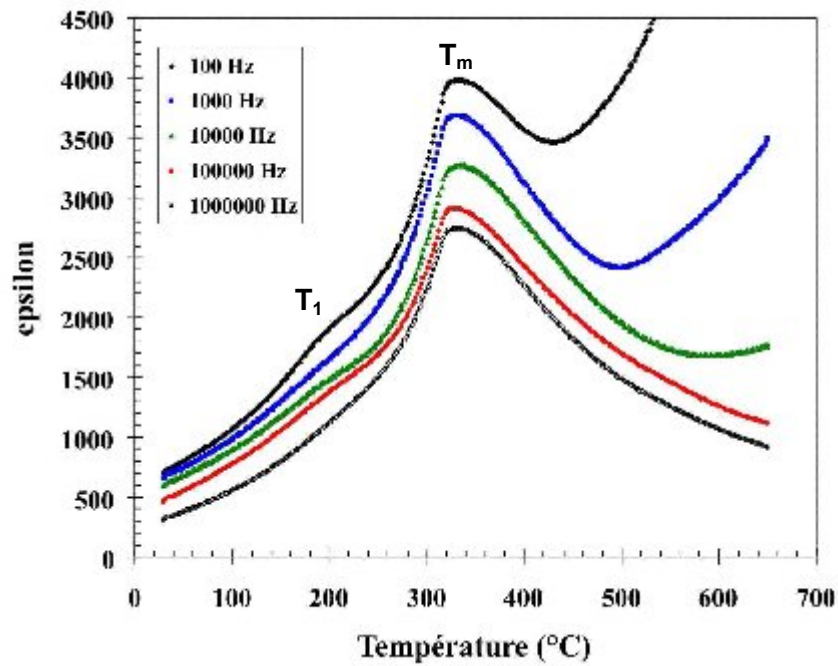


Figure1-15 : Evolution de la constante diélectrique du BNT en fonction de la température et la fréquence.

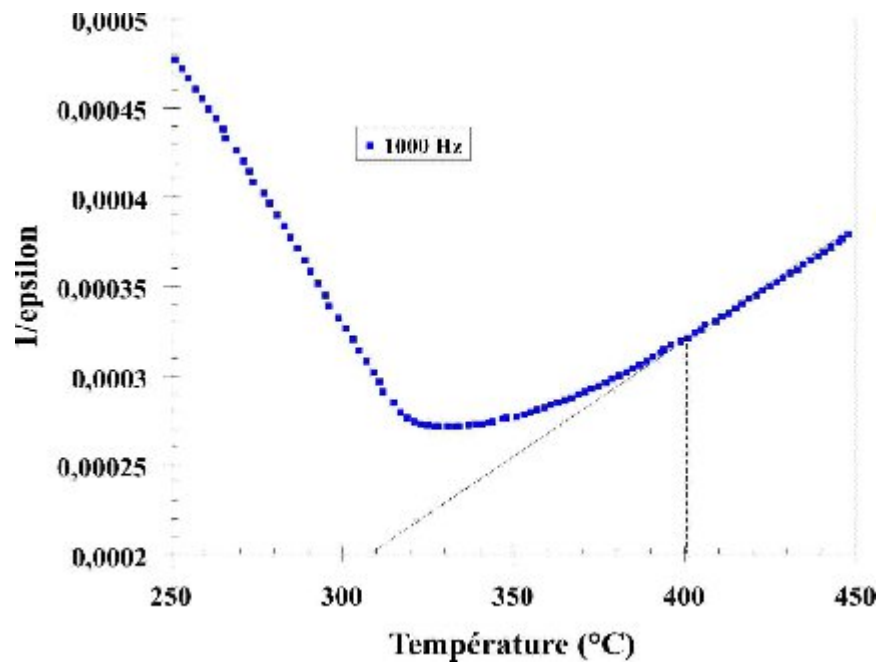


Figure1-16 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique de BNT en fonction de la température. La loi de Curie-Weiss est vérifiée à partir d'environ 400 °C.

Au delà de la deuxième anomalie et à partir de 400 °C, la loi de Curie- Weiss est vérifiée comme le montre la figure I.16 et le BNT est donc paraélectrique [25].

Les mesures de coefficient pyroélectrique ont par ailleurs démontré la disparition de la polarisation spontanée au-delà de 220-230°C (figure I.17) [26]. A partir de ces températures, il se comporte comme un matériau antiferroélectrique c'est-à-dire qu'une double boucle est observée sur le cycle d'hystérésis P-E [27,28] (équivalent à un double maximum sur le cycle de courant présenté sur la figure I.18).

Différents auteurs [29] ont présumé de l'existence d'une phase anti-ferroélectrique entre ces deux anomalies. Cependant, des analyses par diffraction de rayons X [30], dispersion de neutrons [22], Spectrométrie Raman [18,20], remettent en cause l'hypothèse du caractère anti-ferroélectrique observé dans ce domaine de température.

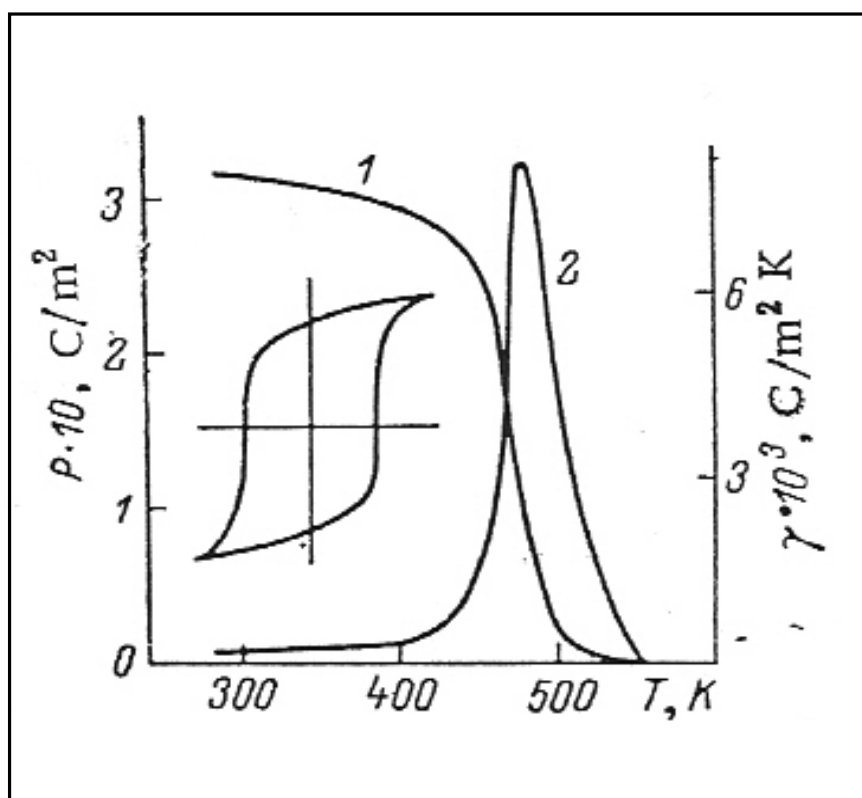


Figure1-17 : Evolution de la polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) de BNT en fonction de la température.

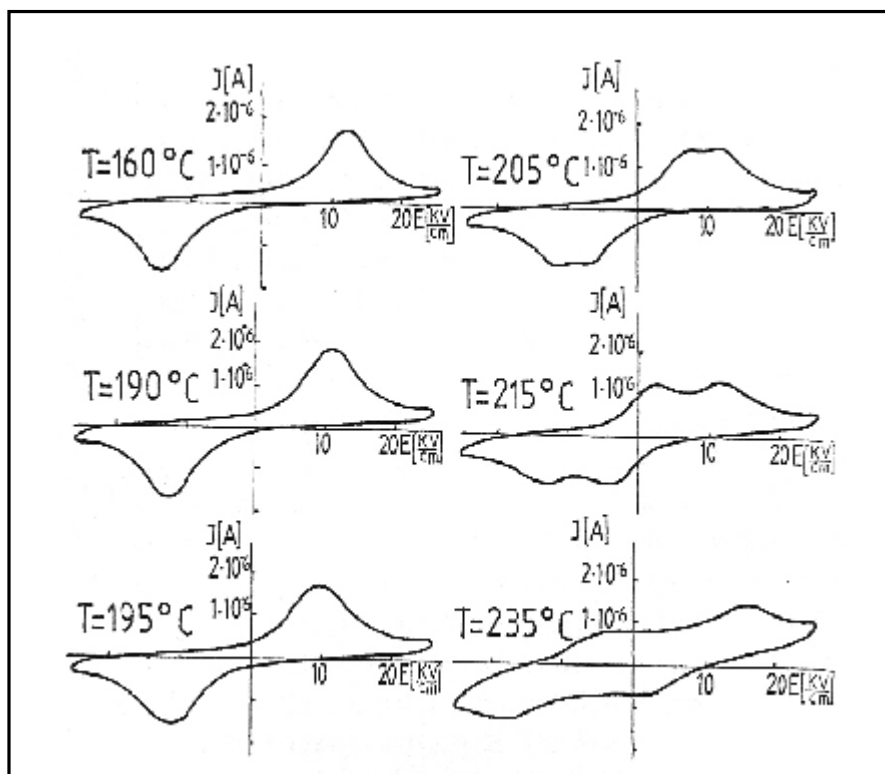


Figure 1-18 : Evolution de l'allure des cycles d'hystérésis de courant de BNT à différentes températures.

Entre 210 et 320°C, les propriétés particulières de BNT seraient liées à la coexistence de deux variétés polymorphiques. Différentes études ont en effet montré ce phénomène. Lors de leur étude structurale, Thomas et Jones [22] ont confirmé la coexistence des variétés rhomboédriques et quadratiques entre 255 et 400°C d'une part, des variétés quadratiques et cubiques entre 500 et 540°C d'autre part. Le maximum de la permittivité qui est en principe lié à une transition de phase, serait plutôt attribuable à un ensemble d'interaction entre une matrice non-polaire (quadratique) et des clusters polaires (rhomboédriques).

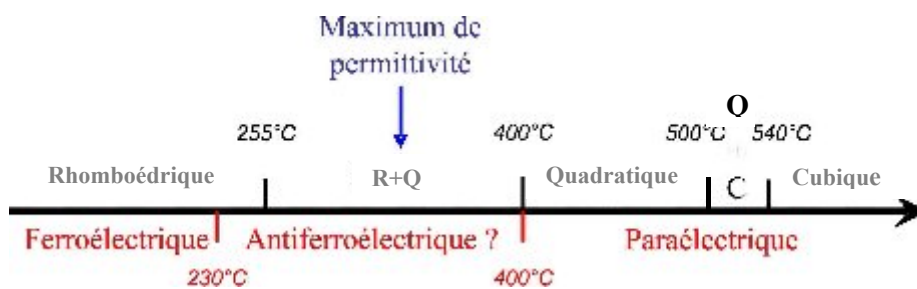


Figure I.19 : Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions d'état électrique du BNT

La présence d'un mélange des variétés rhomboédriques et quadratiques n'explique cependant pas le comportement antiferroélectrique de NBT au-delà de 230°C. En effet, la phase quadratique est paraélectrique, alors que la phase rhomboédrique est ferroélectrique. Le mélange des deux devrait logiquement donner une réponse ferroélectrique et non antiferroélectrique. Par ailleurs, le maximum de permittivité est observé dans ce domaine biphasé, alors qu'il n'y a pas de discontinuité structurale.

La nature de BNT entre 230 et 400°C et donc la manière dont la variété rhomboédrique transite vers la variété quadratique n'est pas totalement comprise.

I.6.2.2. Le titanate de Baryum 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) [31, 32].

I.6.2.2. a. Les propriétés structurales :

Le composé BaTiO₃ possède trois transitions de phase : cubique - quadratique, quadratique- orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la figure I.20 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 [33], 5 °C [34, 35] et -90 °C [36].

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 $a = 0.4031$ nm. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO₃ 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.21) 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 $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

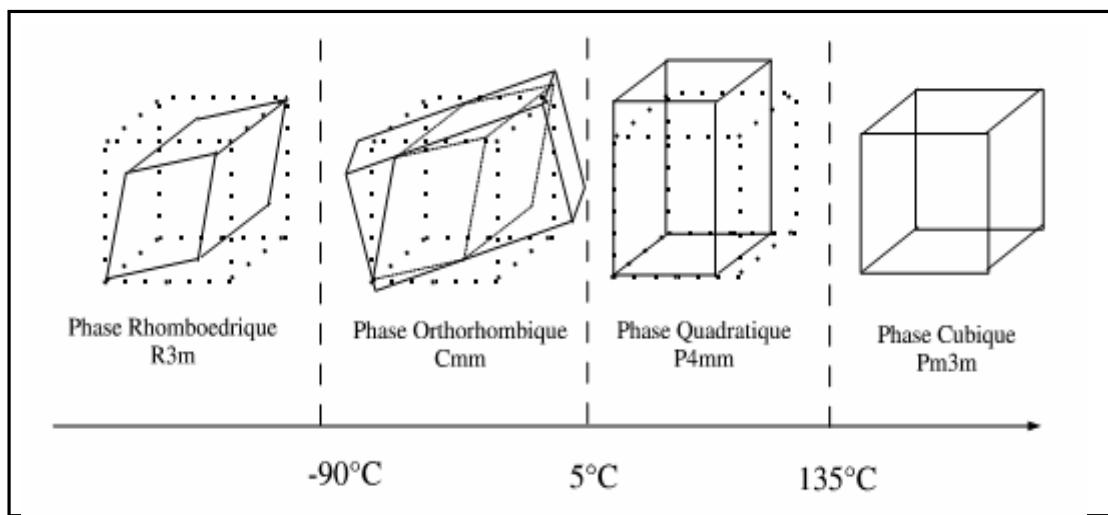


Figure I-20 : Transitions successives du BaTiO_3

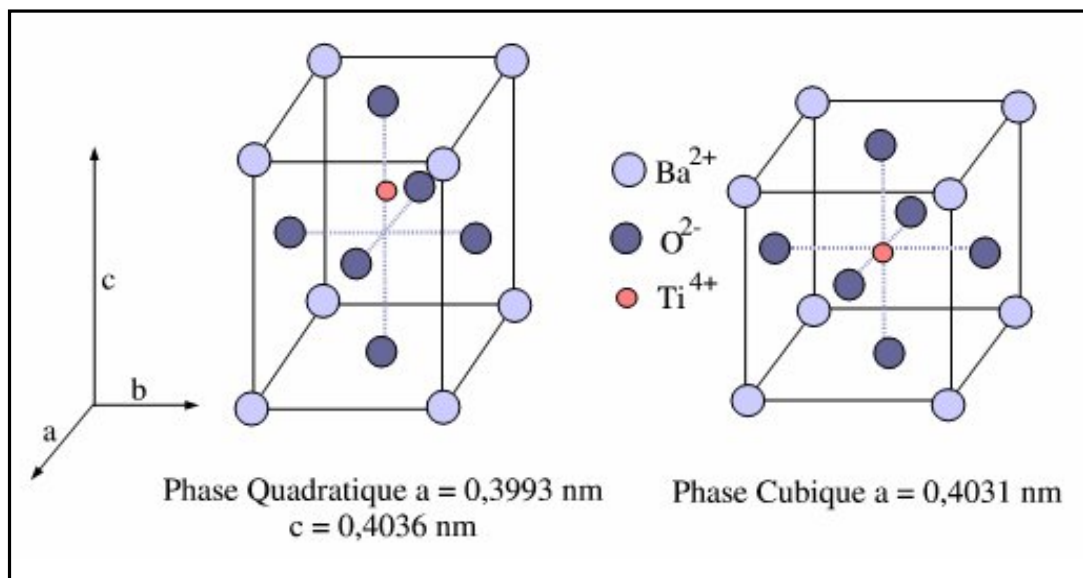


Figure I-21 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3

La variation de la permittivité diélectrique d'un échantillon céramique BaTiO_3 en fonction de la température est représentée sur la figure I.22. On distingue nettement trois pics correspondant aux trois transformations cristallographiques. La transformation quatratique - cubique à 130°C se manifeste par une élévation très importante de la permittivité diélectrique. Au-dessous de cette température, le titanate de baryum est cubique et paraélectrique [36,37].

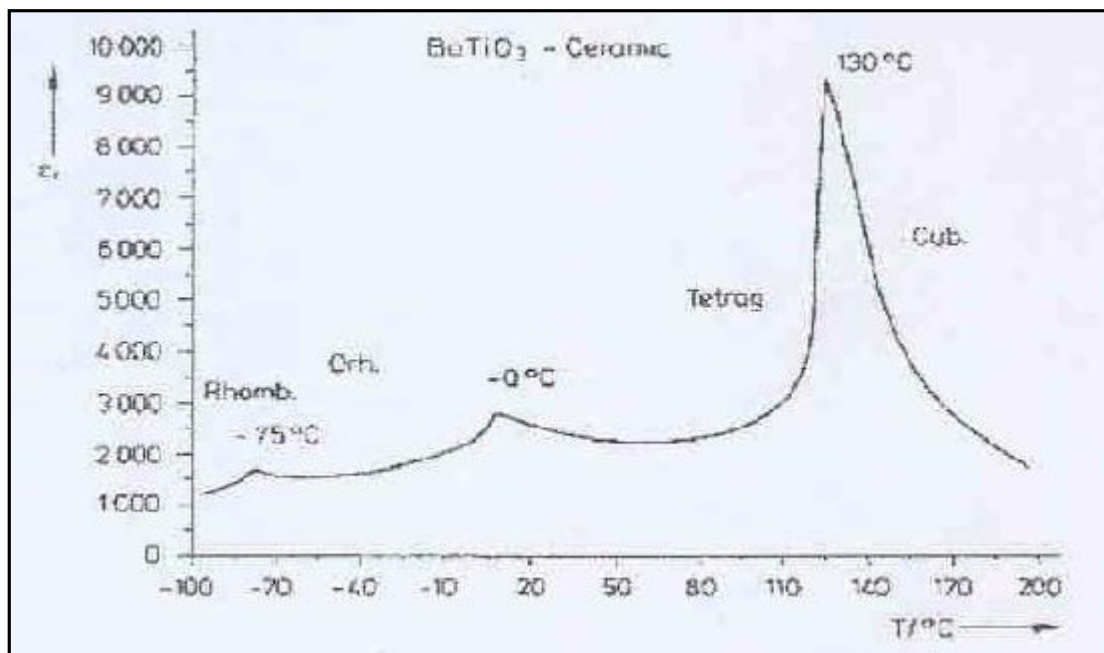


Figure I-22 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un échantillon céramique BaTiO_3 en fonction de la température.

I.6.2.2.b. Applications :

Le titanate de baryum est utilisé dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques [38, 39]. :

- condensateurs céramiques ;
- céramiques ultrasonores ;
- mémoires ;
- capteurs.

I.6.2.3. Caractéristiques du système $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT):

Actuellement, les matériaux ferroélectriques-piézoélectriques les plus couramment employés sont des céramiques à base de PZT ou $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), en raison de leurs propriétés piézoélectriques ou électrostrictives très intéressantes. Cependant, ces matériaux sont nuisibles pour l'environnement, notamment à cause des oxydes de plomb qui s'évaporent (800°C) pendant la fabrication de ces céramiques.

Dans le but d'obtenir des céramiques exemptes de plomb et utilisables en substitution aux PZT, nous avons choisi d'étudier les oxydes à base de BNT qui font partie de la famille des matériaux ferroélectriques sans plomb [40]. Des travaux antérieurs ont montré que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, en particulier par substitution d'ions hétérovalentes tels que Ba^{+2} , Sr^{+2} et Ca^+ au couple $(\text{Na}, \text{Bi})^{+2}$ [40].

Le système $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ est une des solutions solides à base du $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT). Les composés extrêmes, BNT et BT, sont respectivement de symétrie rhomboédrique et quadratique. Ces deux composés forment des solutions solides, séparées par un domaine biphasé en raison de la différence de symétrie. Celui-ci peut être assimilé comme dans le cas des céramiques PZT à une zone de transformation morphotropique (MPB: Morphotropic Phase Boundary). Les compositions intermédiaires en deçà de la zone de transformation morphotropique présentent une structure rhomboédrique à température ambiante. Au-delà, elles sont quadratiques [41, 42, 43].

L'intérêt de la zone morphotropique a été mis en évidence par Jaffe et al [44] dans le cadre de l'étude des propriétés piézoélectriques en fonction de la composition chimique x du PZT. C'est dans cette zone qu'une activité piézoélectrique maximale est observée.

Très récemment, il a été montré que pour des compositions PZT morphotropiques très bien synthétisées, le matériau présentait une autre phase stable : un léger domaine monoclinique apparaît entre la zone quadratique et la zone rhomboédrique [45] qui consiste en un intermédiaire cristallographique entre les deux zones précédentes.

La phase monoclinique constitue donc un lien structural entre les symétries rhomboédriques et quadratiques. Ainsi, sous l'application d'un champ électrique, la réorientation des domaines ferroélectriques monocliniques est plus aisée, ce qui conduit à de meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

La constante piézoélectrique d_{33} et les facteurs de Couplage électromécanique (K_p et K_t) (*) mesurés sur des échantillons céramiques au voisinage de la zone de transformation morphotropique du système (1-x) BNT-xBT sont donnés sur le tableau I.2.

Référence bibliographique	MPB	Constante piézoélectrique d_{33} (pC/N)	Facteur de couplage K_p	Facteur de couplage K_t
[46]	X=0.06-0.07	X=0.06, d_{33} = 125	X=0.06, $K_p \sim 0.20$	X=0.06, $K_t \sim 0.47$
[47]	X=0.06-0.10	X=0.06, d_{33} = 122 X=0.07, d_{33} = 176	X=0.06, K_p = 0.29 X=0.07, K_p = 0.21	—
[48]	X=0.04-0.06	X=0.06, d_{33} = 122	X=0.06, K_p = 0.29	X=0.06, K_t = 0.40
[49]	X=0.04-0.10	X=0.06, d_{33} = 125	X=0.06, K_p = 0.24	—

Tableau I.2 : Caractéristiques piézoélectriques et électromécaniques du système BNT-BT.

(*) une définition de ces constantes est donnée aux paragraphes III.3.2.a et III.3.2.b

I.7.Bibliographie

- [1]. P. Curie, J. Curie.
Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées.
C.R. Acad. Sci, Paris, Tome 91, p.294, (1880).
- [2]. A.J.Moulson and J.M.Hebert.
Electroceramics materials, properties, applications.
Edition chappman and Hall, (1990).
- [3]. Stéphanie DEVEMY.
Synthèse de céramiques PZT à microstructure contrôlée.
Thèse de Doctorat , Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2008.
- [4]. G.H.HAERTLING.
Ferroelectric ceramics: history and technology.
J. Am. Ceram. Soc., Vol.82 N°4, pp.797-818, (1999).
- [5]. M. BRISSAUD.
Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration.
Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon Presses polytechniques et universitaires normandes, (2007).
- [6]. HECTOR, Jérôme.
Optimisation de la structure et de la microstructure en domaines ferroélectriques de couches minces dans une structure métal/ferroélectrique/métal. Cas du $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ obtenu par un procédé sol-gel.
Thèse : Chimie Physique, Université de Bourgogne, 211p.n°97 DIJOS042, (1997).
- [7]. Benoît GUIFFARD.
Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore.
Thèse N°99 ISAL0074: INSA de lyon.149p (1999).
- [8]. Vincent DORCET.
Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BiFeO_3$.
Thèse N° 1-2008. Institut National des Sciences Appliqués de Lyon.218p. (2008).
- [9]. G.GODEFROY.
Ferroélectricité.
Techniques de l'ingénieur, Vol.E1 pp.1870-1890, (1996).
- [10]. Lines, M.E and A.M. Glass.
Principal and applications of ferroelectrics and related materials.
Oxford University. Press.(2001).

- [11]. Thibault HACCART.
Elaboration et caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT et PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique- Intégration dans les microsystèmes.
thèse de Doctorat N° 0033, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (2000).
- [12]. Michell, R.H.
perovskite : modern and ancient.
Almaz Press.(2002).
- [13]. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N. N. Krainik.
New ferroelectrics composition.
Soviet Physics-solid, vol 2, 2651, (1961).
- [14]. C.F. Bucher.
Some properties of bismuth perovskites.
J. Chem, Physics vol 36,798- 803, (1962).
- [15]. K. Sakata, T. Okuda, T. Takenaka, and, N. Kondo.
Low lead content piezoelectric ceramics based in NBT – NaNbO_3 – PbTiO_3 .
Proceedings of ISAF, 96, p.18 - 21, (1996).
- [16]. K. Roleder, I. Franke, A.M. Glazer, P.A. Thomas, S. Miga and J. Suchanicz.
The piezoelectric effects in NBT ceramics.
J. Physics: Condens Matter 14, p.5399- 5406, (2002).
- [17]. J. Kwapulinski, I. Jankowska, Sumara, J. Suchanicz, and K. Roleder .
Dielectric and structural relaxation phenomena in NBT single crystal.
phase transitions, 57, 173-182 (1996).
- [18]. J. Suchanicz.
Behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics in the AC electric field.
Ferroelectrics, 209 :p561-568,(1998).
- [19]. J. Suchanicz, A. Moiak and Cz. Kus.
Dependence of the electric permittivity of the sample thickness of NBT: the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition.
Ferroelectrics vol. 177, p.201 - 206, (1996).
- [20]. J. Suchanicz.
Time evolution of the phase transition in NBT.
Ferroelectrics, vol.200, p.319 - 325, (1997).
- [21]. J. Suchanicz.
Axial pressure influence on a phase transition nature and ferroelectric properties of single crystal $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.
J. Phys. Chem. Sol., 62, p. 1271- 1276, (2001).

- [22]. G.O. Jones and P.A. Thomas.
Investigations of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound NBT.
Acta Crystallographica Structural Science, ISSN 0108-7681, (2001).
- [23]. N.M. Okuneva, V A, isopov, S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatovskii and I.P. Pronin. *Phase transitions and Soft Modes in NBT.*
Ferroelectrics, 63, p.153-160 (1985).
- [24]. A.W. Shulze and S.Kuharuangrong .
Doped $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ - $PbTiO_3$ relaxor ferroelectrics ceramics.
Ferroelectrics 5, p319-324 (1994).
- [25]. J-P.Gomah-Pettry.
Propriétés diélectriques et transition de phases de composés ferroélectriques exempt de plomb : $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ - $MtiO_3$, $M=Ba, Sr, Ca$.
Thèse N° 65-2002, Université de Limoges, 130p.(2002).
- [26]. J. Suchanicz.
Axial pressure influence on a phase transition nature and ferroelectric properties of single crystal $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$.
J. Phys. Chem. Sol., 62, p. 1271- 1276, (2001).
- [27]. J. Suchanicz et al .
Axial pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ ceramic.
Physica Status Solidi b, 225(2), p459-466,(2001).
- [28]. K. Sakata and Y. Masuda.
Ferroelectric and antiferroelectric properties of BNT – $SrTiO_3$ solid solution ceramics.
Ferroelectrics, vol. 7, p. 347-349, (1974).
- [29]. E]kechai. O, Manier. M and Mercurio. J. P.
NBT -KBT system: a structural and electrical study.
Phys. Stat. Sol. (a), 157, p.499 - 506, (1996).
- [30]. J. Suchanicz and J.Kwapulinski .
X-ray diffraction study of the phase transition in $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$.
Ferroelectrics, 165, p249-253,(1995).
- [31]. 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).
- [32]. M.T.Belahrache.
Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de $BaTiO_3$.
Thèse de Doctorat, Universioté 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.
Intoduction 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. Faroux et J. Renault
milieu diélectrique et milieu aimanté.
Dunod, Paris (1984).
- [37]. C. Kittel.
Physique de l'état solide.
Dunod université 5eme édition, (1983).
- [38]. A.Lagrange.
Céramiques semiconducteurs.
Techniques de l'ingénieur E 2080, (1997).
- [39]. A.Beauger, J-M. Haussonne , J-C. niepce.
Condensateurs.
Techniques de l'ingénieur E1925, (2007).
- [40]. *Directive 2002/95/EC of European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.*
Official Journal of the European Union.
- [41]. T. Takenaka , H. Nagata.
Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics.
J. Eur. Ceram. Soc., 25,p 2693-2700, (2005).
- [42]. A.N. Soukhojak, G.W. Farrey and Y.M. Chiang.
Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate.
J. of Phys. And Chemistry of Solids vol 61 p.301 - 304, (2000).
- [43]. A.N. Soukhojak, G.W. Farrey and Y.M. Chiang.
Lead-free high-strain-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family.
Appl Phys Lett , vol 73, 25, (1998).
- [44]. B.Jaff, W.R. Cook Jr, H.Jaff.
Piezoelectric ceramics.
Academic Press New.York., (1971)

- [45]. C.A. Guarany, E.B. Araujo, P.R.J. Silva, H. Saitovitch.
Hyperfine Interaction Measurements on Ceramics : PZT revisited.
Physica B, 389,130, (2007)
- [46]. T. Takenaka, K.I. Maruyama and K. Sakata.
NBT - BT system for lead-free Piezoelectric Ceramics.
Japanese J. of Applied Phys, .vol 30, n° 9E, p.2236-2239, (1991).
- [47]. M. Chen , Q. Xu , B.H. Kim , B.K. Ahn , J.H. Ko , W.J. Kang , O.J. Nam.
Structure and electrical properties of $(Na_{0.5} Bi_{0.5})_{1-x} TiO_3$ piezoelectric ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 28, 843 (2008).
- [48]. B-J. Chu , D-R. Chen , G-R. Li , Q-R. Yin.
Electrical properties of $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3 - BaTiO_3$ ceramics.
J. Eur.Ceram. Soc., 22, 2115 (2002).
- [49]. Qing.Xu et al.
Influences of poling condition and sintering temperature on piezoelectric properties of crystal $(Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3)_{1-x} BaTiO_3$ ceramics.
J. Mater. Res. Bull. 40.p 373-382. (2005).

Chapitre II

**SYNTHÈSE DES POUDRES ET ÉLABORATION
DES CÉRAMIQUES**

Chapitre II : Synthèse des poudres et élaboration des céramiques

Ce chapitre décrit dans un premier temps le procédé de synthèse des poudres. Il présente ensuite les différentes étapes d'élaboration des céramiques étudiées suivi du contrôle par diffraction des rayons X des échantillons frittés et de leur morphologie par microscopie électronique à balayage.

II.1. Synthèse des poudres :

La méthode utilisée pour la préparation des composés est la voie solide classique [1,2,3,4]. Elle consiste à faire réagir, à l'état solide et à des températures plus ou moins élevées, des réactifs qui sont en général, des carbonates et des oxydes.

II.1.1. Produits de départ :

La synthèse de la solution solide du système étudié est réalisée sous forme de poudres à l'état solide de Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 et TiO_2 qui sont des produits commerciaux dont la pureté et le fabricant sont précisées dans le tableau II.1

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Na_2CO_3	105.9888	99,5 %	Sigma Aldrich
BaCO_3	197.1492	99,0 %	Sigma Aldrich
Bi_2O_3	465.959	99,9 %	Aldrich
TiO_2	79.8988	-	Riedel-dehaen

Tableau II-1-Produits commerciaux utilisés

II.1.2.Mélange des poudres :

Les poudres des oxydes et des carbonates sont pesées à 10^{-4} g près dont les proportions stoechiométriques permettant d'obtenir la composition désirée. Dans notre cas, la distribution granulométrique et la surface spécifique des poudres avant réaction n'ont pas été étudiées. Le mélange est réalisé dans un mortier en agate en présence d'éthanol, puis malaxé dans un broyeur planétaire à billes en agate pendant une heure. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. L'ensemble est ensuite mis dans une étuve à 60°C afin d'éliminer l'éthanol.

II.1.3.Calcination:

Le mélange issu des opérations précédentes est porté en température dans un creuset d'alumine à 825°C pendant 04 heures. La réaction de la synthèse a eu lieu à l'air libre dans un four électrique, avec une vitesse de montée de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du four.

Le cycle thermique de calcination est montré sur la figure II.1.

L'équation de la réaction de synthèse de la solution solide étudiée est la suivante :

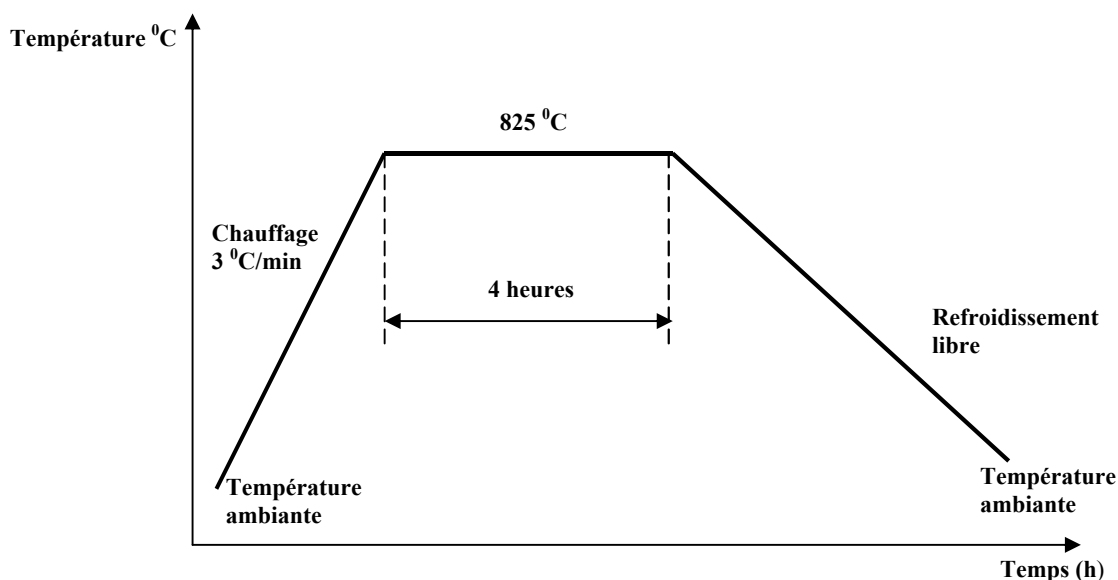
$$[(1-x)/4]\text{Na}_2\text{CO}_3 + [(1-x)/4]\text{Bi}_2\text{O}_3 + x\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \longrightarrow (\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x} \cdot (\text{BaTiO}_3)_x + [(1+3x)/4]\text{CO}_2$$


Figure II.1 : Cycle thermique de calcination

II.1.4. Analyses thermiques (ATD & TG)

II.1.4.1. Principe

Les méthodes d'analyse thermique des solides (A.T.D, D.S.C, A.T.G) sont complémentaires de la thermo diffraction X dans la caractérisation et l'étude du comportement en fonction de la température de tout matériau solide subissant des modifications de composition (déshydratation, décomposition, oxydation, réduction,...).ou/et de structure (transition, changement de phase) [5,6].

Le but des systèmes thermiques différentiels est d'enregistrer la différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps dans des conditions de chauffage prédéfinis et sous atmosphère contrôlé.

L'équipement utilisé est le SETERAM TG-DTA 92 piloté par un micro-ordinateur. Lors d'une réaction exothermique l'analyse thermique différentielle ATD enregistre un pic situé au-dessus de la ligne de base, et pour une réaction endothermique elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareillage permet de déterminer la température correspondante à chaque pic.

II.1.4.2. Résultats d'analyse

Les mélanges des poudres du système étudié ont été analysés sous air, de la température ambiante à une température de 825°C avec palier de 04 heures, et une vitesse de chauffe de 3°C/min. La quantité de matière analysée est d'environ 40 mg.

Les courbes TG-ATD de la formation des poudres BNT et 0.92BNT-0.08BT sont représentées sur les figures II.2 et II.3. Une perte de masse totale est d'environ 11 % pour le BNT et d'environ 8.4% pour le 0.92BNT-0.08BT.

Cette perte de masse se produit comme suit :

- Première perte de masse vers 100°C et un peu plus : perte des volatils adsorbés (eau, solvant organique)
- Deuxième perte de masse (400°C) : perte des ajouts organiques de broyage/mélange
- Troisième perte de masse: décarbonatation (600°C)

A toutes ces pertes, il y a un pic endothermique classique observé sur la courbe ATD [7,8].

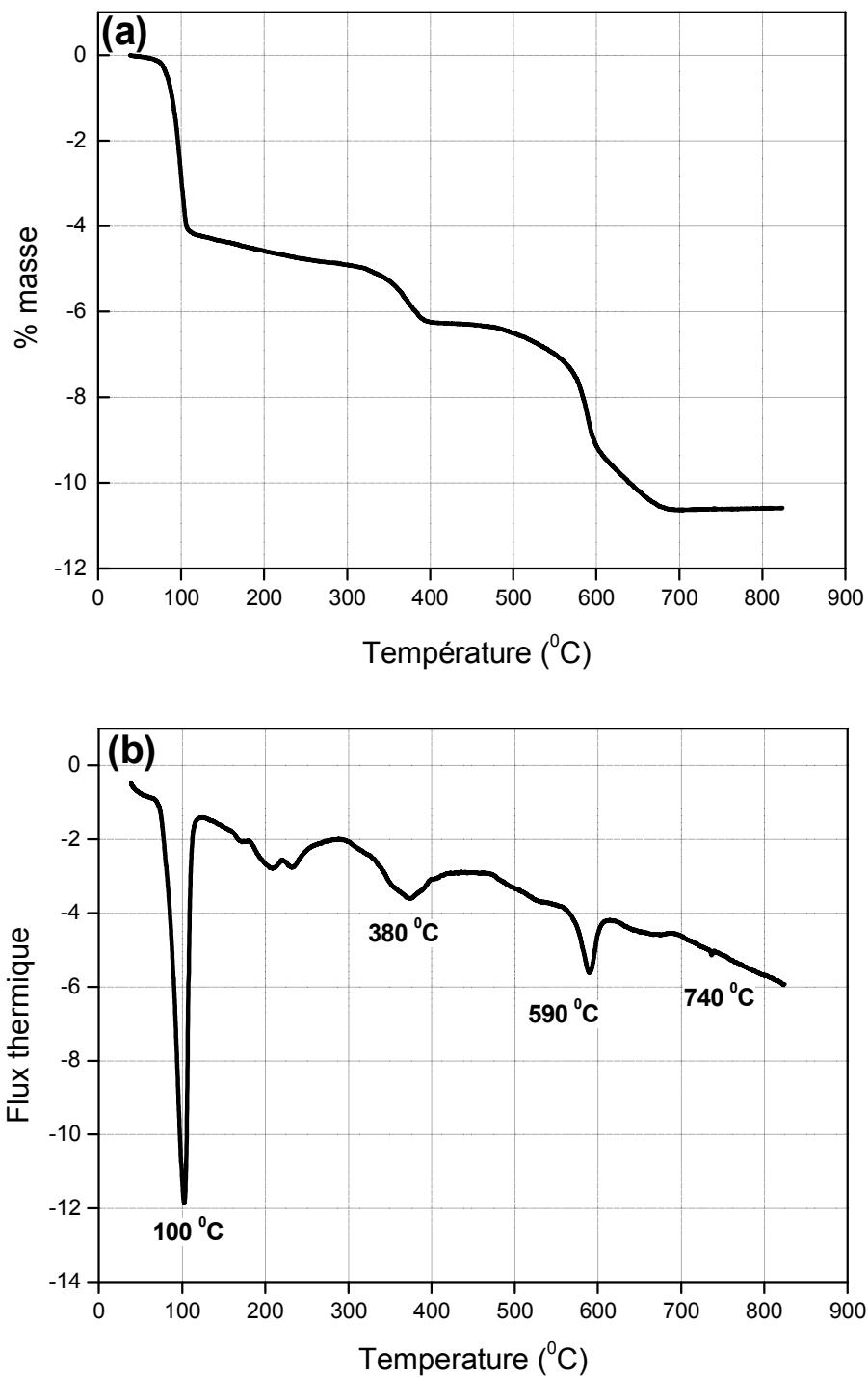


Figure II.2 : Analyse thermique de la formation de la poudre BNT.
a)- courbeTG , b)- courbe ATD

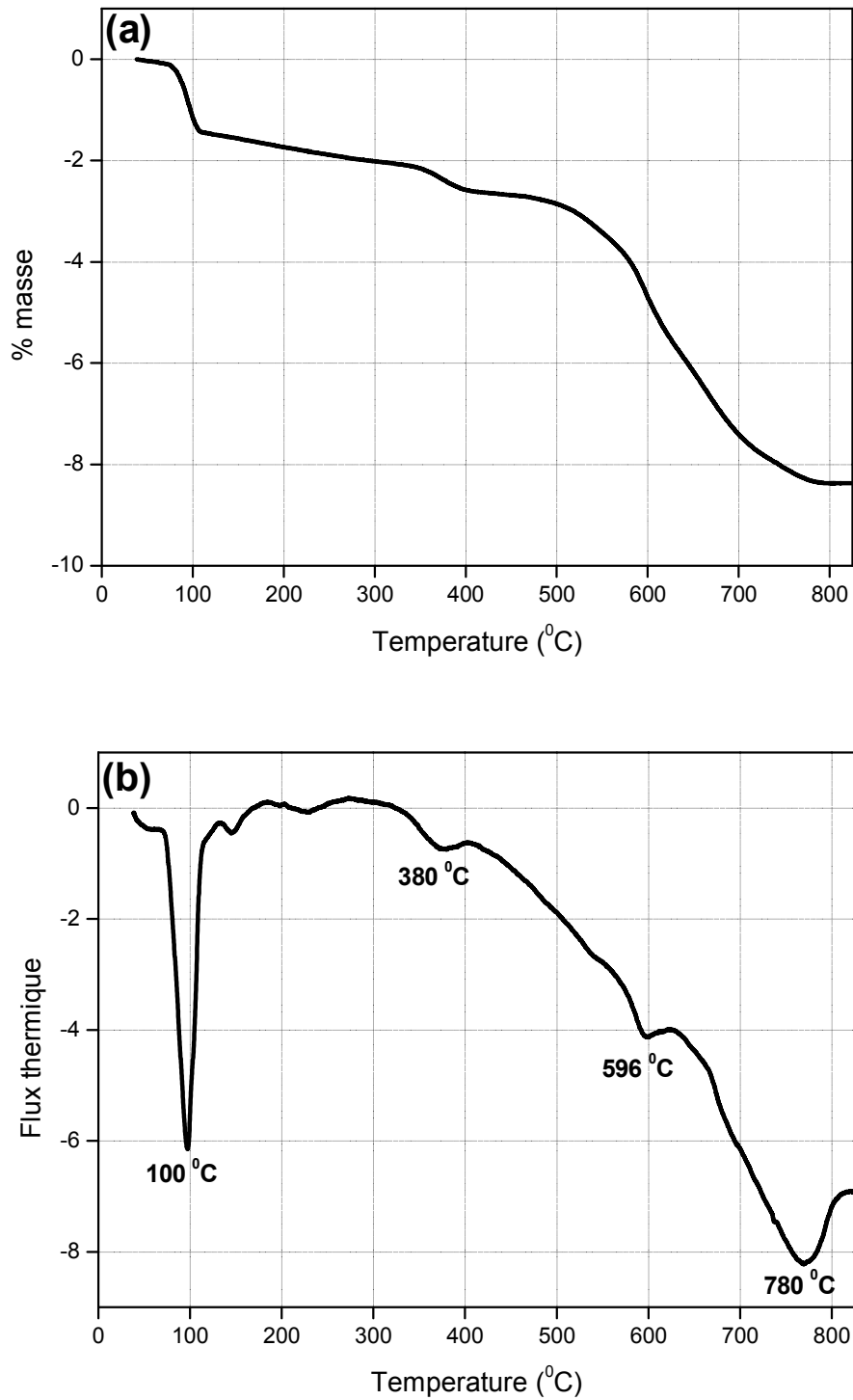


Figure II.3 : Analyse thermique de la formation du 0.92BNT-0.08BT.
a)-courbe TG , b)-courbe ATD

Entre 600 et 700°C les pertes de masse ont l'air de se produire en deux étapes :

- Pour le BNT : deux étapes distinctes
- Pour le 0.92BNT-0.08BT: ces deux étapes ne sont pas aussi facilement différenciables

Cela traduit probablement des mécanismes de synthèse particuliers qu'il n'est pas possible d'identifier.

Parallèlement à cette décarbonatation, la réaction de synthèse solide-solide finale a lieu. Elle ne s'accompagne d'aucune perte de masse mais d'un pic endothermique caractéristique.

Cela est particulièrement visible sur 0.92BNT-0.08BT avec un pic endothermique de synthèse à 780°C environ. Pour ce dernier, la réaction de synthèse est terminée à 800°C.

Pour le BNT, cela est moins évident. Il se peut que le pic endothermique de décarbonatation se superpose avec celui de la synthèse solide de BNT. Il semble aussi y avoir un petit pic de synthèse vers 740°C

Pour le 0.92BNT-0.08BT, le pic endothermique est suffisamment clair pour être un bon indice de réaction de synthèse complète de 0.92BNT-0.08BT.

II.2. Analyse des poudres :

II.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la structure et la texture de la poudre mais aussi sur la taille et forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

II.2.1.a. Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les

microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

L'appareil utilisé dans notre étude est de type HITACHI S-3500N sous une tension de 20Kv imposée. Cet appareil est utilisé pour connaître la morphologie des grains, pour définir la taille des grains des échantillons frittés, ainsi que celles des grains des poudres calcinées.

II.2.1.b.Préparation des échantillons :

L'échantillon placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet.

L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une couche fine conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons.

II.2.1.c.Résultats d'analyse :

Les poudres sont préalablement dispersées par ultrasons dans l'eau distillée. Une goutte, prélevée dans cette dispersion, est déposée sur le porte-échantillon recouvert de papier graphite. Le séchage complet est alors réalisé en étuve à 80°C pendant 30 minutes. L'échantillon est ensuite métallisé par dépôt d'une pellicule d'or.

Les photos MEB des poudres BNT et 0.935BNT-0.065BT montrent que les grains possèdent une taille de l'ordre de 0,5 μm et présentent une forme sphérique et à facette (Fig II.4 et II.5).

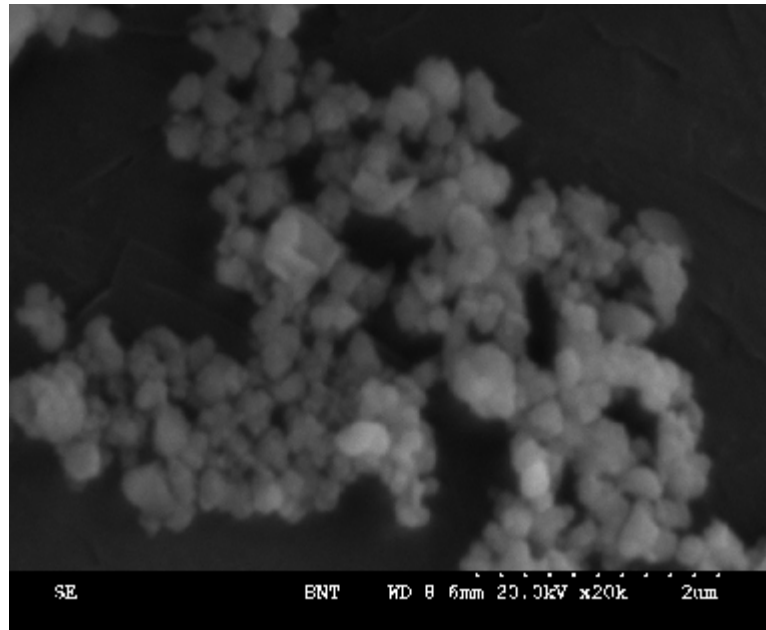


Figure II.4: Micrographie MEB de la poudre BNT calcinée à 825 °C.

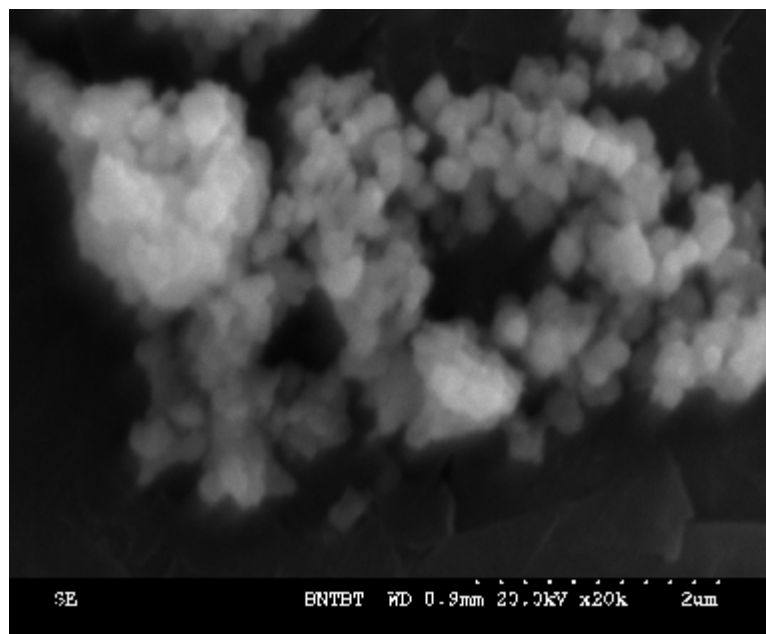


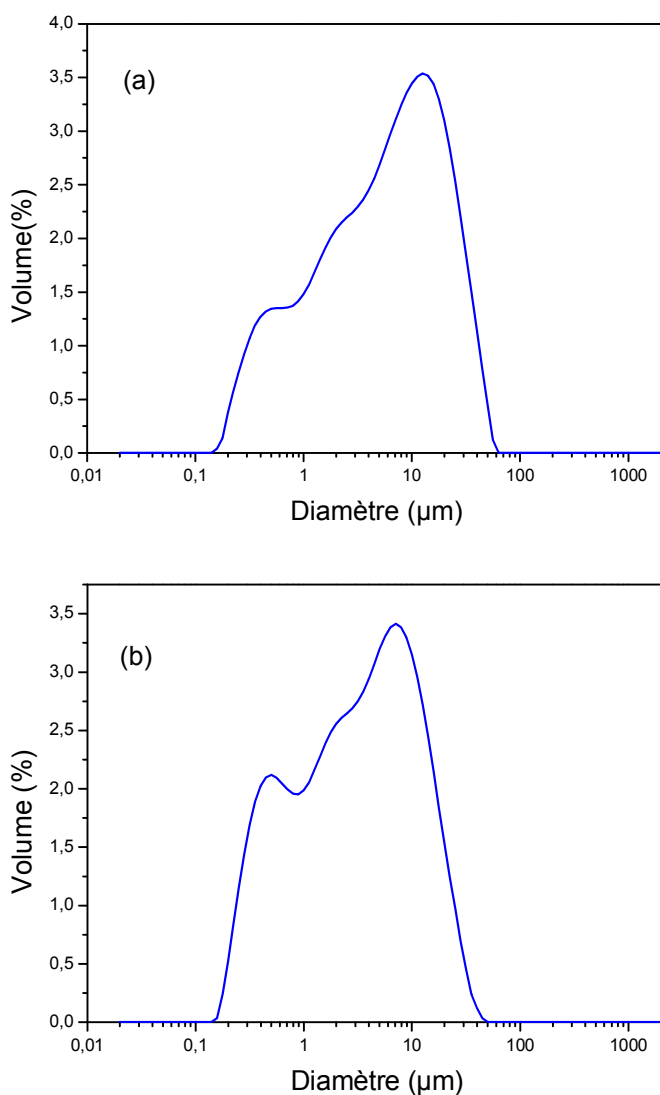
Figure II.5: Micrographie MEB de la poudre 0.935 BNT-0.065BT calcinée à 825 °C.

II.2.2. Distribution granulométrique :

Les mesures granulométriques ont été effectuées en voie liquide avec un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000.

Les mesures sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 800 ml d'eau distillée et est dispersée par ultrasons pendant 10 minutes. Le liquide circule en milieu fermé, la suspension est donc régulièrement dispersée par ultrasons, ce qui évite la formation et la prise en compte d'agglomérats.

La figure II.6 présente la distribution granulométrique en volume des poudres BNT et 0.935BNT-0.065BT calcinées à 825 °C pendant quatre heures.



*Figure II.6: Distribution granulométrique laser des différents poudres calcinées à 825 °C
a)-poudre BNT, b)-Poudre 0.935BNT-0.065BT*

Ces courbes présentent deux populations qui se confondent. L'intervalle granulométrique de ces poudres calcinées se situe entre 0,18 et environ 60 μm , avec une majorité des grains ayant une taille de 15 μm pour la poudre BNTet 8 μm pour la poudre 6.5BNT-BT.

On est assez loin des observations réalisées au MEB où l'on pouvait mesurer une taille moyenne de 0.5 et 1 μm . La technologie de dispersion en milieu aqueux sous ultrasons ne permet pas de désagglomérer totalement ce type de poudre très fine. L'analyse granulométrique réalisée par diffraction laser reste donc très approximative dans ce cas.

II.3.Elaboration et caractérisation des céramiques massives

II.3.1. Elaboration des céramiques :

Les différentes étapes d'élaboration des céramiques conduisent à la représentation schématique illustrée dans la figure II.7.

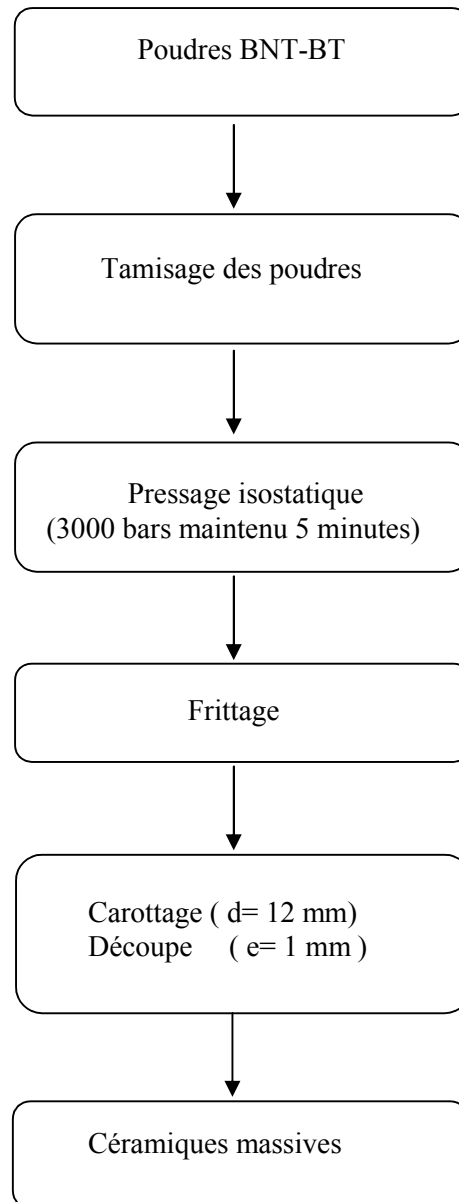


Figure II.7: Procédé d'élaboration des céramiques étudiées

II.3.1.1. Mise en forme de la poudre avant frittage

Avant sa mise en forme par compactage, la poudre est broyée dans le broyeur planétaire pendant une heure pour éliminer les gros agglomérats.

La mise en forme des poudres obtenues pour la réalisation des céramiques a été effectuée par pressage isostatique à froid à l'aide d'une presse de type ALSTOM ACB. Les échantillons ont été préparés en versant une quantité donnée de poudre dans un moule en latex sans ajout organique. Le moule, fermé puis scellé sous vide dans un sachet en plastique, est placé dans une enceinte remplie d'huile et mis sous pression à 3000 bars pendant 05 minutes.

Une fois retiré du moule, les compacts sont rectifiés en surface pour éliminer toute contamination possible par le latex.

II.3.1.2. Le frittage :

▪ Définition et généralités

La céramique est la forme du matériau qui résulte du processus de frittage de la poudre obtenue après réaction. Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [9,10,11]. On distingue communément trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier de frittage :

- Réarrangement et collage des particules, quelque fois favorisée par la présence d'une phase liquide
- Densification et élimination des porosités intergranulaires.
- Grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

▪ Conditions opératoires du frittage :

Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température : vitesse de la montée et de la descente en température, durée du palier. Le frittage des échantillons 'crus' est réalisé à l'air libre dans un four électrique suivant le cycle thermique de la figure II.8. La température du palier est 1200°C avec une montée en température de 3 °C/min et un refroidissement libre jusqu'à la température ambiante.

Le brut à frittage est placé dans un creuset d'alumine fermé par un couvercle et enrobées dans une poudre BNT obtenue par voie solide (figure II.9).

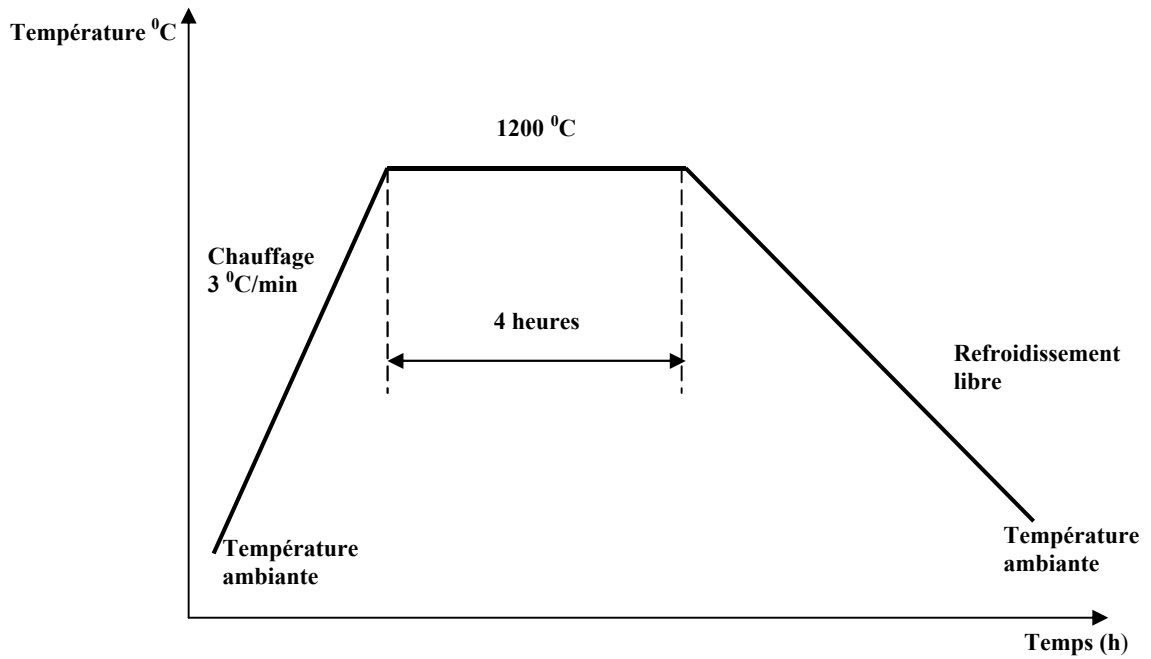


Figure II.8 : Cycle thermique de frittage

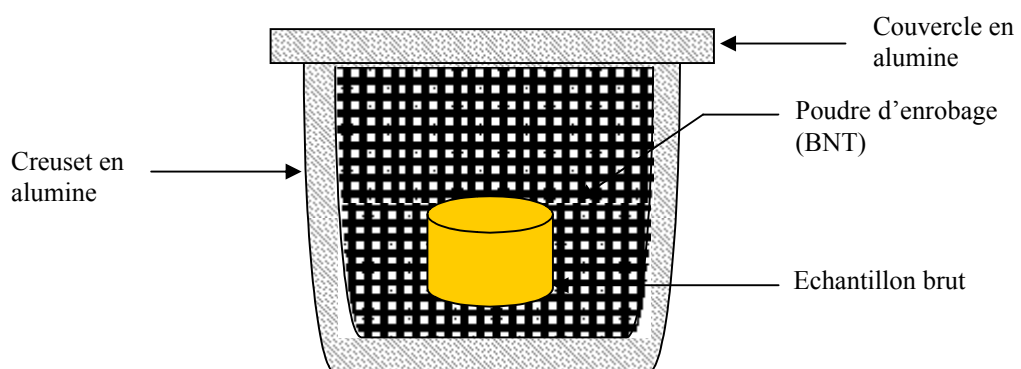


Figure II.9: Configuration de frittage

II.3.1.3. Opération de découpe :

A l'issue du frittage, le brut fritté est poli afin de le débarrasser de l'excédent en poudre BNT d'enrobage utilisé durant le frittage. Après carotage, les tronçons ont été découpés à l'aide d'une scie circulaire équipé d'un disque diamanté de précision. Les pastilles ainsi obtenues se présentent sous la forme de disques de diamètre de 12 mm et une épaisseur d'environ 1 mm. Ces dernières sont enfin polies pour éliminer les éventuelles trace de découpe.

II.3.2. Diffraction des rayons X et domaine d'existence des solutions solides du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-x(\text{BaTiO}_3)$:

II.3.2.a. principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui désignés par leurs cordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres) des produits cristallisés. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est dense c'est-à-dire riches en atomes.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan(h,k,l) (figure II.10) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$2d\sin \theta = n \lambda$$

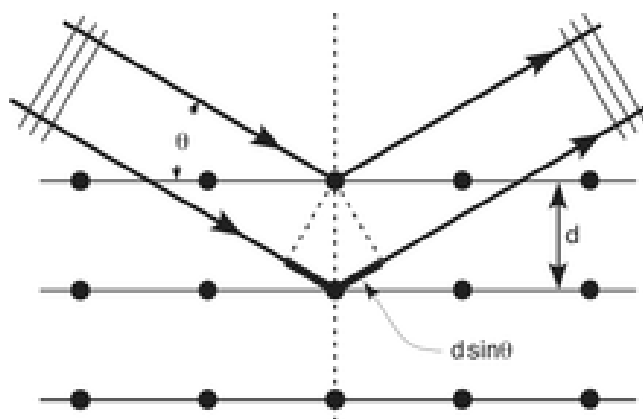


Figure II.10 : Principe de la loi de Bragg

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés.

II.3.2.b. résultats d'analyse par la diffraction des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X sont effectuées sur chacun des échantillons densifiés. Les échantillons ont été obtenus par carottage et découpe des pièces brutes de frittage. L'analyse par diffraction des rayons x en surfaces des pastilles est représentative du cœur des échantillons bruts. L'analyse a été réalisée sur à un diffractomètre RIGAKU Miniflex en utilisant une anticathode ($K\alpha$ (Cu)) à longueur d'onde 1.54050 Å (15mA,30Kv). L'analyse est fait par un pas de 0,01 degré, sur un intervalle θ - 2θ de 20° à 70° , et avec un temps de comptage de 1 seconde par pas. Ces diagrammes de diffraction des rayons X ont été traités à l'aide du programme X'Pert HighScore. L'indexation des pics est faites par comparaison avec les valeurs présentées dans les fichiers ICDD des phases pures de symétrie correspondante.

L'analyse par diffraction des rayons X des différents compositions élaborées frittées à 1200°C du système $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-x(\text{BaTiO}_3)$ ($x= 0-0.1$) est montrée sur les figures II.11 et II.12.

Les solutions solides synthétisées présentent des diagrammes de rayons X de matériaux bien cristallisés (pics intenses). On remarque aussi la présence

vraisemblable d'une phase secondaire (pic peu intense vers 34° et 51°), malgré la protection par une poudre BNT d'enrobage lors du frittage.

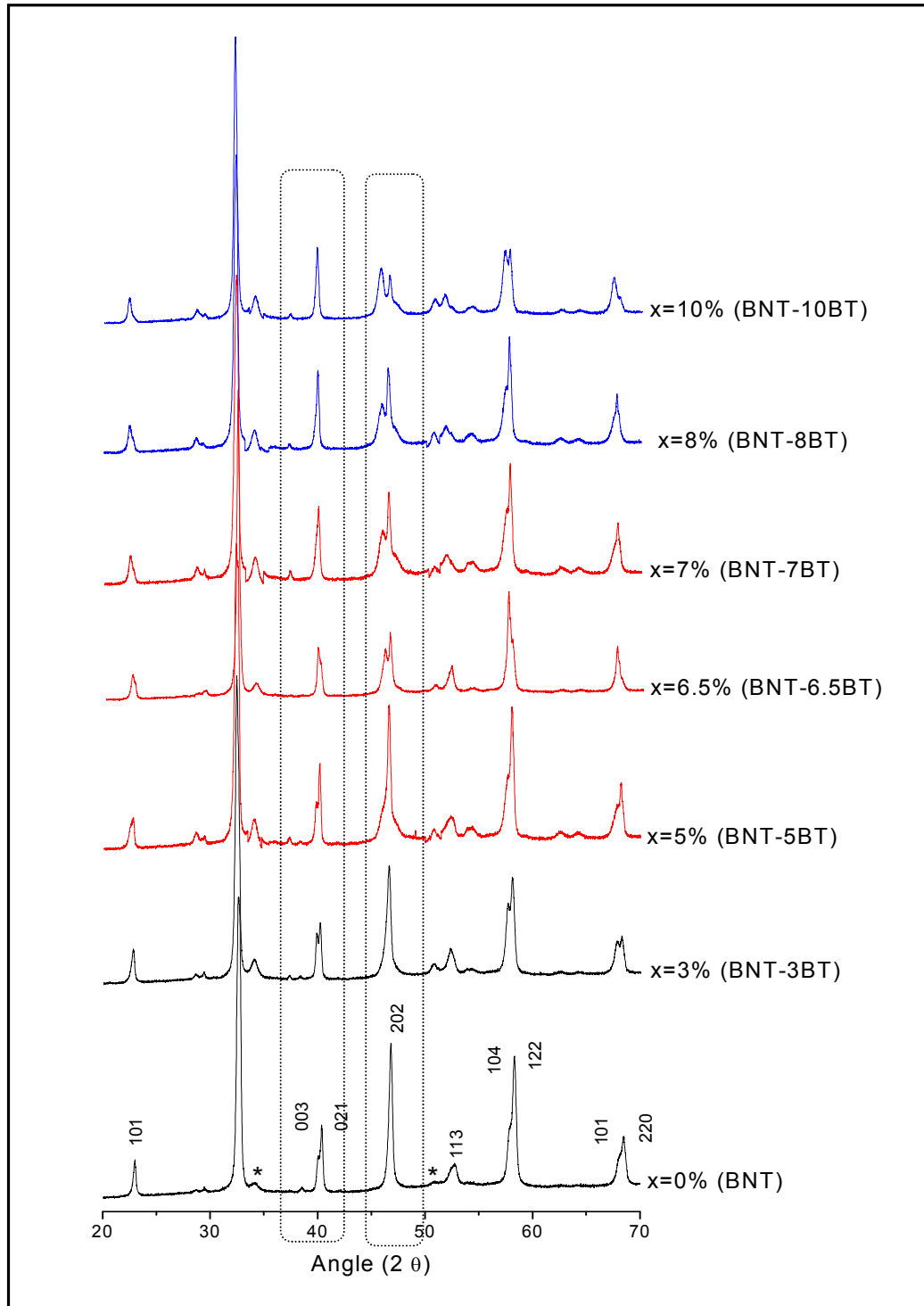


Figure II.11: diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides à la température ambiante.

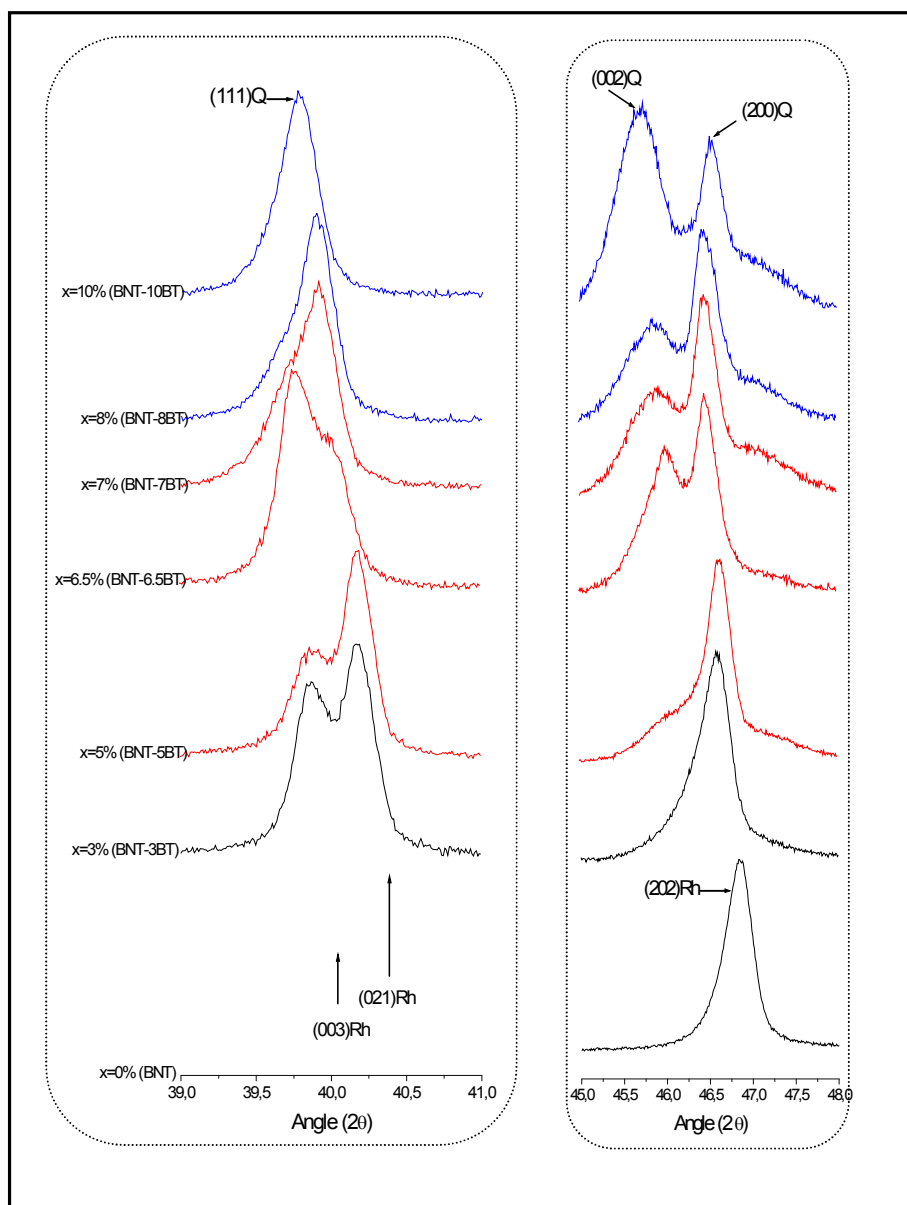


Figure II.12: diagrammes de diffraction des rayons X dans les gammes d'angles de diffraction 2θ de $39-41^\circ$ et $45-48^\circ$.

La phase rhomboédrique se caractérise par deux pics : l'un est un pic double correspondant aux plans cristallins (003) et (021) se situe aux environs de $39-41^\circ 2\theta$ et l'autre correspondant au plan cristallin (202) localisé vers $46-47.5^\circ 2\theta$. La phase quadratique quand à elle est caractérisée par deux pic simples : le premier à $40^\circ 2\theta$ correspondant au plan cristallin (111), le second à environ $45-47.5^\circ 2\theta$ caractéristique de deux plan cristallins (002) et (200) [12,13].

On observe l'apparition, dans la famille du raie $(202)_{Rh}$, d'un pic supplémentaire, peu visible à partir de la composition $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.05(\text{BaTiO}_3)$ ($x=5\%$) et commence à devenir intense à partir de la composition $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.07(\text{BaTiO}_3)$ ($x=7\%$). La présence des raies larges $(002)_Q$ et $(200)_Q$ permet d'estimer l'apparition, en supplément de la variété rhomboédrique d'une nouvelle phase de symétrie quadratique. De plus le pic double de la phase rhomboédrique $(003)_{Rh}$ et $(021)_{Rh}$ est observé jusqu'à la composition $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.07(\text{BaTiO}_3)$ ($x=7\%$). La variété rhomboédrique disparaît pour la composition $0.92(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.08(\text{BaTiO}_3)$ ($x=8\%$). Il est donc possible de conclure que pour nos conditions de synthèse, la zone de transformation morphotropique (MPB) est située dans la gamme des compositions ($x=5\%$ et $x=7\%$) où le système peut être considéré comme 'biphasé'.

Un schéma récapitulatif des différents domaines d'existence des solutions solides du système étudié est proposé sur la figure II.13.

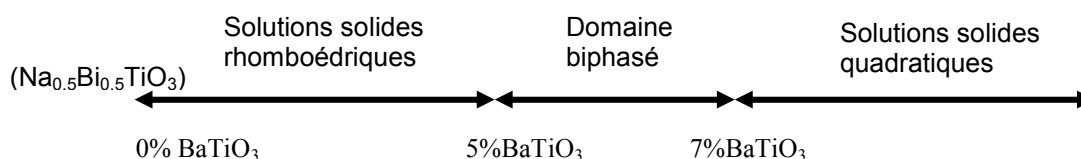


Figure II.13: Domaine d'existence des solutions solides du système $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-(\text{BaTiO}_3)$.

D'un point de vue structural, le système étudié présente des domaines de solutions solides entre le composé de référence BNT et le composé de structure type pérovskite BaTiO₃.

Comme cela a été exposé précédemment, la détermination de la zone de transformation morphotropique (MPB) a été faite par diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. D'après cette analyse, les limites de cette zone sont estimées entre 5% et 7% (MPB(x) = 0.05-0.07).

II.3.3. Observations par Microscope électronique à balayage et analyse X-EDS :

II.3.3.1. Micrographies MEB

La figure II.14 présente une photo MEB d'une céramique BNT frittée à 1200 °C. Cette micrographie est faite sur une fracture de l'échantillon sans attaque thermique. La fracture est intergranulaire ce qui explique que l'on puisse particulièrement bien observer la microstructure. Celle-ci est caractéristique d'une céramique bien densifiée avec grossissement normal des grains. La distribution granulométrique est assez resserrée autour d'une taille moyenne de 5 µm environ. Il n'y a pas de porosité résiduelle observable aux points triples. De même, la phase liquide -s'il y en une- est en très faible quantité.

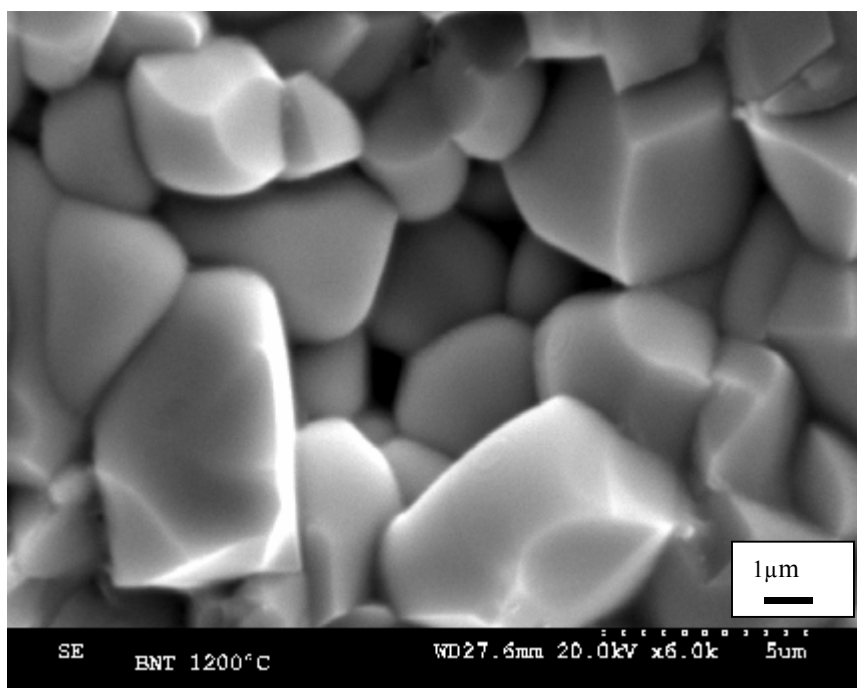


Figure II.14: Micrographie MEB du céramique ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) frittée à 1200 °C

La microstructure de la composition 0.935BNT-0.065BT (taux de baryum de 6.5%) est montrée sur la figure II.15. Pour cette composition, l'observation sur fracture n'a pas permis de mettre en évidence la microstructure. Nous avons ainsi

réalisé une étape de révélation thermique après polissage d'une coupe de l'échantillon. Cette attaque a été réalisée par tremp thermique à 1000 °C pendant trente minutes. Ici aussi, la céramique est dense, sans porosités visibles aux points triples et sans grossissement anormal des grains. La microstructure est relativement fine (taille moyenne comprise entre 1 et 3 µm).

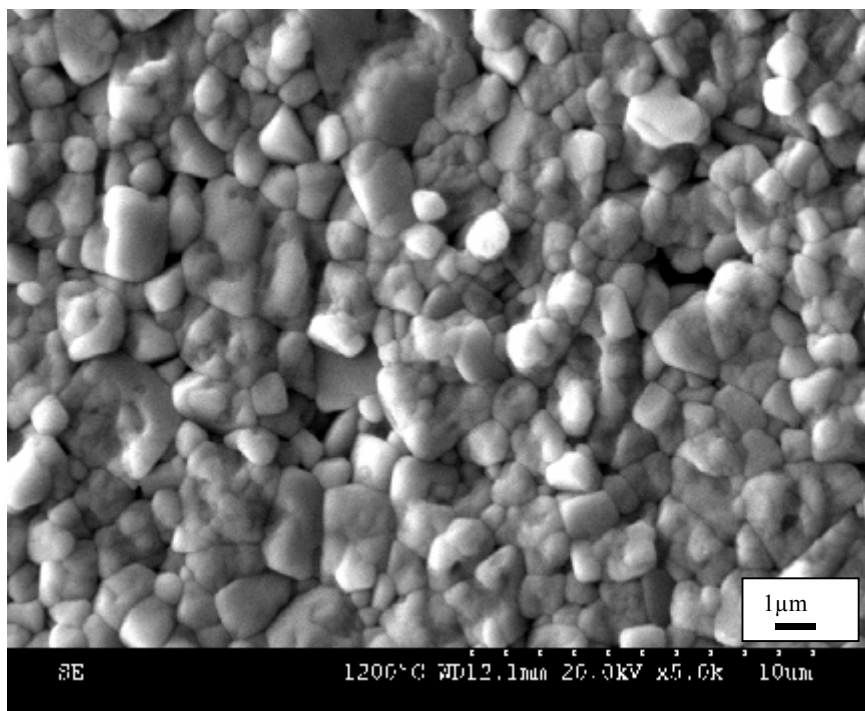


Figure II.15: Micrographie MEB de la céramique 0.935BNT-0.065BT frittée à 1200 °C

Sur la figure II.16 sont montrées des clichés MEB faits sur les céramiques 0.935(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)-0.065(BaTiO₃) frittées à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C pendant 04 heures. Ces clichés sont obtenus après une étape de révélation thermique à 1000 °C pendant trente minutes après polissage des coupes des échantillons. Toutes les céramiques sont presque entièrement denses quelque soit la température de frittage. Aux températures 1150, 1160°C la microstructure consiste en des grains fines et homogènes avec une taille moyenne des grains proche de 1 µm. Une certaine porosité légère est observée et consiste en de petits pores intergranulaires. L'augmentation de la température de frittage à 1180 -1200 °C ne

favorise pas la densification mais induit une croissance significative des grains. Cette dernière conduit à l'apparition des grosses grains (~3-4 μm). La densité de ces céramiques mesurées par la méthode d'Archimède est comprises entre 97.1 % et 97.6 % [14].

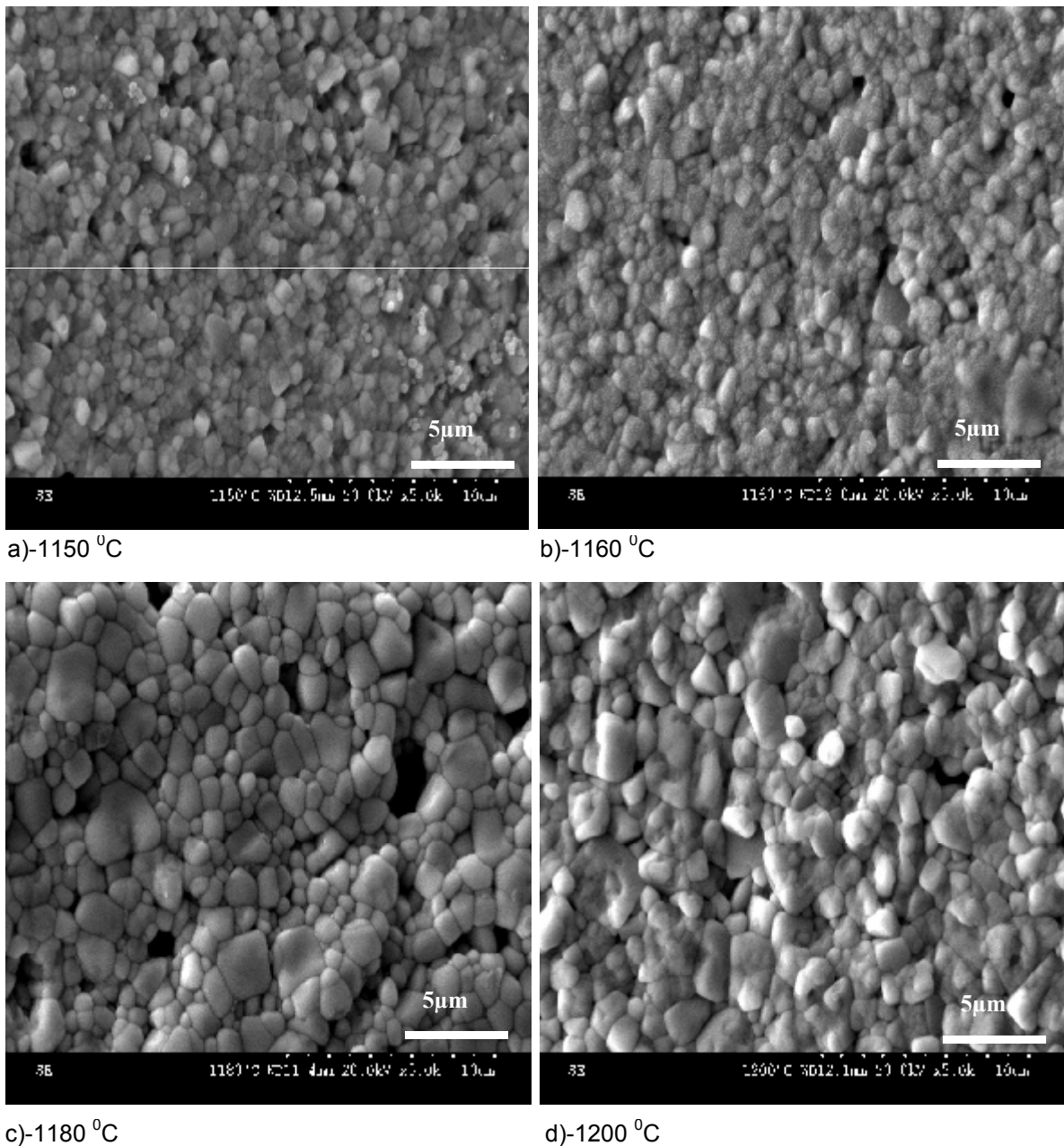


Figure II.16: Micrographies MEB de céramiques 0.935BNT-0.065BT frittées à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.

II.3.3.1. Analyse X-EDS

Des analyses chimiques ont été réalisées par X-EDS à l'aide d'un détecteur au silicium dopé au lithium et refroidi à l'azote liquide. L'analyse X-EDS a été menée parallèlement à l'analyse MEB sur les surfaces des échantillons frittés. L'analyse X-EDS a été effectuée sur trois compositions : BNT($x=0$), 0.95BNT-0.05BT($x=0.05$) et 0.935BNT-0.065BT ($x=0.065$).

- La composition BNT :

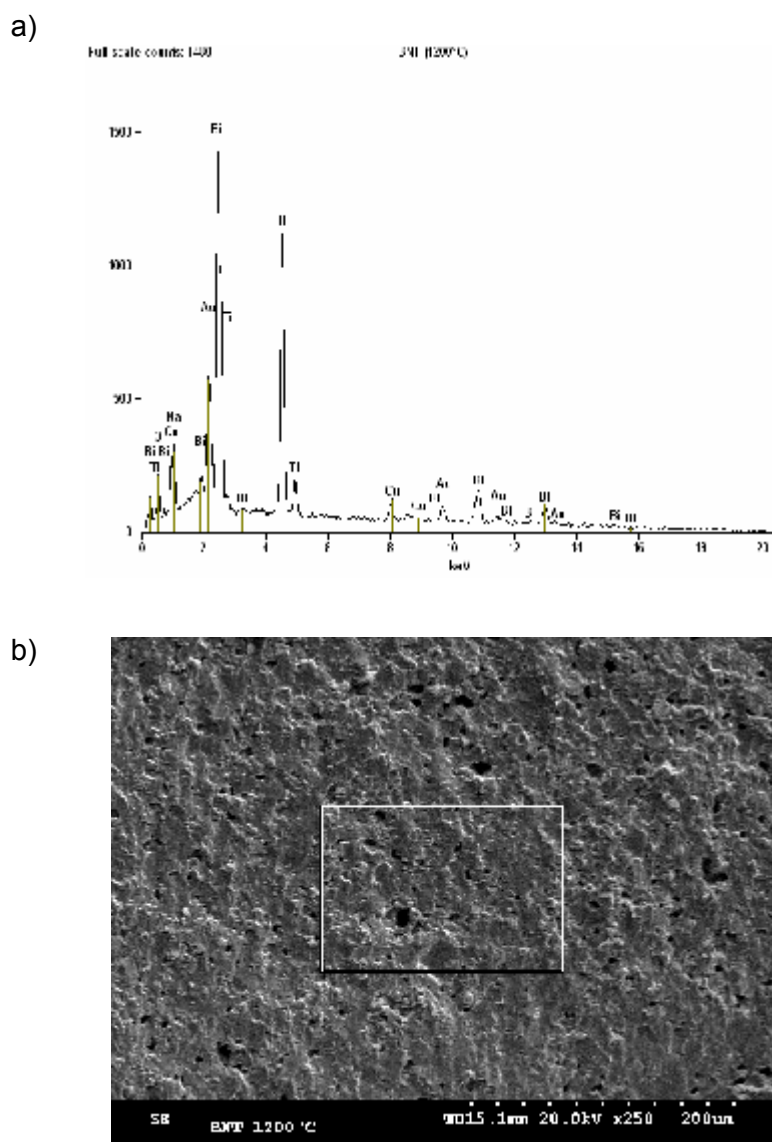


Figure II.17.: Analyse X-EDS obtenu sur BNT fritté à 1200 °C.
a) spectre X-EDS, b) Micrographie MEB où figure l'endroit de l'analyse.

rapport	Na/Ti	Bi/Ti	(Na+Bi)/Ti
Théorique	0.50	0.50	1
Expérimental	0.47	0.54	1.01

Tableau II.2 : Résultats quantitatifs de l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon BNT fritté à 1200 °C.

La figure II.17 présente l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon BNT fritté à 1200 °C (spectre X-EDS et la micrographie MEB figurant l'endroit de l'analyse).

Tous les éléments constitutifs du BNT sont présents sur le spectre ; du bismuth Bi, du sodium Na, du titane Ti et de l'oxygène O. Les rapports stoechiométriques ont été aussi évalués. D'après le tableau II.2 (résultats quantitatifs) les rapports atomiques Bi/Ti et Na/Ti obtenus sont proches de la valeur théorique 0.5. Un rapport global (Na+Bi)/Ti proche de 1 est également à noter.

- La composition 0.95BNT-0.05BT :

L'analyse X-EDS de cette composition est montrée sur la figure II.18. On observe clairement des pics caractéristiques du bismuth Bi, du sodium Na, du titane Ti, du Baryum Ba et de l'oxygène O. Les rapports atomiques Na/(Ti+Ba), Bi/(Ti+Ba) et (Na+Bi)/(Ti+Ba) sont évalués (tableau II.3).

D'après les résultats quantitatifs du tableau II.3, on observe un déficit en sodium Na et un excès en bismuth Bi.

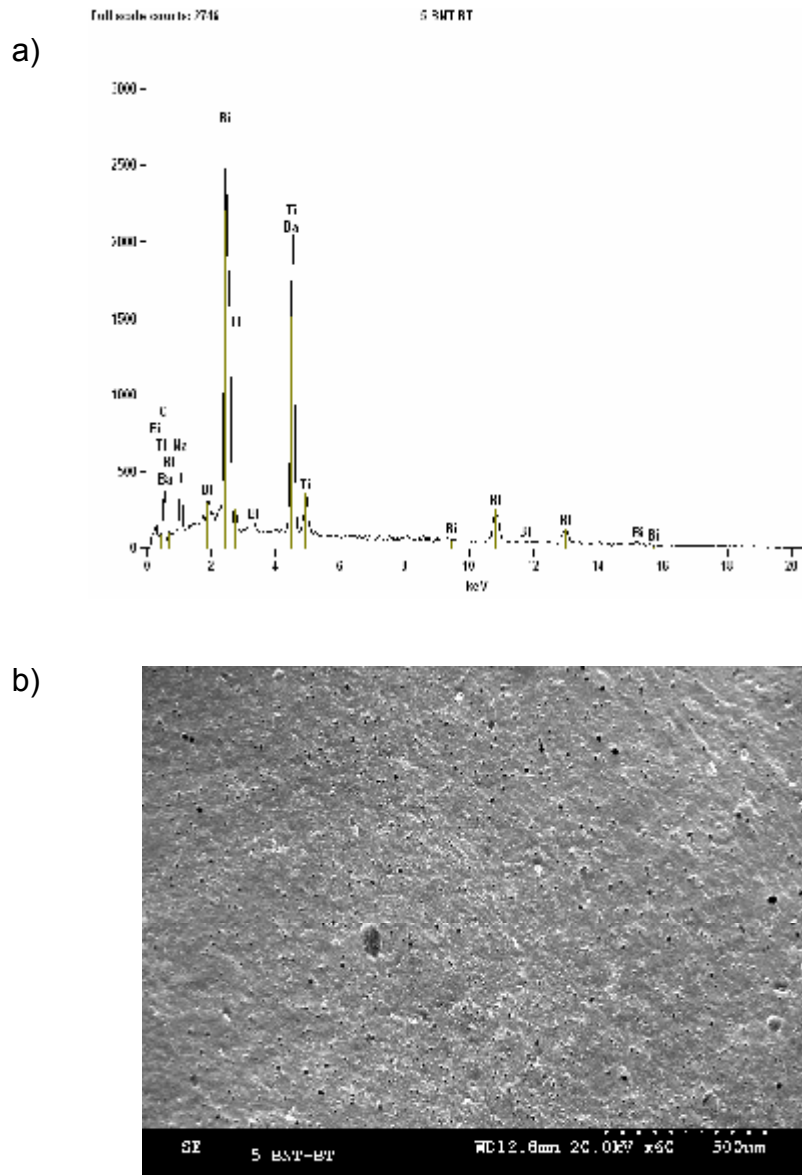


Figure II.18.: Analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.95BNT-0.05BT fritté à 1200 °C
 a) spectre X-EDS, b) Micrographie MEB où figure l'endroit de l'analyse.

rapport	Na/(Ti+Ba)	Bi/(Ti+Ba)	(Na+Bi)/(Ti+Ba)
Théorique	0.45	0.45	0.9
expérimental	0.34	0.50	0.84

Tableau II.3 : Résultats quantitatifs de l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.95BNT-0.05BT fritté à 1200 °C

- La composition 0.935BNT-0.065BT :

Sur la figure II.19 sont présentés des analyses X-EDS de la composition 0.935BNT-0.065BT fritté à 1180 °C obtenus sur trois endroits différents (les trois spectres superposés et la photo MEB figurant les trois endroits d’analyse).

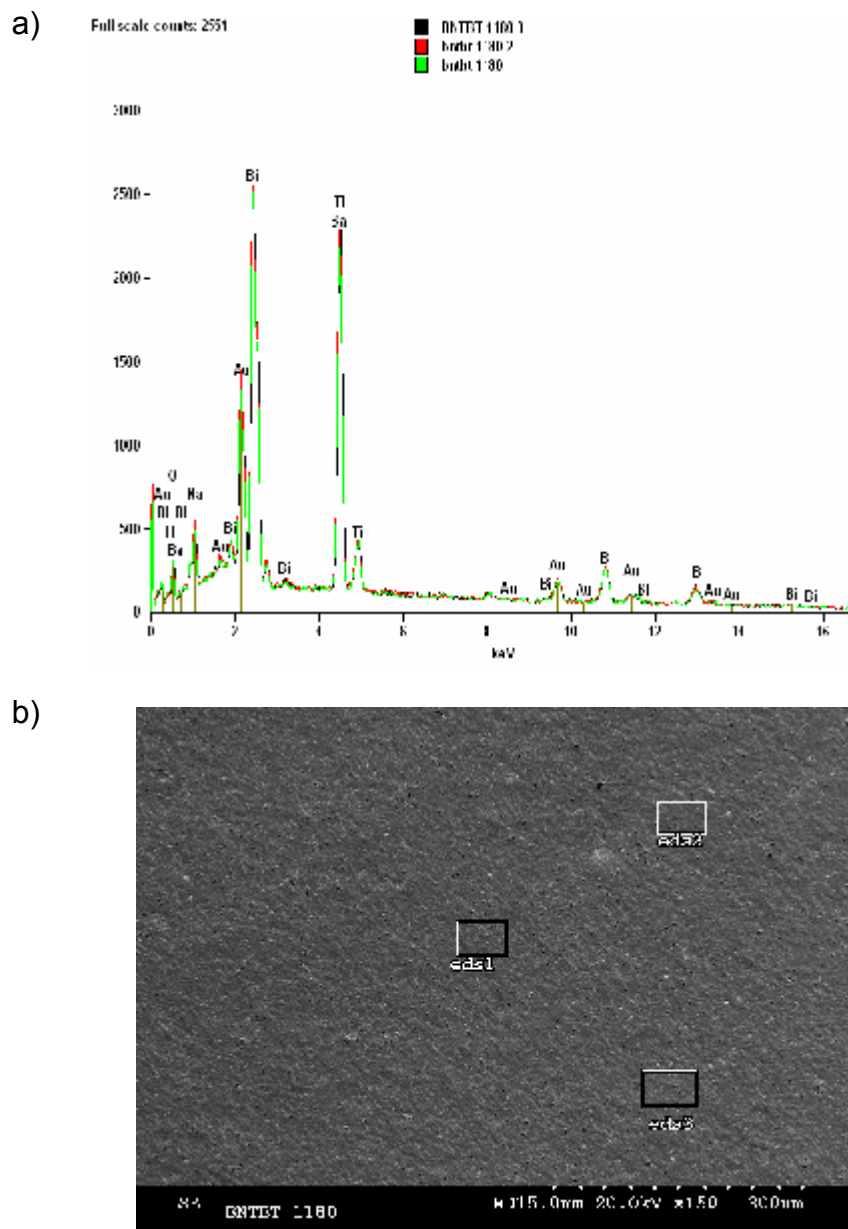


Figure II.19.: Analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.935BNT-0.065BT fritté à 1180 °C. a) Superposition des trois spectres d'analyse, b) Micrographie MEB où figure les endroits d'analyse.

Rapport atomique	Na/(Ti+Ba)	Bi/(Ti+Ba)	(Na+Bi)/(Ti+Ba)
Théorique	0.44	0.44	0.88
Expérimental (Analyse 1)	0.26	0.49	0.76
Expérimental (Analyse 2)	0.28	0.47	0.75
Expérimental (Analyse 3)	0.22	0.49	0.72

Tableau II.4 : Résultats quantitatifs de l'analyse X-EDS obtenu sur l'échantillon 0.935BNT-0.065BT fritté à 1180 °C.

Les valeurs des rapports atomiques expérimentaux des trois analyses sont proches les unes des autres (tableau II.4). Là aussi, il y a un excès en bismuth Bi. Il y a toujours un déficit en sodium qui semble plus prononcé lorsqu'on augmente la quantité du BaTiO₃ (BT).

Nos poudres sont mélangées en médium liquide. On peut supposé que pendant la préparation, une partie du précurseur sodium a été éliminé ou bien, notre carbonate de sodium était hydraté, nous avons donc surestimé la quantité de sodium apporté par ce précurseur : c'est l'explication la plus probable pour ce déficit en Na. Ce qui est moins évident, c'est l'excès relatif de bismuth Bi.

Les incertitudes des rapports atomiques expérimentaux sont estimés à au moins 50 % [12]. Donc nos échantillons céramiques préparés sont homogènes en composition aux erreurs de mesure près.

II.4. Bibliographie

- [1]. L. Lécivain.
Céramiques-Généralités.
Technique de l'ingénieur, A7290, (1987).
- [2]. F. J-M. Haussonne.
Céramiques pour composants électroniques.
Technique de l'ingénieur, E 1820, (1996).
- [3]. D.W.Richerson.
Modern ceramic engineering.
Second edition (1992).
- [4]. C.A.Jouenne.
Traite de céramiques et matériaux minéraux.
Edition Septima , (1990).
- [5]. M.T.Belahrache.
Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de BaTiO₃.
Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2003).
- [6]. Fabien ROMENDIERE.
Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite.
Thèse de doctorat N° 58-2006, Université de Limoge, (2006).
- [7]. Man-Soon Yoon, Neamul Hayet Khansur, Soon-Chul Ur.
The effect of pre-milling/pre-synthesis process and excess Ba on the microstructure and dielectric/piezoelectric properties of nano-sized 0.94[(Bi_{0.5} Na_{0.5})TiO₃]-0.06[Ba_(1+x)TiO₃].
Ceramics International 36, 1265 (2010).
- [8]. P.Laoratanakul, et al.
Phase formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate-potassium sodium niobate ceramics.
Current Applied Physics (2011) (article in press).
- [9]. G.Cizeron.
Le frittage sous son aspect physico-chimique.
L'industrie céramique, vol 611, N° 10, p 713-729, (1968).
- [10]. S.Nenez.
Céramiques diélectriques commandable pour applications micro-ondes : composite à base de titanate de barium-strontium et d'un oxide non ferroélectrique.
Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).

- [11]. P.Sarazzin.
Evolutions structurale et microstructurales d'une poudre lors de l'élaboration de pièces céramiques crues : cas de BaTiO₃.
Ph-D des sciences des matériaux. Dijon université de bourougne (1995).
- [12]. J-F.Trelcat
Synthèse par voies solide et hydrothermale pour céramiques de type BNT-BT-BKT.
Thèse de doctorat, N° 10/30, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (2010).
- [13]. Gunnar Picht , Jörg Töpfer , Eberhard Hennig .
Structural properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}BaxTiO₃ lead free piezoelectric ceramics.
J. Eur. Ceram. Soc, 30, 3445 (2010).
- [14]. H. Lidjici, M. Rghitti, F. Hobar, C. Courtois, A. Leriche.
Solid state sintering preparad 0.935(Bi_{0.5} Na_{0.5})TiO₃ -0.065BaTiO₃ lead free ceramics : effect of sintering temperature.
Ceramics – Silikáty 54 (3) 253-257 (2010).

Chapitre IV

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET
ÉLECTROMÉCANIQUES DES CERAMIQUES

Chapitre IV : Propriétés diélectriques et électromécaniques des céramiques

Ce chapitre présente les différents résultats obtenus pour le système étudié concernant :

- Evolution de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température et la fréquence.
- Grandeurs électromécaniques (constante piézoélectrique d_{33} , coefficient de couplage électromécanique du mode radiale k_p et coefficient de couplage électromécanique du mode épaisseur k_t).

IV.1.Caractéristiques diélectriques :

IV.1.1.Permittivité à la température ambiante :

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de la constante diélectrique et des pertes diélectriques mesurées à une fréquence de 1 KHz du système $(1-x) (\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) à la température ambiante pour x variant de la valeur 0 à 0.10.

Les compositions céramiques à 5%, 6.5% et 7% estimées comme étant les compositions de la zone de la transformation morphotropique présentent les fortes valeurs de la permittivité.

Composition		Constante diélectrique ϵ_r à 1 KHz	Pertes diélectriques $\tan(\delta)$ à 1 KHz
BNT(%)	BT(%)		
100	0 (x=0)	753	0.042
97	3 (x=0.03)	1029	0.083
95	5 (x=0.05)	1059	0.057
93.5	6.5(x=0.065)	1578	0.053
93	7 (x=0.07)	1567	0.056
92	8 (x=0.08)	1020	0.0317
90	10 (x=0.10)	1010	0.056

Tableau IV.1. : Propriétés diélectriques des compositions du système $(1-x) \text{BNT}-x\text{BT}$ ($x=0-0.10$) à température ambiante

IV.1.2. Caractéristiques diélectriques à température variable :

IV.1.2.a. Propriétés diélectriques du $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) :

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques ont été réalisées entre la température ambiante 25 °C et 450 °C environ.

L'évolution thermique de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques de la composition $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) pure à diverses fréquences (100 Hz, 1KHz et 100 KHz) est représentée sur la figure IV.1.

Cette évolution est en bon accord avec les résultats déjà publiés [1,2,3,4,5,6,7,8]. Les courbes obtenues révèlent deux anomalies diélectriques :

- Une anomalie traduite par un épaulement, observée vers 220 °C et qui dépend légèrement de la fréquence (voir la région encadrée en bleu sur la courbe de la permittivité diélectrique).
- La deuxième anomalie traduite par un maximum étendu de la permittivité est observée vers la température 320 °C et indépendante de la fréquence (voir la région encadré en marron sur la courbe de la permittivité diélectrique). Ce maximum, qui apparaît dans une zone de température où coexistent les deux phases R et Q, ne pourrait pas correspondre à une température de Curie.

L'épaulement observé à 220 °C est associé à un comportement relaxeur puisque la température de son apparition dépend de la fréquence appliquée. Sur la courbe des pertes diélectriques en fonction de la température l'épaulement correspond à une diminution rapide de $\tan(\delta)$, associée à un point d'inflexion (voir carré rouge sur la courbe des pertes diélectriques).

Le maximum de la permittivité observé à 320 °C est arrondi et s'étale sur des dizaines de degrés. Par ailleurs, la loi de Curie, attestant du caractère paraélectrique, n'est vérifiée qu'au delà de 400 °C (Figure IV.2) c'est-à-dire bien au-delà de la température du maximum de la permittivité (T_m). Cette anomalie est donc associée à une transition de phase diffuse.

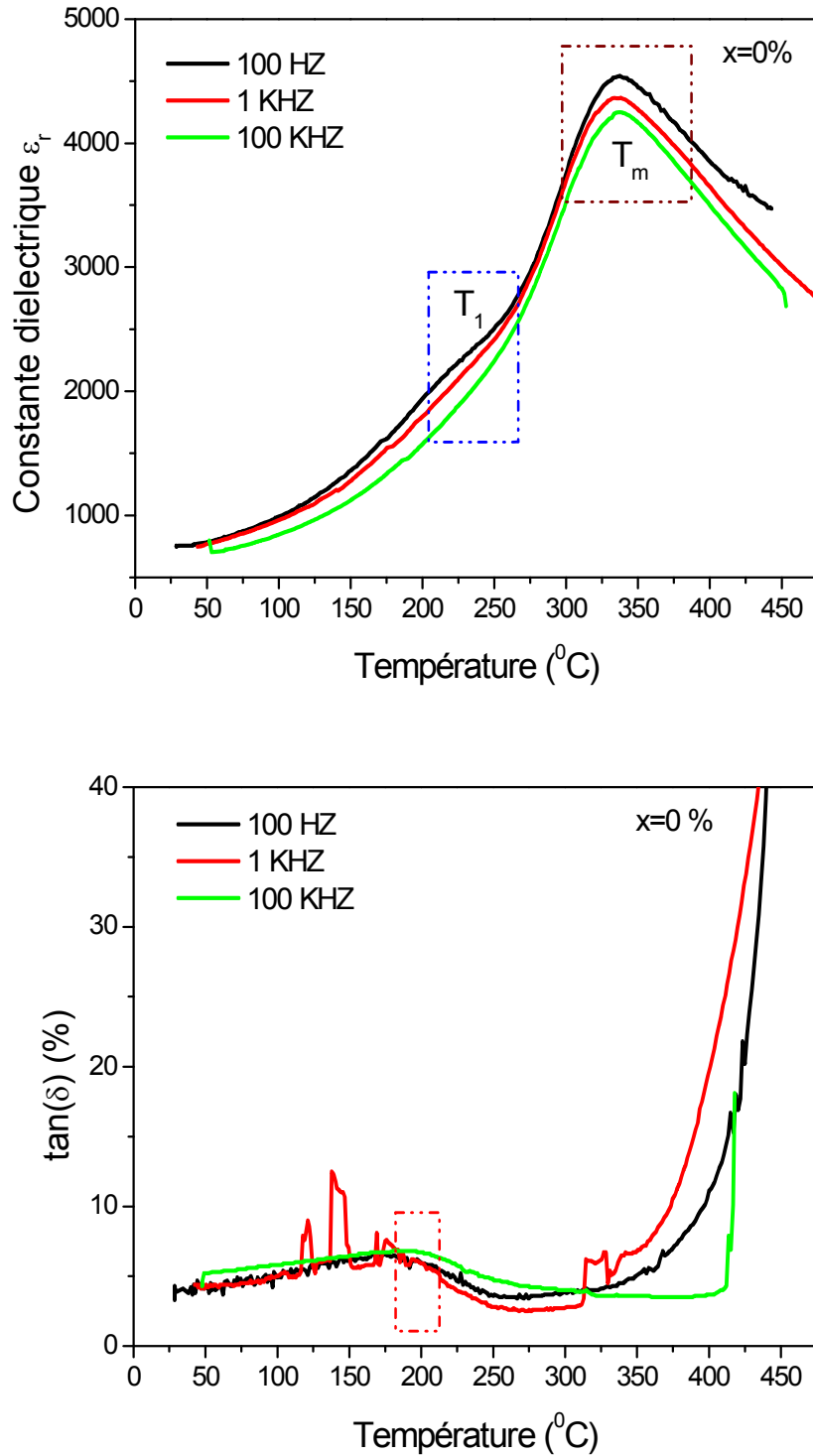


Figure IV.1 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température du BNT pour différentes fréquences.

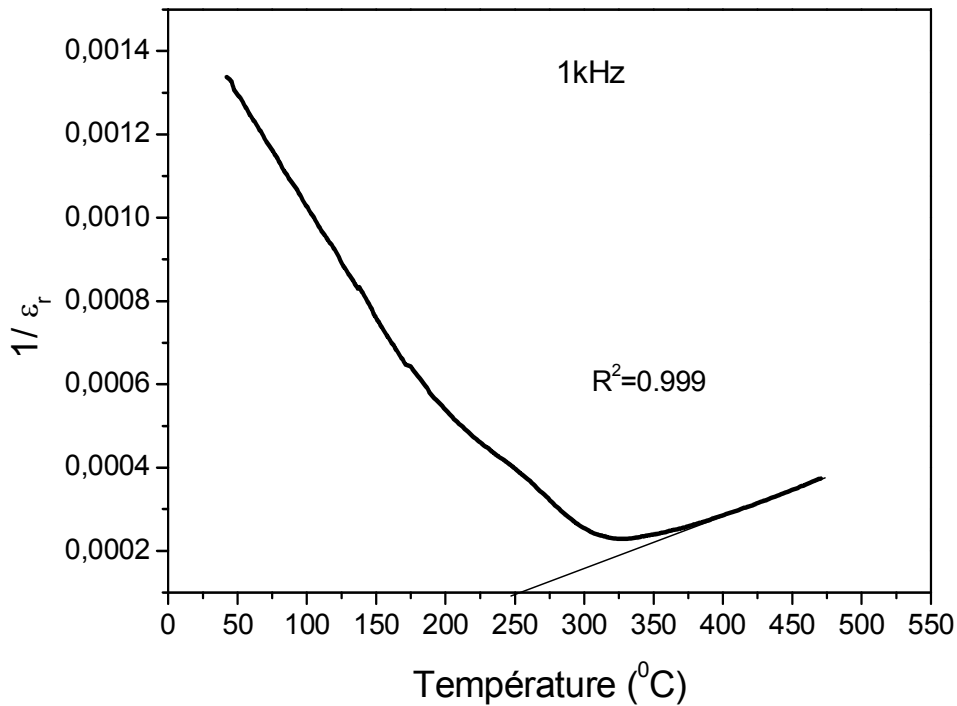


Figure IV.2 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température du BNT. La loi de Curie-Weiss n'est vérifiée qu'à partir d'environ 400 °C.

IV.1.2.b. Propriétés diélectriques du système $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$

Les résultats des mesures de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température pour des compositions de taux de baryum inférieure ou égale à 7% mole sont présentés sur les figures IV.3 et IV.4.

Pour ces compositions, riches en BNT le comportement diélectrique en fonction de la température est voisin de celui du BNT avec modification des températures des deux anomalies (épaulement T_1 vers 230°C et maximum T_m vers 320°C). La figure IV.5 où sont rassemblées les évolutions de la permittivité diélectrique à 100 Hz de BNT, 93.5BNT-6.5BT et 93BNT-7BT montre cette modification.

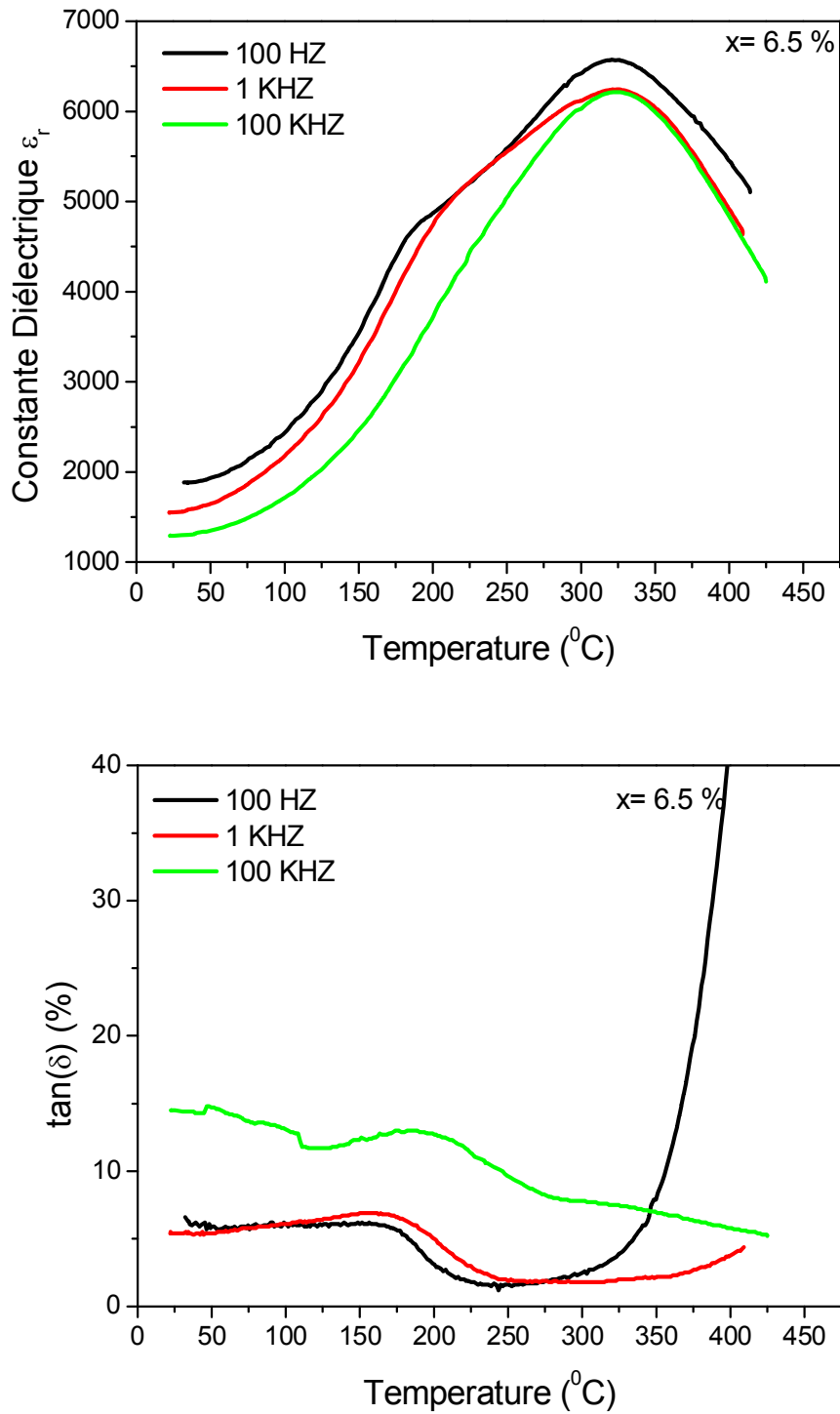


Figure IV.3 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectrique en fonction de la température du 0.935BNT-0.065BT pour différentes fréquences.

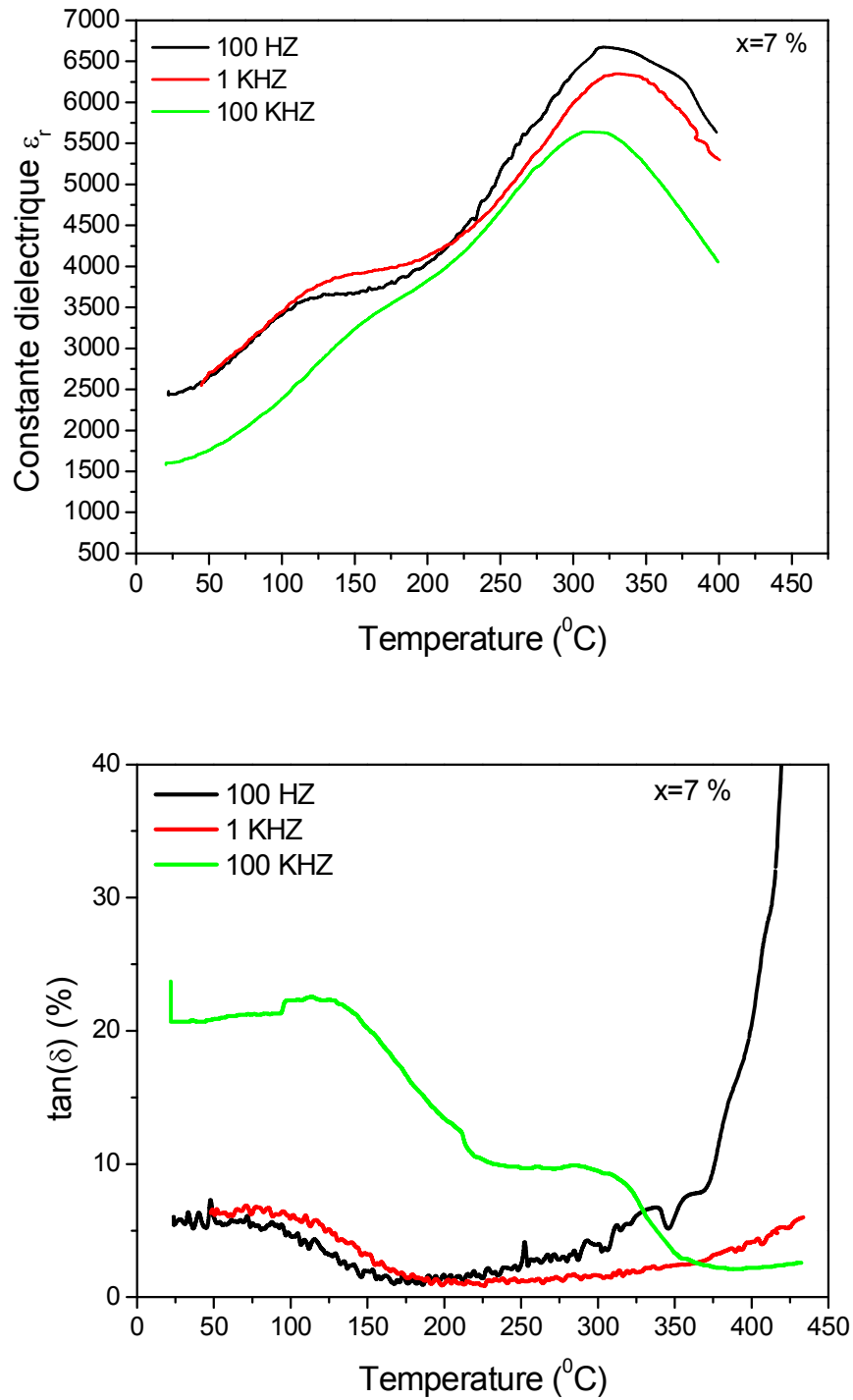


Figure IV.4 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température du 0.93BNT-0.07BT pour différentes fréquences.

Du point de vue qualitatif, les résultats obtenus sont similaires à ceux de plusieurs auteurs [8],[9]. D'après ces auteurs, la substitution au pseudo-cation $(\text{Na}, \text{Bi}^{3+})^{2+}$ de cation divalents sphériques de taille variable devait modifier les caractéristiques structurales et certainement le comportement diélectrique .

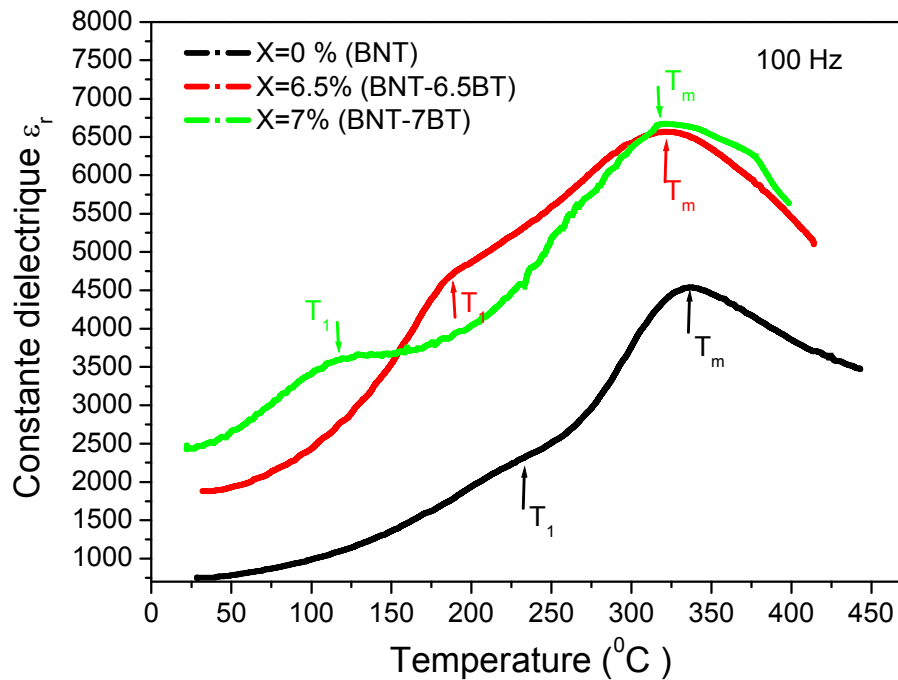


Figure IV.5 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température du BNT, 0.935BNT-0.065BT et 0.93BNT-0.07BT à 100 Hz.

On a déjà considéré que pour le BNT, T_1 était la température d'apparition d'une variété quadratique et que le maximum de permittivité pourrait être dû à une relaxation diélectrique dont l'origine serait la réponse aux interactions électriques et mécaniques entre des régions polaires et une matrice non polaire. En extrapolant cette hypothèse, les résultats obtenus montrent que, lorsque le taux en BT augmente nous avons:

- d'une part l'apparition de la phase quadratique qui est déplacée vers les basses températures,
- d'autre part l'intensité des interactions entre régions polaires et non polaires est moins forte puisque le maximum de la permittivité est également déplacé vers les basses températures

Cette analyse suggère que la substitution par de faibles taux de baryum (jusqu'à 7% molaire) favorise la transition rhomboédrique (ferroélectrique) vers une forme quadratique (paraélectrique).

La figure IV.6 représente l'évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques de la composition 0.90BNT-0.10BT pour différentes fréquences. Cette solution solide dont le taux en BT est supérieur à 07% molaire est de symétrie quadratique.

La courbe montre une dispersion en fonction de la fréquence. La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit est déplacée vers les hautes températures. Ce comportement est du même type que celui observé dans les matériaux relaxeurs tel le PMN.

Les pertes diélectriques associées passent par un maximum dont la température est voisine de celle où la permittivité passe par le point d'inflexion du côté basse température (T_1). Ce maximum est déplacé vers les hautes températures et sa valeur diminue quand la fréquence décroît. Il faut remarquer que les pertes diélectriques augmentent très fortement dès que la température dépasse 300°C environ, signe d'un accroissement considérable de la conductivité électrique à partir de cette température.

Cet ensemble de résultats correspond à un comportement de type 'relaxeur'. Son origine pourrait être vraisemblablement liée à deux causes principales [9] :

- Le désordre cationique introduit dans le site A de la pérovskite par substitution progressive de (Na^+ , Bi^{3+})
- La distorsion résultante de la cavité cubooctaédrique provoquée par la présence des ions Bi.

On a essayé de donner une interprétation de la modification des propriétés du titanate de sodium et de bismuth ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) remplacé par un cation alcalino-terreux (Ba^{+2}). Cette réflexion n'est bien sûr que partielle dans la mesure où elle ne repose que sur la mesure de la permittivité diélectrique.

Malgré une littérature abondante à son sujet, la structure fine du BNT, les transitions de phase et l'origine de son comportement relaxeur sont encore aujourd'hui incomprises.

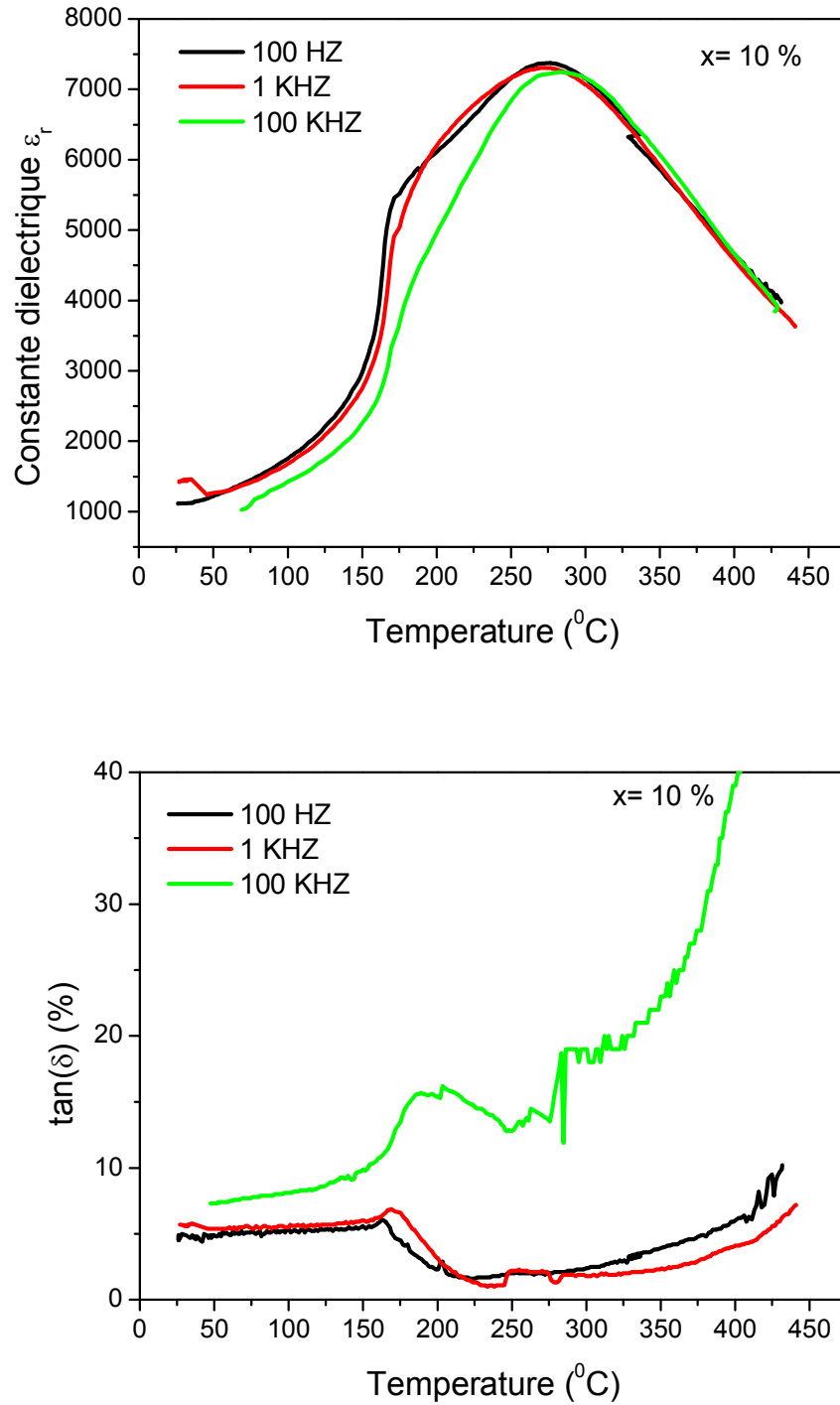


Figure IV.6 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température du 0.90BNT-0.10BT pour différentes fréquences.

IV.2.Caractéristiques électromécaniques :

IV.2.1.Etude des propriétés électromécaniques en fonction de la composition:

Les caractéristiques électromécaniques des céramiques étudiées sont mesurées à température ambiante après polarisation à 50 °C pendant dix (10) minutes. Les valeurs de d_{33} , K_p et K_t de chaque composition sont calculées selon les relations mentionnées au paragraphe III.2.

Le tableau IV.2 regroupe les grandeurs du coefficient piézoélectrique d_{33} et des facteurs électromécaniques K_p et K_t de différents compositions.

Signalons ici que cinq (05) mesures de constantes piézoélectriques ont été effectuées sur chaque échantillon. La figure IV.7 donne la variation de la constante piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition.

On observe une chute de d_{33} jusqu'à atteindre la valeur 44 pC/N pour la composition à 5% de BT. Ensuite cette constante augmente rapidement et passe par un maximum pour la composition à 6.5 % de BT de la zone de transformation morphotropique avant de décroître à une valeur de 120 pC/N de la composition à 8 % de BT.

Composition		d_{33} (pC/N)	K_p	K_t
BNT(%)	BT(%)			
100	0 (x=0)	71	0.17	0.12
97	3 (x=0.03)	47	0.27	0.36
95	5 (x=0.05)	44	0.22	0.20
93.5	6.5(x=0.065)	149	0.30	0.51
93	7 (x=0.07)	148	0.17	0.48
92	8 (x=0.08)	120	0.18	0.50
90	10(x=0.10)	124	0.15	0.485

Tableau IV.2. : Propriétés électromécaniques des compositions du système (1-x) BNT-xBT (x=0-0.10) à température ambiante.

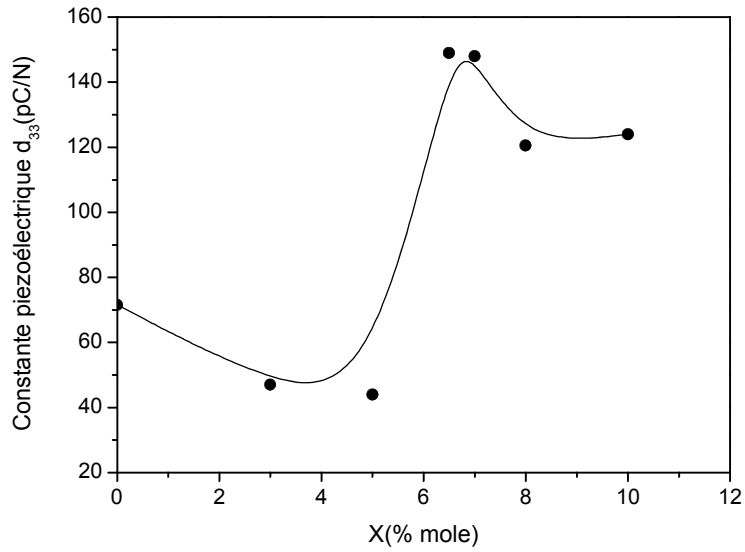


Figure IV.7 : Evolution de la constante piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition

Les variations des facteurs électromécaniques du mode radial et épaisseur K_p et K_t en fonction de la composition sont représentés sur les figures IV.8 et IV.9 respectivement.

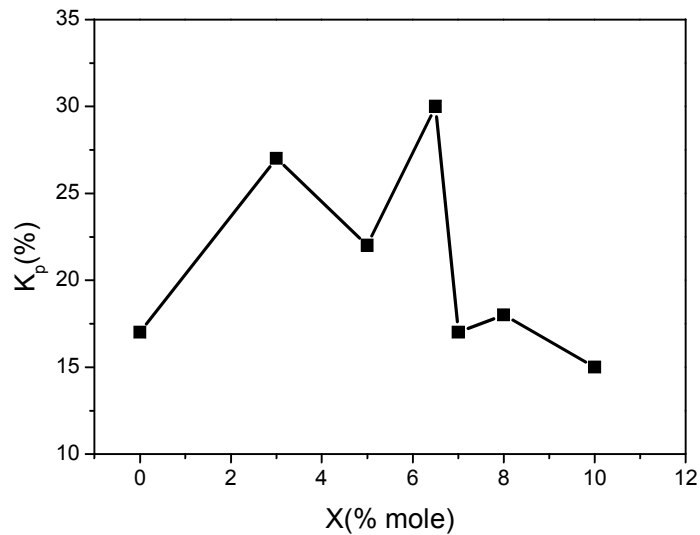


Figure IV.8 : Evolution du facteur de couplage K_p en fonction de la composition

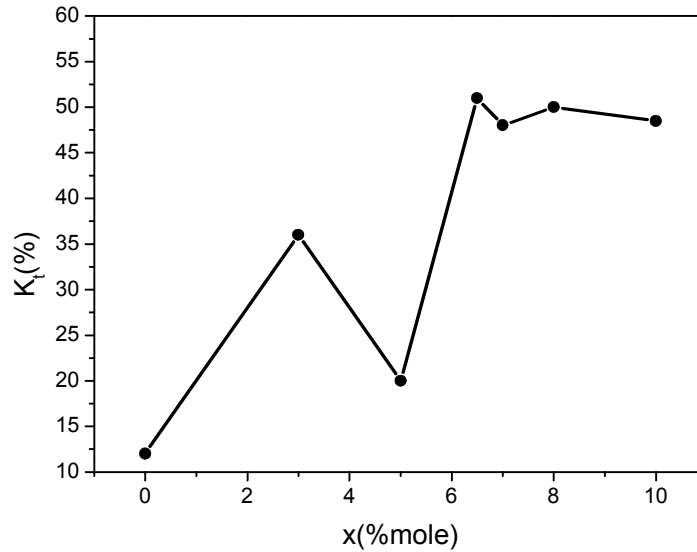


Figure IV.9 : Evolution du facteur de couplage K_t en fonction de la composition

La composition présentant les meilleures propriétés électriques et piézoélectriques est effectivement caractéristique d'une structure cristalline mixte à la fois quadratique et rhomboédrique. Avec une valeur de d_{33} de l'ordre de 149 pC/N, des valeurs de K_p et K_t égales à 0.30 et 0.51, la composition 0.935BNT-0.065BT apparaisse bien meilleure que ses homologues quadratiques ou rhomboédriques. Ce résultat obtenu est conforme avec d'autres résultats issus de précédents travaux [10,11,12,13,14].

IV.3. Propriétés diélectriques, électromécaniques et ferroélectriques de la composition 0.935BNT-0.065BT : Effet de la température de frittage.

Les meilleures propriétés électriques et piézoélectriques observées pour la composition 0.935BNT-0.065BT caractéristique d'une structure cristalline mixte à la fois quadratique et rhomboédrique (composition localisée dans la zone de transformation morphotropique), nous ont mené à porter un intérêt particulier à cette composition en étudiant l'influence de la température de frittage sur les caractéristiques de cette dernière dans une gamme de température de 1150 à 1200 °C [15].

L'effet de la température de frittage sur la microstructure a été déjà abordé au deuxième chapitre. Nous avons également étudié son influence sur l'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la température, des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Les résultats de cette étude sont exposés ci-dessous.

IV.3.1. Propriétés diélectriques :

La figure IV.10 représente la variation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température pour les échantillons céramiques 0.935BNT-0.065BT frittés à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.

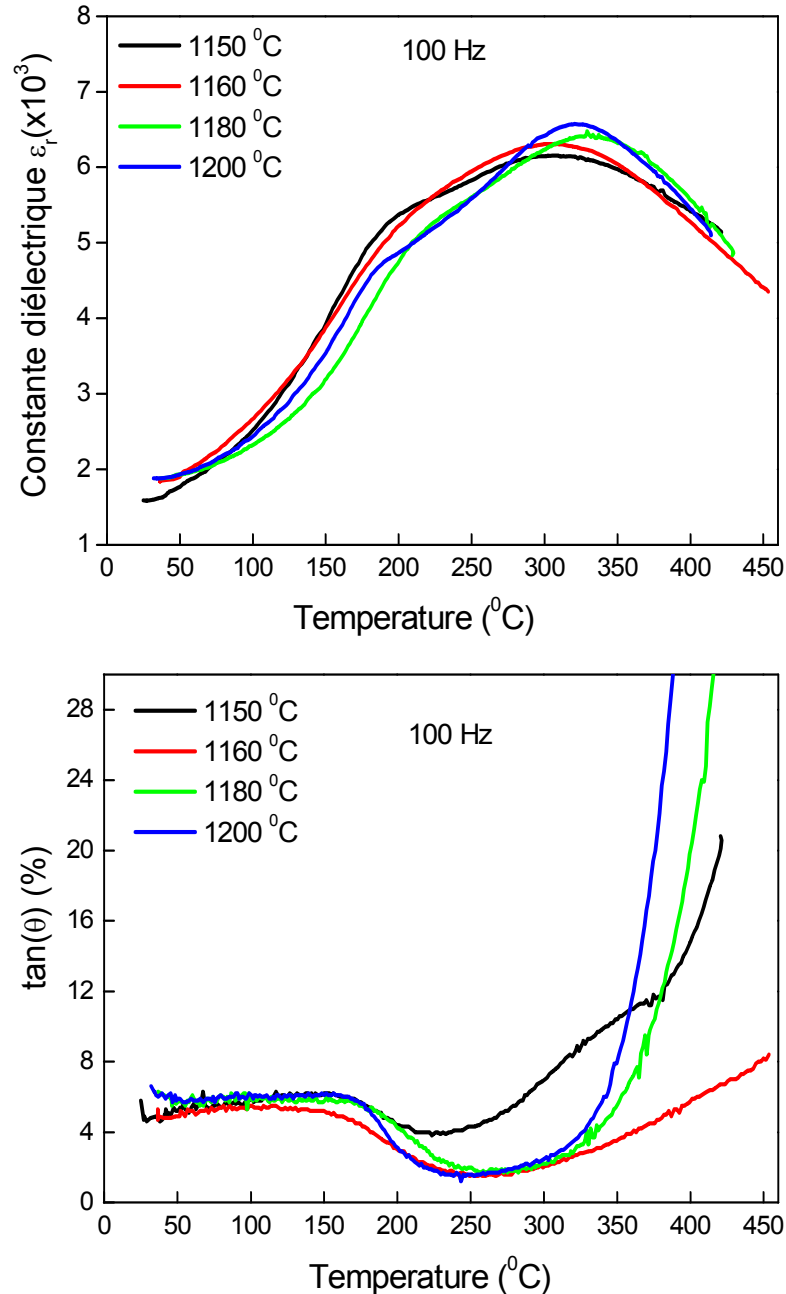


Figure IV.10 : Evolution de la permittivité diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.

La valeur de la constante diélectrique au sommet de la courbe augmente lorsque la température de frittage augmente. La température maximum de la courbe (T_m) et la température T_1 n'ont pas une variation évidente avec la température de frittage.

Les pertes diélectriques augmentent très fortement au-delà d'une température de 250°C environ.

IV.3.2. Propriétés électromécaniques :

Les propriétés électromécaniques de cette composition mesurées à température ambiante après polarisation à 60°C pendant dix (10) minutes pour différentes températures de frittage sont regroupées dans le tableau IV.3.

Température de frittage	d_{33} (pC/N)	K_p	K_t
1150°C	141	0.24	0.40
1160°C	145	0.26	0.45
1180°C	148	0.25	0.52
1200°C	155	0.28	0.51

Tableau IV.3. : Propriétés électromécaniques de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.

La constante piézoélectrique d_{33} , le facteur de couplage K_p et le facteur de couplage K_t ont des valeurs supérieures à 140 pC/N, 0.24 et 0.39 respectivement. Les meilleures valeurs observées du facteur K_t ont été trouvées sur les céramiques frittées à 1180 et 1200°C (0.51 et 0.52).

IV.3.3. Propriétés ferroélectriques :

La figure IV.11 représente les cycles d'hystérésis pour différentes températures de frittage tracés à la température ambiante. L'appareillage utilisé est le Radiant, Precision HV Amplifier $\pm 4000V$, dont la tension maximum est de 4 KV.

La limitation en tension de cet l'appareillage nous a mené à rectifier les épaisseurs des échantillons à 800 μm au lieu de 1mm, ce qui nous a permis de travailler avec un champ électrique maximum de l'ordre de 50KV/cm. Signalons ici, que les tracés des cycles hystérésis sont effectués uniquement pour cette composition

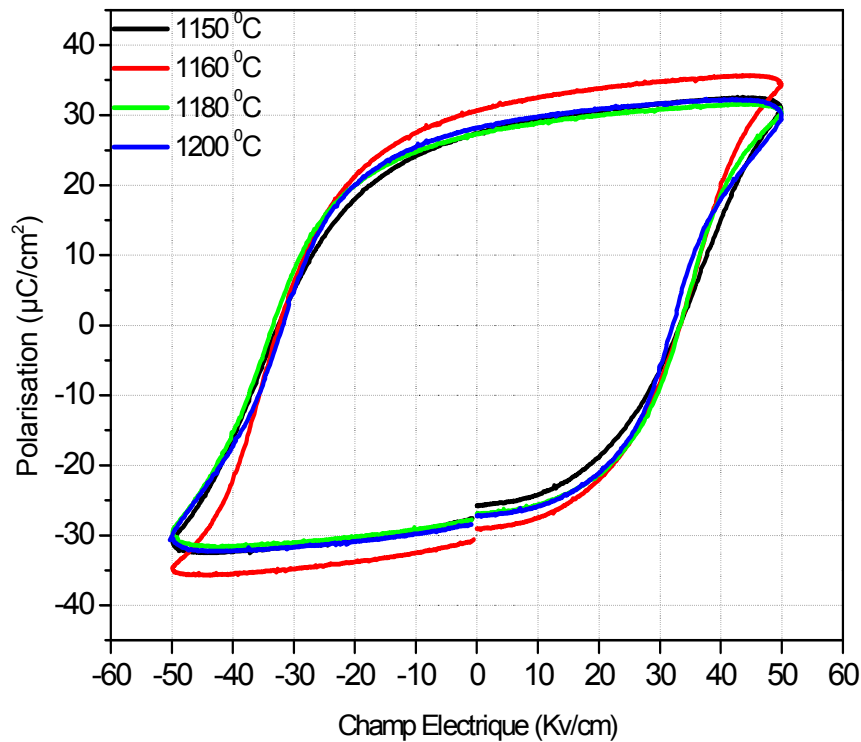


Figure IV.11. : Cycles hystérésis de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C. à la température ambiante .

Toutes les courbes présentent des cycles hystérésis saturés, signe d'un caractère ferroélectrique. Les caractéristiques ferroélectriques (polarisation rémanente et champ électrique coercitif) sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Température de frittage (°C)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (KV/cm)
1150	27	33
1160	31	33.75
1180	27	33.2
1200	29	31.98

Tableau IV.4. : Polarisation rémanente P_r et champ électrique coercitif E_c de la composition 0.935BNT-0.065BT frittée à 1150, 1160, 1180 et 1200 °C.

Les valeurs de la polarisation rémanente P_r sont comprises entre 27 et 31 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les champs électriques coercitifs E_c qui varient entre 31.98 et 33.75 Kv/cm, sont nettement faibles par rapport à la valeur du BNT (73 Kv/cm).

La température de frittage ne semble pas avoir un effet considérable sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition 0.935BNT-0.065BT lorsque celle-ci se situe dans la gamme 1150-1200 °C.

IV.4.Bibliographie

- [1]. O. Elkechai.
Céramiques ferroélectriques dans les systèmes NBT-KBT, NBT-PT et KBT-PT.
Thèse de Doctorat, N° d'ordre 30 – 95, Université de Limoges, (1995).
- [2]. S. Said.
Les systèmes NBT-PT, KBT-PT et NBT-KBT. Propriétés diélectriques et transition de phase.
Thèse de Doctorat, N° d'ordre 18-2001, Université de Limoges, (2001).
- [3]. Vincent DORCET.
Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3 - BiFeO_3$.
Thèse N° 1-2008. Institut National des Sciences Appliqués de Lyon. 218p. (2008).
- [4]. Teresa. Oh, M-H. Kim.
Phase relation and dielectric properties in $(Bi_{0.5} Na_{0.5})_{1-x} Ba_x TiO_3$ lead-free ceramics. *Mat.Sci.Eng B*,132,239, (2006).
- [5]. Wenzhong Lu, Ying Wang, Guifen Fan, Xiaohong Wang, Fei Liang.
The structural and electric properties of Li- and K-substituted $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ ferroelectric ceramics.
J. Alloys and Compounds 509,2738, (2011).
- [6]. Kamini Kumari, Ashutosh Prasad and Kamal Prasad.
Structural and dielectric properties of ZnO added $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ ceramics.
J. Mater. Sci. Technol., **27**(3), 213 (2011).
- [7]. C.R. Zhou,, X.Y. Liu.
Effect of B-site substitution by $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{+4}$ for Ti^{+4} on microstructure and piezoelectric properties in $Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ piezoelectric ceramics.
Journal of Alloys and Compounds 466,563 (2008).
- [8]. M. Chen , Q. Xu , B.H. Kim , B.K. Ahn , J.H. Ko , W.J. Kang , O.J. Nam.
Structure and electrical properties of $(Na_{0.5} Bi_{0.5})_{1-x} TiO_3$ piezoelectric ceramics.
J. Eur. Ceram. Soc., 28, 843 (2008).
- [9]. J-P.Gomah-Petry.
Propriétés diélectriques et transition de phases de composés ferroélectriques exempt de plomb : $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3 - MtiO_3$, $M=Ba, Sr, Ca$.
Thèse N° 65-2002, Université de Limoges, 130p.(2002)
- [10]. Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, Y. Li.
Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of $(Bi_{0.5} Na_{0.5})_{1-x} Ba_x TiO_3$ ceramics.
Materials Chemistry and Physics, 90, 111, (2005).
- [11]. H.Xinyou et al.
Influence of composition on properties of BNT-BT lead-free piezoceramics.
J of rare earths,vol 24, 321, (2006).

- [12]. J-F.Trelcat
Synthèse par voies solide et hydrothermale pour céramiques de type BNT-BT-BKT.
Thèse de doctorat, N° 10/30, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (2010).
- [13]. B-J. Chu , D-R. Chen , G-R. Li , Q-R. Yin .
Electrical properties of $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ – BaTiO_3 ceramics.
J. Eur.Ceram. Soc., 22, 2115 (2002).
- [14]. Qing.Xu et all.
Influences of poling condition and sintering temperature on piezoelectric properties of crystal $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3)_{1-x}\text{BaTiO}_3$ ceramics.
J. Mater. Res. Bull. 40, 373., (2005).
- [15]. H. Lidjici, M. Rghitti, F. Hobar, C. Courtois, A. Leriche.
Solid state sintering prepared $0.935(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – 0.065BaTiO_3 lead free ceramics : effect of sintering temperature.
Ceramics – Silikáty 54 (3) 253-257 (2010).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude de matériaux ferroélectriques exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement. A côté des niobates et tantalates de lithium, des matériaux de type bronze de tungstène ou phases d'Aurivillius, les composés dérivant de titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche durant ces vingt dernières années.

Il s'agit ici, d'élaborer des matériaux céramiques $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ substitués par le titanate de baryum BaTiO_3 afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer avantageusement les céramiques PZT dans certaines applications particulières.

Les solutions solides du système $(1-x) \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ($x=0-0.1$) ont été préparées par voie solide et les céramiques correspondantes sont obtenues par frittage naturel. L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une frontière de transformation morphotropique (MPB).

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques par la laque d'argent Ag. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 30°C et 450°C à différentes fréquences (100 Hz, 1KHz et 100 KHz). Cette investigation a révélé pour le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) l'existence de deux anomalies diélectriques. Une anomalie traduite par un épaulement, observée vers 220°C , dépendant légèrement de la fréquence. La deuxième anomalie traduite par un large maximum de la permittivité est observée vers la température 320°C et est indépendante de la fréquence.

Toutes les compositions céramiques présentent à la température ambiante des caractéristiques piézoélectriques intéressantes. En particulier de fortes valeurs de la constante piézoélectrique d_{33} et des facteurs de couplage électromécaniques (K_p , K_t) sont observés pour la composition $0.935\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0.065\text{BaTiO}_3$ ($x=0.065$) (composition qui appartient à la zone de transformation morphotropique MPB).

Comme perspectives pour ce travail nous pouvons envisager :

- L'approfondissement des déterminations des caractéristiques électriques par des mesures complémentaires dans un plus large domaine de température (jusqu'à 700 °C) et de fréquence (jusqu'aux hyperfréquences).
- L'étude des propriétés ferroélectriques (cycles d'hystérésis, polarisation spontanée) pour toutes les compositions du système étudié.
- L'étude de la symétrie locale (spectrométrie Raman, microscopie électronique en transmission)

Les demandes concernant les nouveaux matériaux piézoélectriques devenant pressantes, il semble naturel de se diriger également vers leur croissance sous forme monocristalline ou de dépôt en couches minces.

Résumé :

Durant ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés céramiques piézoélectriques sans plomb, susceptibles de remplacer les céramiques PZT dans certaines applications particulières en électronique.

L'objectif de cette étude est l'élaboration et la caractérisation électrique des céramiques piézoélectriques exempt de plomb de type $(1-x) \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0-0.1$).

Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide de Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 et TiO_2 et les céramiques correspondantes sont obtenues par frittage naturel. L'étude par diffraction des rayons X (XRD) a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une zone de transformation morphotropique (MPB) où coexiste la symétrie rhomboédrique ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) et la symétrie quadratique (BaTiO_3). Cette zone a été localisé à $x=0.05-0.07$.

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques par la laque d'argent Ag. L'évolution en fonction de la température a été investie entre 30°C et 450°C à différentes fréquences (100 Hz, 1KHz et 100 KHz).

L'étude de la constante piézoélectrique d_{33} et les facteurs électromécaniques (K_p et K_t) de différentes compositions à la température ambiante révèle des caractéristiques intéressantes. En particulier, les résultats font ressortir que les meilleures caractéristiques ont été obtenues pour $x=0.065$ (composition appartenant à la zone de transformation morphotropique (MPB)). Il en résulte que ces céramiques peuvent être utilisées dans les applications piézoélectriques.

Mots clés : Céramiques piézoélectriques sans plomb, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$, zone de transformation morphotropique (MPB), Propriétés diélectriques et électromécaniques.

Abstract

During the last twenty years, there is an increasing interest to investigating the lead free piezoelectric ceramics to replace widely used lead zirconate titanate (PZT) piezoelectric ceramics in particular applications.

The objective of the present investigation is the preparation and electrical characterization of $(1-x) \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ($x=0-0.1$) lead free piezoelectric ceramics.

The powders of the studied system were realized by solid state reaction of Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 and TiO_2 , and the ceramic samples were obtained by natural sintering. The XRD study at room temperature shows that a rhomboedral-tetragonal morphotropic phase boundary (MPB) exists. This MPB was located at $x=0.05-0.07$.

Dielectric characteristics; relative permittivity, dielectric loss angles were measured after metallization of both surfaces of ceramic samples by Ag paste. The evolution with temperature was investigated in temperature ranging from 30°C to 450°C at different frequencies (100 Hz, 1KHz and 100KHz).

The study of the piezoelectric constant d_{33} and the electromechanical factors (K_p , K_t) of the different compositions at room temperature shows an interesting characteristics. Particularly the best obtained properties was shown for $x=0.065$ (MPB composition). As result these ceramics can be used in the piezoelectric applications.

Key words: lead free piezoelectric ceramics, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$, morphotropic phase boundary (MPB), diélectric and électroméchanical properties.