



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

THESE

Pour Obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Chimie

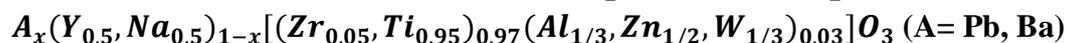
Option : Chimie Moléculaire

Présentée Par

KHACHEBA Maria

Thème :

Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques de formule :



Soutenu le: 26 / 10 / 2023

Devant le jury composé de :

Mr. F. DJANI	Prof	Université de Biskra	Président
Mme. N. ABDESSALEM	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Mr. A. HAMDI	MCA	Univesrité de Laghouat	Co-Rapporteur
Mme. M. ABBA	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mr. B. SAIDAT	Prof	Univesrité de Laghouat	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations de longue date entre :

- les Laboratoires des Céramiques et Verres, de Chimie Appliquée (LCA) et pédagogique de Chimie, Université de Mohamed Khider, de Biskra, Algérie.
- Le Laboratoire central de recherches à Laghouat, et plus particulièrement le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM).
- Le Laboratoire des Matériaux Multifonctionnels et Applications (LaMMA), Université de Sfax, Tunisie.
- le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, et en particulier l'équipe Matériaux Céramiques, à Institut National de Physique des Matériaux (INFM), Roumanie.

J'adresse mes remerciements en premier lieu à Mme Noura ABDESSALEM, maitre de conférence à l'université Mohamed Khider Biskra et Mr. Ahmed HAMDI, maitre de conférence à l'université Ammar Thelidji Laghouat, qui ont encadré ce travail, pour leur relecture attentive de ce manuscrit, leur direction et leur orientation tout le long de ma période en temps que doctorante, juste pour aboutir à cette étape importante de ma vie.

Mes sincères remerciements à Mr. Faissel DJANI, Pr. à l'Université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury ainsi que Mme. Malika ABBA, maitre de conférence à l'Université de Biskra d'avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également sincèrement l'examinateur externe de mon jury de thèse de l'intérêt qu'il a porté à ce travail : Mrs. Boubakeur SAIDAT Professeur à l'Université de Laghouat, qui j'ai pu ainsi apprécier ses connaissances.

Un grand merci à l'ensemble du personnel de l'INFM et en particulier le directeur de recherche Aurelian catalin GALCA qui a bien voulu prendre le temps de m'initier aux notions de la cristallographie et aux affinements par la méthode Rietveld. Je tire un grand enseignement de ses compétences en physique du solide qu'il m'a fait partager.

Que Mr. Alin IUGA et Mme. Luminita AMARANDE, Docteur à l'INFM, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance d'avoir participé aux réunions et nombreuses discussions pendant les deux stages de perfectionnement.

Un grand merci ensuite à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Dr. Cristina BARTHA pour sa compagnie et sa contribution à l'analyse thermique, Dr. Elena MATEI et Mihaela BOTEANU, pour leur assistance à l'analyse des échantillons en microsonde. Dr. Roxana PATRU qui assure le bon fonctionnement des mesures électrique. Dr. Marius CIOANGHER pour résoudre les problèmes techniques rencontrés lors des expériences et pour ses conseils avisés pour l'utilisation de la presse isostatique.

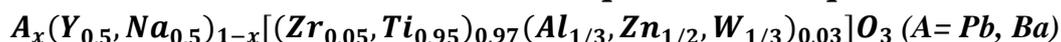
Je remercie également Mr. Hamadi KHEMAKHEM, en tant que directeur de laboratoire LaMMA à l'université de Sfax (Tunisie) de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir fait bénéficier de ses compétences en mesures diélectriques.

J'ai eu l'opportunité de faire la connaissance de nombreux doctorants et collègues aux différents laboratoires, qui ont pu participer à ces recherches et je leur remercie infiniment.

Je tiens à compléter mes remerciements et à les étendre à tous mes enseignants et personnel administratif et technique des universités Biskra et Laghouat et à toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de partager des moments agréables.

Finalement, mes remerciements les plus profonds vont à toute ma famille et plus particulièrement à mes parents pour leur soutien et leurs encouragements incessants. Je leur dis tout simplement « Tout a commencé grâce à vous et tout a abouti pour vous ».

Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques de formule :

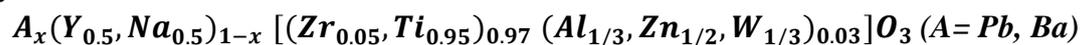


Résumé

Ce travail a pour objectif d'élaborer de manière contrôlée deux séries de céramiques, une est à base de plomb, l'autre est exempte de plomb afin de répondre aux normes de protection de l'environnement. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans cette étude, telle que: le DRX, le MEB, le EDX et le RAMAN. Ainsi des mesures électriques ont été effectuées (Diélectrique, Ferroélectrique, Piézoélectrique). La variation de la composition a été investiguée dans le but de trouver le meilleur compromis entre température de Curie et propriétés électriques. L'ensemble des mesures effectuées confirme que des substitutions cationiques dans le site A ou dans le site B d'une pérovskite ABO_3 peuvent modifier les propriétés diélectriques du matériau. L'introduction de Na^+ en site A et Y^{3+} en site A/B favorise un comportement ferroélectrique classique. Ainsi, Il a été mis en évidence la diminution de la température de Curie au détriment des propriétés diélectriques par l'augmentation de la quantité d'yttrium et sodium dans PZT-xNY. La céramique PZT modifiée à la température de frittage $1180^\circ C$ et dopée avec 10 mol % de $Y_2O_3-Na_2CO_3$ a présenté d'excellentes propriétés au point de transition à 1KHz. Quant à la deuxième série de céramique, l'amélioration des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques BZT dopées à l'ion terre rare Y^{3+} élaborées par frittage conventionnel est essentiellement attribuée aux fluctuations importantes de composition, et au mouvement des murs de domaines avec l'évolution de la taille des grains.

Mots clés : pérovskite, sans plomb, ion terre rare, voie solide, diélectrique, pic d'anomalie, caractérisation physique.

Synthesis and dielectric characterization of ceramics with the formula :



Summary

This work aims to develop two series of ceramics in a controlled manner, one is lead-based and the other is lead free in order to meet environmental preservation standards. Various characterization techniques were used in this study such as : XRD, SEM, EDX and RAMAN. Thus, electrical measurements (dielectric, ferroelectric, piezoelectric) were carried out. The variation in composition was investigated in order to find the best compromise between Curie temperature and electrical properties. All measurements carried out confirm that cationic substitutions in the A site or in the B site of ABO_3 perovskite can modify the dielectric properties of the material. The introduction of Na^+ at A site and Y^{3+} at A/B site enhances the classical ferroelectric behavior. Thus, the decrease in the Curie temperature at the expense of the dielectric properties was demonstrated by increasing the amount of yttrium and sodium in PZT-xNY. Modified PZT ceramics at a sintering temperature of 1180 °C and doped with 10 mol % of Y_2O_3 - Na_2CO_3 showed excellent point transition properties at 1 kHz. For the second series of ceramic, the improvement in the dielectric, electrical and ferroelectric properties of the Y^{3+} rare earth ion-doped BZT ceramics resulting from conventional sintering is mainly attributed to large fluctuations in composition, and to domain walls motion with grain size evolution.

Key words : perovskite, lead free, rare earth ion, solid route, dielectric, anomaly peak, physical characterization.

اصطناع وتحديد الخصائص العازلة الكهربائية للسيراميك ذات الصيغة :



ملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير سلسلتين من السيراميك بطريقة مضبوطة، إحداهما تعتمد على الرصاص والأخرى خالية منه من أجل تلبية معايير الحفاظ على البيئة. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة في هذه الدراسة مثل: XRD، SEM، EDX، RAMAN. كذلك تم دراسة الخصائص الكهربائية (العازلة، الكهروحريرية، الكهروضغطية). تم التحقيق في التباين في تركيب العينات من أجل إيجاد أفضل مركب ذو درجة حرارة كوري وخصائص كهربائية مثلى. تؤكد جميع القياسات التي تم إجراؤها أن الأيونات الموجبة في الموقع A أو B من البيروفسكيت ABO_3 يمكنها تعديل الخصائص العازلة للمادة. يؤدي إضافة Na^+ في الموقع A و Y^{3+} في الموقع A/B إلى تحسين السلوك الكهربائي الكلاسيكي. وهكذا، تم توضيح الانخفاض في درجة حرارة كوري على حساب الخواص العازلة من خلال زيادة كمية الإيتريوم و الصوديوم في $PZT-xNY$. أظهر سيراميك PZT المعدل عند درجة حرارة تلييد $1180^\circ C$ مع 10 مول % من $Na_2CO_3 - Y_2O_3$ خصائص ممتازة على مستوى نقطة الانتقال عند 1 كيلو هرتز. بالنسبة للسلسلة الثانية من السيراميك، فإن تحسين الخصائص العازلة الكهربائية، الكهروحريرية و الكهروضغطية لسيراميك BZT المعدل بالعنصر الأرضي النادر Y^{3+} الناتج عن التلييد التقليدي، يعود بشكل أساسي إلى التقلبات الكبيرة في التركيب، وإلى حركة جدران المجالات الكهروحريرية مع تطور حجم الحبوب.

الكلمات المفتاحية : بيروفسكيت ، خالية من الرصاص ، أيون الأتربة النادرة ، طريقة تقليدية ، عازل ، ذرة غريبة ، توصيف فيزيائي.

Liste des abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
PZT	Titanate Zirconate de plomb (PbZrTiO ₃)
PT	Titanate de plomb (PbTiO ₃)
PZ	Zirconate de plomb (PbZrO ₃)
FPM	Frontière de phase morphotropique (en anglais: MPB)
BZT	Titanate Zirconate de baryum (BaZrTiO ₃)
BT	Titanate de baryum (BaTiO ₃)
KNN	Niobate de potassium et de sodium
BNT	Titanate de sodium et de bismuth
BFO	Ferrite de bismuth
T _c	Température de Curie
T _m	Température de permittivité maximale
ε _r	Permittivité relative ou constante diélectrique
ε'(RT)	Permittivité relative à température ambiante
C	Constante de Curie
ε*	Permittivité relative complexe
ε'	Partie réelle de la permittivité relative complexe
ε''	Partie imaginaire de la Permittivité relative complexe
tanδ	Tangente de l'angle de pertes diélectriques
CC	Courant continu
E _c	Champ électrique coercitif
P _r	Polarisation rémanente
P _s	Polarisation à saturation
MEMS	Systèmes micro électromécaniques
d ₃₃	Coefficient piézoélectrique
k ₃₃	Coefficient de couplage
S ₁₁	Compliance élastique
k _p	Facteur de couplage électromécanique
Q _m	Facteur de qualité mécanique
f _a	Fréquence d'antirésonance
f _r	Fréquence de résonance
p _T	Coefficient pyroélectrique
RE	Elément de terre rare (en anglais : rare earth)
APV	Alcool polyvinylique
V'' _{Ba}	Lacune cationique de baryum
V'' _O	Lacune anionique d'oxygène (doublement ionisée)
V''' _{Ti}	Lacune cationique de titane
Z _p	Impédance du circuit équivalent R C parallèle du diélectrique
R _p	résistance du circuit parallèle équivalent du diélectrique
C _p	capacité du circuit parallèle équivalent du diélectrique
MEB	Microscope électronique à balayage
EDXS	spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards (en anglais)
ICDD	Centre international de données de diffraction
DRX	Diffraction des rayons X

ATG
DSC
FE
PE
CW
DPT

Analyse thermogravimétrique
Calorimétrie différentielle à balayage
Ferroélectrique
Paraélectrique
Curie-Weiss
Transition de phase diffuse

SOMMAIRE

Table des illustrations	
Table des tableaux	
Introduction et contexte	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Revue de littérature	
I. Matériaux diélectriques	4
I.1. Constante diélectrique et température de Curie	5
I.2. Classification des matériaux diélectriques	6
I.2.1 Matériaux paraélectrique	6
I.2.2. Matériaux pyroélectriques	6
I.2.3. Matériaux piézoélectriques	6
I.2.4. Matériaux ferroélectriques	8
I.3 Etude bibliographique	8
I.3.1. Matériaux pérovskite à base de plomb	8
I.3.2 Matériaux pérovskite à base de plomb dopé aux métaux alcalins et terres rares	9
I.3.3. Matériaux pérovskite sans plomb	13
I.3.4. Matériaux pérovskite sans plomb dopé aux ions terres rares	16
Références bibliographiques	20
CHAPITRE II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation	
II. Synthèse des céramiques PZT	23
II.1. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	23
II.2. Méthode d'élaboration de céramique PZT	24
II.2.1. Mélange des poudres	25
II.2.2. Calcination des produits	25
II.2.3. Broyage et mise en forme	26
II.2.4. Frittage des céramiques	26
II.3. Synthèse des céramiques BZT	28
II.3.1 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	28
II.4. Méthode d'élaboration de céramique BZT	30
II.4.1. Electrochage	32
II.5. Caractérisation diélectrique	33
II.5.1. La cellule d'expérimentation et le contrôle de température	33
II.5.2. Le cryogénérateur à hélium	34
II.5.3. Méthodologie d'extraction de la permittivité relative et des pertes diélectriques	35

II.6. Caractérisation ferroélectriques	36
II.7. Caractérisation piézoélectriques	37
II.7.1. Dispositif expérimental de polarisation	37
II.7.2. Dispositif expérimental d'impédancemétrie	38
II.7.3. Mesure des paramètres électromécaniques	39
II.8. Caractérisation structurale des solides	43
II.8.1. Mesure de densité	43
II.8.2. Analyse thermique thermogravimétrique et calorimétrique	44
II.8.3. Diffraction des RX sur poudre	44
II.8.4. Microscopie électronique à balayage	47
II.8.5. Spectroscopie Raman	48
Références bibliographiques	50
CHAPITRE III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT	
III.1. Etude structurale	52
III.1.1. Analyse thermogravimétrique différentielle et calorimétrie différentielle à balayage	52
III.1.2. Diffraction des rayons X	53
III.1.2.1. Phases cristallographiques	53
III.1.2.2. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopant	55
III.1.2.3. Evolution de la densité et la porosité en fonction du taux de dopant	56
III.2. Etude microstructurale	57
III.3. Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température	60
III.4. Comportement de Curie Weiss	65
III. 5. Cycle d'hystérésis ferroélectriques des PZT-xNY	69
Références bibliographiques	71
CHAPITRE IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}	
IV. Comportement thermique et formation de phase de la solution solide BZT: Travaux antérieurs	74
IV.1. Caractérisation des phases par ATG/DSC	75
IV.2. Etude structurale des matériaux synthétisés	76
IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	76
IV.2.2. Etude du spectre vibrationnelle par spectroscopie Raman	81
IV.3. Etude microstructurale	83
IV.3.1. Morphologie des pastilles	83
IV.3.2 Contrôle et quantification des compositions par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde	84
IV.4. Propriétés diélectriques	88
IV.4.1. Etude de l'influence de la variation de la proportion	88

Ti/Zr et Ba/Y sur les propriétés diélectriques du BZT	
IV.4.2. Comportement de Curie Weiss	92
IV.5. Etude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr et Ba/Y sur les propriétés ferroélectriques du BZT	94
IV.6. Etude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Y sur les propriétés piézoélectriques du BZT	98
Références bibliographiques	102
Conclusion et perspectives	106
Annexes	109

Table des illustrations

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Schéma simplifié d'un condensateur plan	4
Figure I.2	Variation de la constante diélectrique et paramètres de maille primitive de BaTiO ₃ avec la température	5
Figure I.3	Apparition schématique de la piézoélectricité	7
Figure I.4	Polarisation d'une céramique piézoélectrique, (a) orientation aléatoire des domaines polaires avant la polarisation, (b) polarisation sous champ électrique (cc), (c) polarisation résiduelle après suppression du champ électrique	7
Figure I.5	Courbes de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour un matériau ferroélectrique (a) PZT et (b) BZT	8
Figure I.6	Diagramme de phase des solutions solides PZT, Pc: paraélectrique cubique, FR : ferroélectrique rhomboédrique (HT : haute température) (BT : basse température), FT : ferroélectrique quadratique	9
Figure I.7	Consommation mondiale des éléments de terre rares dans de nombreux domaines	11
Figure I.8	Dispositifs en céramique PZT intégrés dans des applications industrielles. (a) Résonateur céramique, (b) Transducteur à ultrasons, (c) Récupération de l'énergie humaine	12
Figure I.9	Evaluation des résultats de la recherche sur les piézocéramiques sans plomb au cours des 40 dernières années	13
Figure I.10	Publications internationales sur les propriétés électriques dans matériaux sans plomb de 2000 à 2018	14
Figure I.11	Transitions de phase de BaZr _x Ti _{1-x} O ₃ basés sur la permittivité diélectrique mesurée à 1 KHz (composition vs. Température)	15
Figure I.12	Diagramme de Nyquist ajusté pour (a) BZT, et (b) BLaZT à 380°C. Les données sont ajustées avec le logiciel MT-Lab	17
Figure I.13	Représentation schématique de supercell cristalline pour la céramique BZZT-2Y	18
Figure II.1	Les principales étapes de préparation des céramiques	24
Figure II.2	Mise en forme des pastilles de PZT-xNY pour la calcination.	25
Figure II.3	Schéma de cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration.	26
Figure II.4	Presse hydraulique utilisé lors du pressage.	26
Figure II.5	Schéma de cycle thermique de frittage des céramiques PZT-xNY.	27
Figure II.6	Pastilles avant et après frittage.	28
Figure II.7	Matériel utilisé lors de la synthèse de matériaux BZT.	31
Figure II.8	Schéma de cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration BZT.	31

Figure II.9	Matériel utilisé lors de la synthèse de matériaux BZT avant frittage.	32
Figure II.10	Schéma de cycle thermique de frittage des céramiques BZT.	32
Figure II.11	Polissage et argentage des échantillons élaborés.	33
Figure II.12	Photographie de porte échantillon	34
Figure II.13	Schéma synoptique de la configuration des mesures diélectrique	34
Figure II.14	Photographie de la configuration de mesure diélectrique à haute température	35
Figure II.15	Circuit équivalent : (a) en parallèle et (b) en série	36
Figure II.16	Schéma du montage Sowyer-Tower	37
Figure II.17	Photo du dispositif expérimental pour la polarisation des céramiques	38
Figure II.18	Photo du montage expérimental des mesures de résonance électromécanique	39
Figure II.19	Schéma du circuit équivalent d'un matériau piézoélectrique au voisinage de la résonance	39
Figure II.20	Photographies d'ajustement des courbes expérimentales : module d'impédance électrique complexe et la phase de céramique BZZT-2Y (en bleu et jaune : courbe expérimentale et en rouge et vert : courbe simulée avec le circuit électrique équivalent)	40
Figure II.21	Forme de pic de résonance série $G(f)$ - $B(f)$ et parallèle $R(f)$ - $X(f)$ au voisinage de la résonance	41
Figure II.22	exemple d'un spectre d'impédance en fréquence d'un matériau pérovskite ABO_3	42
Figure II.23	pesée des échantillons sous air et dans l'eau au moyen d'une balance (KERN)	43
Figure II.24	Principe de la diffraction des rayons-X sur un matériau polycristallin	45
Figure II.25	Microscope électronique à balayage Gemini 500. échantillon à analyser	47
Figure II.26	les deux émissions Stokes et anti stokes	48
Figure II.27	Equipement de spectrométrie Raman	49
Figure II.28	Spectre Raman d'un échantillon de Silicium et son ajustement avec une fonction Gauss-Lorentz.	50
Figure III.1	Courbe d'analyse calorimétrique différentielle et de thermogravimétrie du composé PZT-0NY	53
Figure III.2	Agrandissement autour des contributions de Bragg (101) et (111) pour toutes les compositions	54
Figure III.3	Diffractogrammes des céramiques obtenues PZT-xNY ($x=0, 0.03, 0.06$ et 0.1)	54
Figure III.4	Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition PZT-xNY	55
Figure III.5	Micrographes de MEB des céramiques PZT-xNY	57
Figure III.6	Cartographie X des éléments Ti, Zr, Pb, Y, Na, Zn, Al, O, W sur la surface de l'échantillon PZT-10NY. La présence des éléments est indiquée par des points de couleur différente	58

Figure III.7	Spectres d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de PZT-0NY et PZT-10NY	59
Figure III.8	Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques PZT-xNY en fonction de la température à différentes fréquences	61
Figure III.9	Evolution de la tangente de pertes des céramiques PZT-xNY en fonction de la température à différentes fréquences	63
Figure III.10	Evolution de la permittivité diélectrique et la tangente de pertes des céramiques PZT-xNY en fonction de la température à 1KHz	63
Figure III.11	(a) Représentation schématique de l'octaèdre Ti/Zr/YO ₆ en symétrie tétragonale et (b) le réseau cuboctaèdre PbO ₁₂ en représentation de maille élémentaire de céramique dopée PZT (x≤0.06)	64
Figure III.12	Inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique avec le fit Curie-Weiss extrapolant la température T _{CW} caractéristique, et la température de déviation T _d pour la composition x=0,03 ; 0.06 ; 0.10	66
Figure III.13	Affinement linéaire du graphique $\ln(T_m-T) = f(\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m))$ à 1KHz pour les compositions PZT-xNY	68
Figure III.14	Cycle d'hystérésis des céramiques PZT-0NY, PZT-6NY et PZT-10NY à la température ambiante à 3Hz	69
Figure IV.1	Courbes TG-DSC de la poudre non calcinée de mélange. (a) BZTW2, (b) BZZT-4Y	76
Figure IV.2	(a) Diffractogrammes X correspondant aux solutions solides BZTW1, BZTW2 et BZZT-xY à la température ambiante. (b) Elargissement d'une raie de diffraction enregistré à partir de mêmes solutions étudiées	77
Figure IV.3	Diffractogrammes X enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions BZTW1, BZTW2 et BZZT-xY. Les symboles représentés par des carrés rouges illustrent les données observées et le trait plein en noir le modèle calculé. Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions des réflexions de Bragg calculées. Le résidu entre les deux diffractogrammes est représenté en bleu	78
Figure IV.4	Concordance des positions de pics de diffraction pour BZTW2 avec celles des fiches JCPDS de référence	79
Figure IV.5	Diffractogrammes de rayons X avec un zoom sur la réflexion (222) des pastilles frittées à 1300°C	80
Figure IV.6	Comparaison des diffractogrammes des pastilles BZTW2 et BZZT-4Y frittés à 1300 °C avec des fiches JCPDS appropriés à la phase pérovskite et secondaire	80
Figure IV.7	Spectre Raman des échantillons BZZT-4Y, BZZT-2Y, BZTW2 et BZTW1 analysés à température ambiante	82
Figure IV.8	Micrographes de MEB des céramiques BZTW1 et BZTW2	83
Figure IV.9	Micrographes de MEB des céramiques BZZT-2Y et BZZT-4Y	84
Figure IV.10	Cartographies X des éléments Ba, Ti, Zr, W et O obtenues à la surface de la céramique BZTW2.	85
Figure IV.11	Spectres d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie	85

	(EDS) de BZTW1 et BZTW2	
Figure IV.12	Cartographies X des éléments Ba, Ti, Zn, O,Y et Zr obtenues à la surface de la céramique BZZT-4Y	86
Figure IV.13	Spectres d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de BZZT-2Y et BZZT-4Y	86
Figure IV.14	Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y et BZZT-4Y en fonction de la température à 1 KHz, 100 KHz et 200 KHz	88
Figure IV.15	représentation schématique des supercell (1×2×2) (a) BZTW2 et (b) BZZT-4Y illustrant le [TiO ₆], [ZrO ₆] et [BaO ₁₂]	90
Figure IV.16	Evolution de la tangente de pertes des céramiques BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y et BZZT-4Y en fonction de la température à 1 KHz, 100 KHz et 200 KHz	91
Figure IV.17	Inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique avec le fit Curie-Weiss extrapolant la température T _{CW} caractéristique, et la température de déviation T _d pour les compositions BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y et BZZT-4Y	92
Figure IV.18	Comparaison entre courbes d'hystérésis de polarisation totale, de polarisation irréversible et de polarisation réversible des échantillons BZZT-2Y et BZZT-4Y	95
Figure IV.19	Boucles d'hystérésis P-E des céramiques BZTW1, BZTW2 et BZZT-4Y à différents champs électriques appliqués	96
Figure IV.20	Cycles d'hystérésis réalisés à 30 kV/cm pour les échantillons dont le ratio Ti/Zr et Ba/Y a été modifié	97
Figure IV.21	Illustration du mode fondamental radial de vibration	98
Figure IV.22	Comparaison de spectres de résonance impédance Z et ongle de la phase θ , la conductance G et la susceptance B, en fréquence, des céramiques BZZT-2Y et BZZT-4Y à l'ambiante	99

Table des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Paramètres diélectriques et température de transition de céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ préparées par différents procédés de synthèse	15
Tableau I.2	Paramètres électriques et piézoélectriques pour quelques compositions PT, BT dopées aux terres rares	18
Tableau II.1	Facteur de tolérance et électroneutralité pour PZT-xNY	23
Tableau II.2	Facteur de et électroneutralité pour les différentes compositions	27
Tableau II.3	Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés	29
Tableau III.1	Paramètres de maille des céramiques PZT-xNY ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1$)	56
Tableau III.2	Les compositions initiales et analysées en pourcentage atomiques des éléments présents dans PZT-xNY	60
Tableau III.3	Paramètres critiques (constante de Curie Weiss C, température de Curie Weiss T_{CW} , température de déviation T_d , permittivité relative et température au maximum $\epsilon_m T_m$ et le degré d'écart ΔT_m) à 1 KHz et 1MHz déterminés par ajustement des données expérimentales	67
Tableau IV.1	Données cristallographiques et densités des différentes compositions	81
Tableau IV.2	Taille moyenne des cristallites des compositions BZZT-4Y, BZZT-2Y, BZTW2 et BZTW1	84
Tableau IV.3	Evolution des taux d'occupations atomiques des sites A et B de la structure pérovskite pour différentes compositions : les calculs sont faits à partir des analyses EDS réalisées sur les surfaces des céramiques élaborées	87
Tableau IV.4	Résumé de quelques paramètres extraits de l'ajustement par Curie Weiss à 1KHz	93
Tableau IV.5	Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZTW1)	93
Tableau IV.6	Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZTW2)	94
Tableau IV.7	Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZZT-2Y)	94
Tableau IV.8	Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZZT-4Y)	94
Tableau IV.9	Polarisation rémanente (P_r) et champ électrique coercitif (E_c) des céramiques à température ambiante	97
Tableau IV.10	Résultats de mesure des propriétés piézoélectriques pour BZZT-2Y et BZZT-4Y	100

INTRODUCTION ET CONTEXTE

Les matériaux qui possèdent une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique sont incorporés dans beaucoup d'équipements électriques et électroniques tels que les transducteurs ultrasonores pour l'imagerie médicale ou des contrôles non destructifs, le sonar et les capteurs de pression. Parmi eux, se trouvent les pérovskites complexes ferroélectriques à base de plomb tels que PCNBZT, PZTW–PZTC, PBLYZST–PLZST [1-3]. Ce type de matériaux a suscité un grand intérêt pour les applications dans l'industrie et la technologie en raison de leurs excellentes propriétés physiques, en particulier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques.

Ces dernières années, le dopage des matériaux PZT par les éléments de terre rare a fasciné l'attention des chercheurs puisqu'il semble satisfaire les facteurs les plus pertinents tels que le rayon ionique, la stabilité de la pérovskite, la température de Curie et l'abaissement des pertes diélectriques en raison de leur faible caractéristique de diffusivité [4]. En outre, il a été démontré que l'incorporation de plusieurs éléments de terre rare sur le site A/B tels que l'yttrium, samarium et cérium est capable non seulement de changer la structure cristalline, la microstructure et les propriétés physique, mais peut également induire le comportement de relaxation et la transition de phase diffuse [5-7].

Parallèlement à l'étude théorique et expérimentale approfondie sur les pérovskites complexes, les chercheurs ont également étudié l'effet du dopage des métaux alcalins, Li, Na, K, Rb et Cs dans PZT, afin d'adapter quelques propriétés dans certaines applications [8, 9]. Parmi ces dopants Na et K deviennent plus populaires que les autres en raison de leur efficacité dans la génération d'énergie ultrasonore dans les nettoyeurs à ultrasons.

Individuellement, l'effet du dopage des terres rares et métaux alcalins a été bien étudié, comme mentionné ci-dessus. La plupart de ces études portent sur différentes concentrations des dopants. Malheureusement, des rapports sur les PZT complexes dopé avec des cations à caractère donneur et accepteur simultanément sur le site (A) ont rarement été signalés, et leur effet sur le phénomène semi-conducteur n'a jamais été rapporté. A cet égard, le co-dopage à l'yttrium et sodium pourrait être un moyen de moduler les caractéristiques de ces matériaux massifs.

Cependant, 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. Parmi les systèmes étudiés, on trouve les solutions solides à base de BaTiO₃. De plus, Wei Chai et al. ont observé que ZrO₂ agissait comme un dopant efficace pour les céramiques BT dans le but d'avoir un faible courant de fuite et pertes diélectriques [10], et le matériau BZT montre une constante diélectrique importante en raison de l'effet de pincement (pinching en anglais) qui se produit lorsque trois température de transition de phase de BaTiO₃ (T₁=198 K: rhomboédrique vers orthorhombique ; T₂=273 K: orthorhombique vers tétragonale ; T₃=393 K: tétragonale vers cubique) convergent [11].

INTRODUCTION ET CONTEXTE

Récemment, de nombreux chercheurs ont rapporté que de meilleures propriétés des céramiques ferroélectriques à base de BaZrTiO_3 ont été obtenues par substitution de certains ions de terres rares. Toutefois, l'étude de l'effet des lacunes vacantes sur le site A/B dans les matériaux BZT en présence des ions terre rare n'a pas été exploré. Il a été bien documenté que le dopage par ce type d'ion crée le déséquilibre de charge, pour cette raison, nous pourrions le réguler par création des sites-A vacants dans la composition nominale choisie, et par conséquent cibler un mécanisme de compensation de charge.

Le choix de l'yttrium comme élément dopant se justifie par ses diverses propriétés (environnementale, diélectrique, ferroélectrique, piézoélectrique...etc).

Dans le cadre de notre travail, notre intérêt était l'élaboration et la caractérisation physique de nouvelles céramiques ferroélectriques de structure pérovskite à base de plomb et exempts du plomb, avec des performances remarquable pour des composants électroniques.

Cette thèse s'articule en quatre chapitres:

Le premier chapitre évoque les données de la littérature concernant la ferroélectricité, la piézoélectricité, les pérovskites complexes, le diagramme de phase des composés PZT et BZT. Ce premier chapitre décrit le contexte de thème de la thèse en citant quelques résultats de travaux de recherche antécédents.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des conditions d'élaboration des céramiques de type PZT et BZT, ainsi que les différentes techniques d'analyses indispensables à la caractérisation physique des matériaux élaborés. Nous aborderons ensuite les différents montages électriques pour les mesures diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques.

Le chapitre III sera consacré à l'étude de l'effet de l'addition de Y^{3+} et Na^+ sur la morphologie, la microstructure et les propriétés diélectriques et ferroélectriques de $\text{Pb}_{1-x}(\text{Y}_{1/2}^{3+}, \text{Na}_{1/2}^+)_x[(\text{Zr}_{0.05}, \text{Ti}_{0.95})_{0.97}(\text{Al}_{1/3}, \text{Zn}_{1/2}^{2+}, \text{W}_{1/3}^{6+})_{0.03}]\text{O}_3$ en fonction de la température et de la fréquence. Les principaux résultats seront présentés et discutés. A partir de l'évolution des propriétés diélectriques et sur la base des mesures ferroélectriques réalisées, nous allons pouvoir dégager quelques idées sur le phénomène de conduction dans le matériau envisagé.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude des modifications structurales induites par la substitution de terre rare, ainsi que les propriétés diélectrique, piézoélectrique et ferroélectrique des échantillons de céramique afin de comprendre la relation entre structure, mécanisme de compensation de charge et propriétés.

Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis présente les résultats optimaux des nouveaux matériaux.

Références

- [1] D. Bochenek and P. Niemiec, Appl. Phys A., 2018, **124**, 775–782.
- [2] T. Sreesattabud, B.J. Gibbons and A. Watcharapasorn, Ceram. Int, 2013, **39**, S521–S524.
- [3] L. Zhang, S. Jiang and B. Fan, J. Alloys Compd, 2014, **622**, 162–165.
- [4] S. Pattipaka, M. Peddigari and P. Dobbidi, Mater. Sci. Eng B., 2020, **252**, 114470 (1–11).
- [5] C. Li, M. Liu, Y. Zeng and D. Yu, Sens. Actuators A, 1997, **58**, 245–247.
- [6] B. Gao, Z. Yao, D. Lai, Q. Guo, W. Pan, H. Hao, M. Cao and H. Liu, J. Alloys Compd, 2020, **836**, 155474 (1–7).
- [7] G. Peng, D. Zheng, C. Cheng, J. Zhang and H. Zhang, J. Alloys Compd., 2017, **693**, 1250–1256.
- [8] T. Kamakshi, P.S.V. Subba Rao and T. Prasada Rao, Mater. Today., 2015, **2**, 2896–2901.
- [9] A. Limpichaipanit and A. Ngamjarurojana, Ceram. Int., 2016, **16**, 1–28.
- [10] M. Jahidul Haque, M. Sharmin Mostari, S. Rahman Ankur and M. Shamimur Rahman, Result. Mater., 2021, **10**, 100176 (1–12).
- [11] S.K. Rout, Phase formation and dielectric studies of some BaO-ZrO₂-TiO₂ Perovskite Systems, Doctoral thesis, National Institute of Technology, Orissa India, 2006.

CHAPITRE I

Revue de littérature

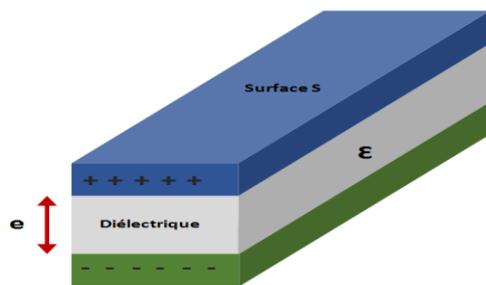
Introduction

Malgré que les caractéristiques diélectriques des matériaux soient déjà connu depuis longtemps, la recherche dans ce domaine n'a cessé de développer et d'innover des applications dans différents secteurs techniques tels que les télécommunications et l'informatique (résonateurs, condensateurs, mémoires), ou dans des applications diverses comme les capteurs et les émetteurs à ultrasons. Outre leurs applications dans le domaine de l'électronique (condensateur haute performance, isolant). Leurs propriétés piézoélectriques ont permit leur utilisations dans la conception de détecteur de choc et d'accélération, de sonar, ou bien de haut-parleur. Enfin, leurs propriétés pyroélectriques a été employé dans la fabrication de détecteur d'incendie ainsi que dans l'imagerie infrarouge. Ce chapitre sera dédié aux propriétés diélectriques de base des céramiques diélectrique, ainsi qu'aux définitions des grandeurs physiques qui caractérisent ces propriétés, ainsi qu'une description sur des travaux antérieurs sur les dérivés de matériaux PZT et BZT

I. Matériaux diélectriques

Un diélectrique est un isolant électrique, qui se polarise sous l'effet d'un champ électrique. Ses charges positives se déplacent selon la direction du champ et ses charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques orientés parallèlement au champ. En général, l'utilisation d'un matériau diélectrique favorise l'augmentation de la capacité d'un condensateur.

La constante diélectrique d'un matériau (ϵ) ou encore la permittivité diélectrique représente l'aptitude de ce matériau à stocker des charges. Plus la constante diélectrique d'un matériau est élevée, plus son pouvoir de stocker les charges est grand. Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur (Fig. I.1) sa capacité devient :



$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{e} \quad \text{Eq.I.1}$$

Figure I.1. Schéma simplifié d'un condensateur plan.

La permittivité diélectrique relative du milieu diélectrique est définie par :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq.I.2}$$

Selon la fréquence du champ électrique appliqué, on distingue différentes types de polarisation : une contribution électronique ($\approx 10^{15}$ Hz), une contribution ionique ($\approx 10^{13}$ Hz), une contribution dipolaire ($\leq 10^8$ Hz) et une contribution interface ($< 10^3$ Hz) [1].

I.1. Constante diélectrique et température de Curie

La plupart des matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase structurale de type displacive d'une phase prototype haute température (souvent centrosymétrique) à une ou plusieurs phases ferroélectriques de symétrie inférieure. Ces transitions de phases sont schématisées sur la figure I.2.

A titre d'exemple, à la température de Curie T_C , BT adopte une structure tétragonale, de moment dipolaire dirigé selon [001] (référence maille prototype cubique) et stable jusqu'à 10°C. En dessous de 10°C apparaît une variété orthorhombique, de moment dipolaire dirigé selon la direction [110]. Enfin, à $\approx -100^\circ\text{C}$ la structure devient rhomboédrique (moment dipolaire dirigé selon [111]) [2].

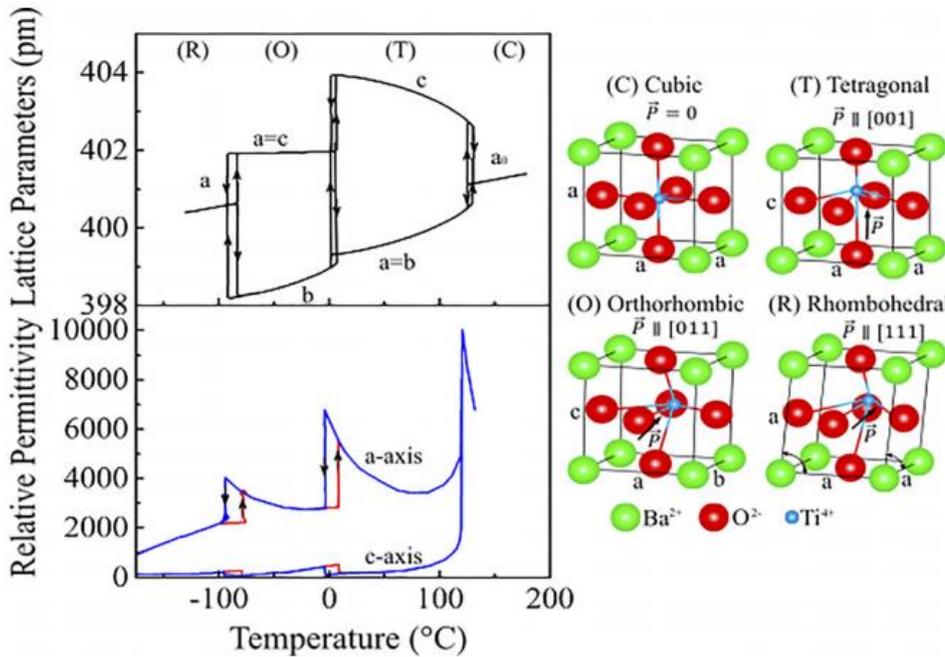


Figure I.2. Variation de la constante diélectrique et paramètres de maille primitive de BaTiO₃ avec la température

Comme la transition entre la structure cubique et tétragonale à T_C implique l'apparition d'une polarisation spontanée, c'est une transition paraélectrique-ferroélectrique. Dans le BT, c'est une transition du premier ordre (un pic étroit). Au dessus de T_C , la constante diélectrique (ϵ_r) ou (ϵ') suit la loi de Curie-Weiss [3] :

$$\epsilon_r = \epsilon' = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq.I.3}$$

Où C est la constante de Curie Weiss et T_0 est inférieure ou égale à la température de transition T_c . En revanche, les transitions de phase à basse température (tétragonale-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique) impliquent une réorientation de la direction de polarisation, et sont appelées transitions inter-ferroélectriques du premier ordre [2].

Chapitre I : Revue de littérature

L'expression complexe de la permittivité est la permittivité diélectrique réelle, ε' , associée à une composante imaginaire, notée ε'' .

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{Eq.I.4}$$

- la partie réelle ε' est la permittivité relative en courant alternatif à une fréquence et une température données.

- la partie imaginaire ε'' est appelée indice de perte (sa valeur est également fixée pour une fréquence et une température déterminées). Dans le cas idéal, ε'' est nulle, le composé ferroélectrique n'a alors pas de pertes diélectriques. En revanche dès l'apparition d'une valeur de permittivité diélectrique complexe, le matériau possède des pertes diélectriques, définies comme angle de pertes $\tan(\delta)$, donnée par la relation :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Eq.I.5}$$

Est également appelé facteur de dissipation diélectrique (sans dimension). En pratique, on confond ε'' et $\tan(\delta)$.

I.2. Classification des matériaux diélectriques

I.2.1 Matériaux paraélectrique

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

I.2.2. Matériaux pyroélectriques

L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actifs qui possèdent un axe polaire (présentent une polarisation spontanée le long de cet axe) dans leurs réponses à un changement de température. Les matériaux pyroélectriques sont polaires, car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire [4]. Ces matériaux sont utiles dans certains détecteurs infrarouges ou la production d'électricité.

I.2.3. Matériaux piézoélectriques

Certains matériaux cristallins se chargent électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct) et, inversement, se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet piézoélectrique inverse). La contrainte extérieure déforme les mailles du réseau cristallin, dissociant ainsi le barycentre des charges positives et négatives ce qui fait apparaître une polarisation électrique.

Chapitre I : Revue de littérature

En effet, seuls les cristaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques. Pour les cristaux centrosymétriques, les barycentres des charges positives et négatives restent confondus quelle que soit la direction de la contrainte (Figure I.3). Il n'est donc pas possible de créer un moment dipolaire au niveau de la maille et donc pas de tension électrique à l'échelle macroscopique. La structure perovskite peut être cubique (centrosymétrique) au dessus de la température de Curie du matériau ou de plus basse symétrie (quadratique par exemple) non centrosymétrique, en dessous de sa température de Curie.

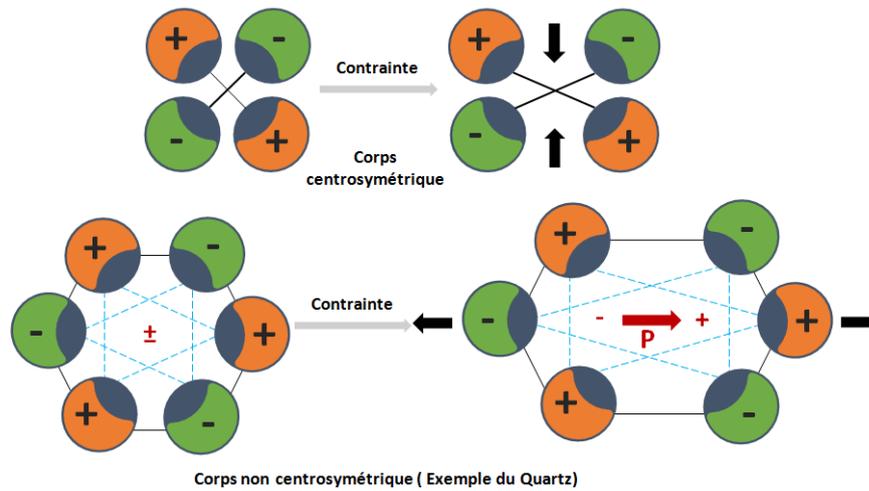


Figure I.3. Apparition schématique de la piézoélectricité

Dans les matériaux piézoélectriques polycristallins, les domaines polaires sont généralement orientés de manière aléatoire après le frittage. En conséquence, une polarisation nette obtenue est nulle dans le matériau. Comme illustré à la figure I.4. (a). cependant, le matériau peut être commuté dans un état polarisé en appliquant un champ électrique à courant continu (CC) élevé, 2 à 3 fois au champ électrique coercitif E_c . Ce processus est appelé polarisation, comme illustré à la figure I.4. (b). lors de la suppression du champ électrique, la plupart des domaines polaire sont presque alignés à proximité du champ électrique appliqué et verrouillé dans une configuration de polarisation résiduelle comme le montre la figure I.4. (c). le matériau piézoélectrique est maintenant polarisé et présente des propriétés piézoélectriques [5].

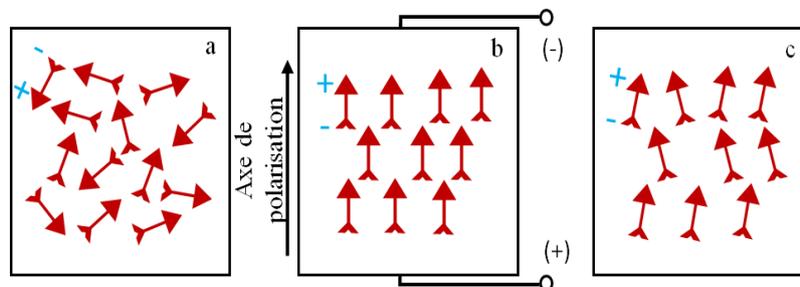


Figure I.4. Polarisation d'une céramique piézoélectrique, (a) orientation aléatoire des domaines polaires avant la polarisation, (b) polarisation sous champ électrique (cc), (c) polarisation résiduelle après suppression du champ électrique.

I.2.4. Matériaux ferroélectriques

Une substance ferroélectrique est définie comme une substance pyroélectrique dans un intervalle de température donnée, c'est-à-dire qu'elle possède une polarisation spontanée et permanente en l'absence de champ électrique extérieur appliqué. La polarisation spontanée est alors définie comme étant la valeur du moment dipolaire par unité de volume. De plus la polarisation d'une telle substance peut être inversée sous l'action d'un champ électrique de sens opposé. L'inversion de polarisation sous champ peut être mise en évidence par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué, ce qui engendre un cycle d'hystérésis, caractéristique des ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques se cristallisent dans différentes structures telle que la structure pérovskite. Une représentation typique de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour deux matériaux pérovskites PZT et BZT est donnée sur la Figure I. 5(a) et I.5(b) [6, 7].

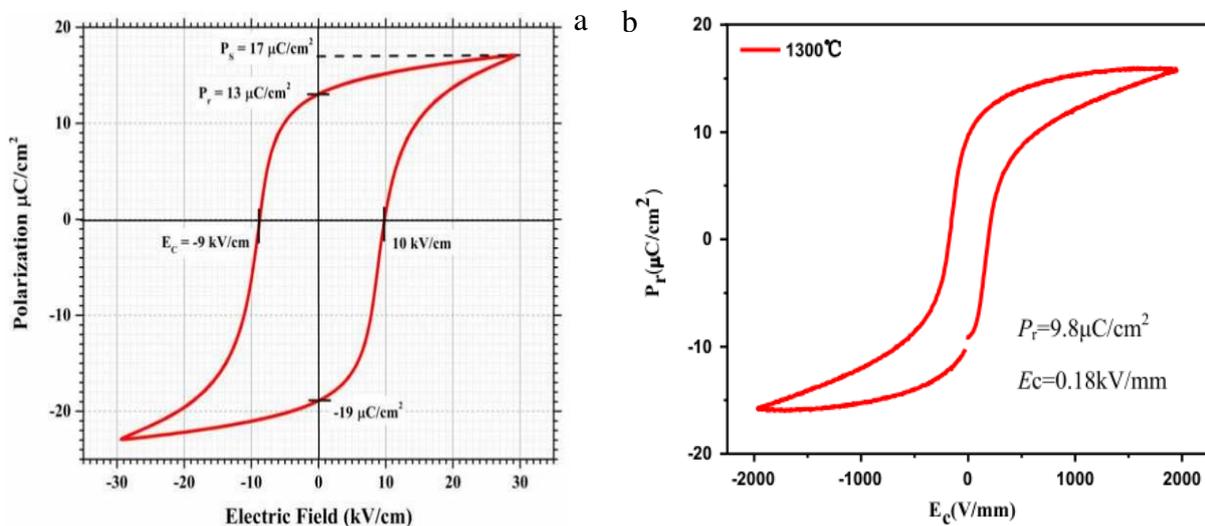


Figure I. 5. Courbes de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour un matériau ferroélectrique (a) PZT et (b) BZT.

I.3. Etude bibliographique

I.3.1. Matériaux pérovskite à base de plomb

Les solutions solides de zircono-titanate de plomb $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence concernant les propriétés piézoélectriques. Ils sont utilisés en tant que capteurs, actionneurs, sonars, MEMS, ... etc. Leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques exceptionnelles ($\epsilon' = 730$, $T_c = 386^\circ\text{C}$, $d_{33} \approx 400\text{--}450 \text{ pC}/\text{N}$ et $k_{33} \approx 0,70$) ont été largement mises à profit depuis les années 50. Cette solution solide homogène, est obtenue à partir du titanate de plomb PbTiO_3 (PT) qui est cubique paraélectrique à haute température et transite à 490°C (transition du 1^{er} ordre) vers une phase quadratique ferroélectrique et du zirconate de plomb PbZrO_3 (PZ) qui est antiferroélectrique à température ambiante (symétrie orthorhombique) et passe à 230°C vers une phase cubique paraélectrique. Dans ce cas, le site A est occupé par Pb et le site B par Zr et Ti.

Chapitre I : Revue de littérature

La structure cristallographique de PZT dépend étroitement de la fraction molaire 'x' de PbTiO_3 et de la température. La figure I.6 montre le diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 proposé par [8, 9].

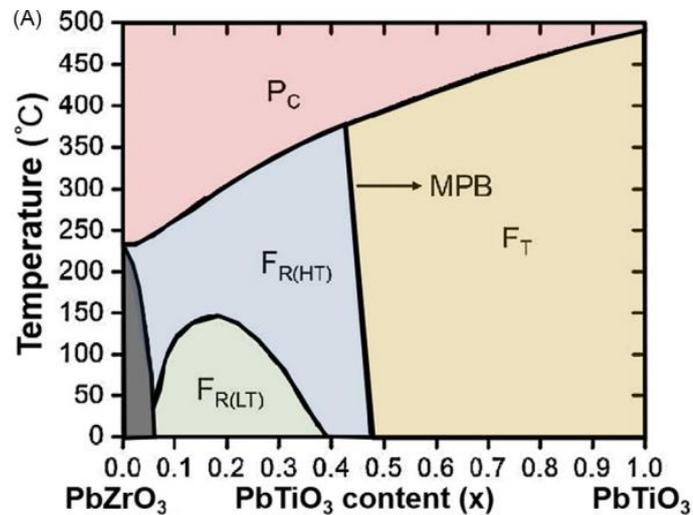


Figure I.6. Diagramme de phase des solutions solides PZT, Pc: paraélectrique cubique, FR : ferroélectrique rhomboédrique (HT : haute température) (BT : basse température), FT : ferroélectrique quadratique

A haute température la pérovskite présente une symétrie cubique paraélectrique quel que soit la composition. En dessous de la température de Curie, les compositions riches en titane adoptent une symétrie quadratique ferroélectrique (groupe spatial $P4mm$) alors que le changement de symétrie des compositions riches en zirconium est plus complexe. On notera que cette région est divisée en deux, basse et haute température de symétrie $R3c$ et $R3m$ respectivement. La frontière de phase morphotrope (FPM) se localise à proximité de $x=0,48$ où les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont maximales [8, 10, 11].

I.3.2 Matériaux pérovskite à base de plomb dopé aux métaux alcalins et terres rares

Les pérovskites complexes à base de plomb sont très présentes dans la littérature, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$...etc.

Le remplacement du cation du site A/B par des ions de valence inférieure (élément accepteur) crée de lacunes d'oxygène pour assurer l'électroneutralité, entraînant une contraction de la maille pérovskite. Ces lacunes d'oxygène diffusent jusqu'aux murs de domaines où elles sont piégées ce qui réduit leur mouvement et rend la polarisation difficile. C'est pourquoi on les appelle aussi des PZT durs. Ces dopants provoquent une augmentation du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif, de la conductivité, une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage.

Chapitre I : Revue de littérature

La substitution du cation du site A/B par des ions de haute valence (élément donneur) crée un excès de charges positives, qui est compensé par des lacunes cationiques comme les lacunes de Pb^{2+} en site A par exemple, ou un changement de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} [12]. Les matériaux obtenus sont dits PZT doux. Ils sont facilement polarisables car les lacunes de Pb n'interdisent pas le déplacement des parois de domaines contrairement aux lacunes d'oxygène. Ces dopants entraînent généralement une augmentation de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage. On observe également une diminution du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif, de la conductivité et du point de Curie.

Des études étendues ont été réalisées sur l'influence de différentes additions en oxydes sur les propriétés de ce type de matériaux, nous allons limiter notre bibliographie à quelques exemples de dopage des PZT par des dopants des cations alcalins (K^+ , Na^+ et Li^+) et dopants des cations terre rares. Voici quelques études rapportés dans la littérature :

- Mahato et al. [13] ont étudié l'influence du dopant Na^+ sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques, le comportement diélectrique de PNZT préparé par la technique de séchage par pulvérisation. Le résultat a montré un caractère typique d'un ferroélectrique classique et une permittivité diélectrique décroissante de 3.65% pour 1.5 at.% de Na dans PNZT par rapport au PZT non dopé. Aussi, l'ajout de la même concentration de Na^+ abaisse le coefficient piézoélectrique d_{33} et le facteur de couplage k_p jusqu'à 157×10^{-12} C/N et 0.35 respectivement.
- Rukmini et al. [14] ont examiné l'effet du codopage de PLLZT, une analyse détaillée affiche plusieurs caractéristiques importantes telles que le changement de température de transition, comportement de diffusion et amélioration des propriétés diélectriques. Ils ont synthétisé des céramiques PLLZT utilisant la technique sol-gel, dopées aux différentes concentrations en Li. Il a été constaté qu'avec l'augmentation de fréquence, la constante diélectrique ϵ' et les pertes $\tan(\delta)$ diminuent en fonction de at.% Li, présentant un comportement caractéristique d'un diélectrique normal. Toutefois, à des fréquences plus élevées, ces paramètres deviennent presque dépendants de la fréquence.

Les éléments de terre rare (RE) contiennent des structures et des niveaux d'énergie riches et présentent d'excellentes propriétés optiques, électriques, magnétiques et nucléaires, qui ont été exploitées dans des matériaux fonctionnels pour améliorer leurs propriétés et élargir leur application [15; 16]. La substitution des ions d'une maille pérovskite par les ions de terre rare peut provoquer la formation de lacunes, de sorte que la distorsion du réseau cristallin peut affecter les propriétés électriques en raison de leur rayon ionique unique et de leur valence chimique différente [17]. Il y a 17 membres dans la famille des éléments de terres rares dont 15 appartiennent à la famille des lanthanides. En outre, l'utilisation des terres rares s'est accrue depuis la fin du XX^e siècle. Depuis les années 1970, leur utilisation est très répandue dans l'industrie, jusqu'à être devenue indispensable dans certains domaines. La Figure I.7 représente leur consommation mondiale en 2015 [18].

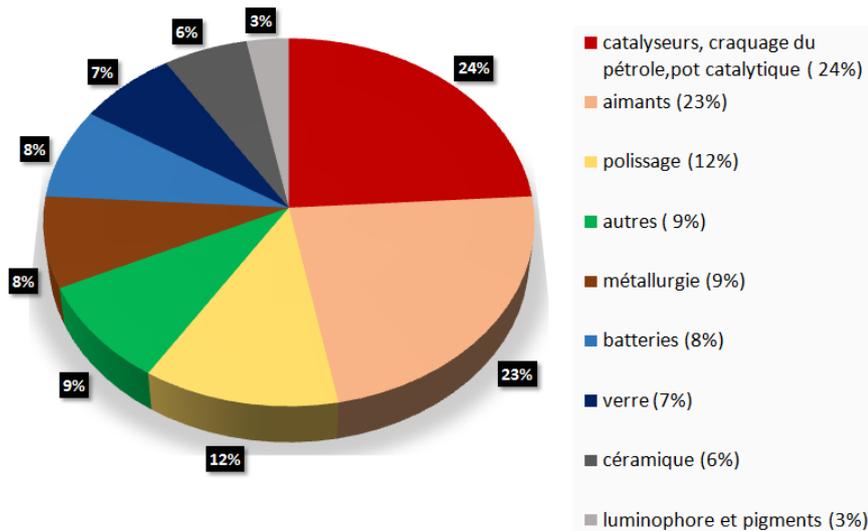


Figure I.7. Consommation mondiale des éléments de terre rares dans de nombreux domaines

La section suivante résume les céramiques piézoélectriques à base de plomb dopées aux terres rares :

- Shannigrahi et al. [19] ont synthétisé PZT (60/40) dopés aux cations suivants (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy et Er) par sol-gel. Parmi elles, celle dopée au La a la plus grande constante diélectrique ϵ' de 3413, P_r de $21.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et d_{33} peut atteindre $569 \text{ pC}/\text{N}$. Néanmoins, la T_c était la plus basse $\sim 156^\circ\text{C}$, et la céramique dopée au Dy a la plus élevée T_c qui est de 368°C .
- Khasanchi et al. [20] ont rapporté qu'une augmentation de ϵ' et P_r jusqu'à 1132 et $26.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour la composition PZT (55/45) dopée à 2 mol.% Eu.
- Pandey et al. [21] ont été intéressés à développer l'effet de Sm sur le PZT (65/35). Après addition de 6 mol.% Sm, la composition possède de bons paramètres physiques tels que ϵ' , d_{33} et k_p qui ont été améliorés et atteints 610, $172 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et 0.42, respectivement.
- Sahoo et al. [22] ont étudié l'effet de la combinaison de La et Nd dans PZT (53/47) élaboré par voie chimique. Le résultat révèle que ϵ' était maximum pour les échantillons avec 0.02 mol de Nd^{3+} et 0.03 mol de La^{3+} . En outre, la taille des grains a diminué avec l'augmentation de la concentration des dopants au-delà de 0.02 mol Nd^{3+} et 0.03 mol de La^{3+} , et la concentration plus élevée a provoqué leur précipitation sur les joints de grain. De ce fait, la taille des grains aussi bien que la taille du domaine diminue, donc empêche l'orientation des parois du domaine, et par conséquent d_{33} diminue. Pour les mesures ferroélectriques, il a été constaté que les échantillons dopés au La ont meilleurs P_r et P_s que leur homologue.
- Necira [23] a examiné deux systèmes PZTMNNS-Gd ; PZTMNNS-Eu. Le résultat obtenu a révélé que, les deux systèmes cristallisent dans la phase MPB, et leur structure est stable à une température de frittage de 1180°C . ainsi, ils ont montré une forte réponse électrique dans une large gamme de température et de fréquences avec un comportement ferroélectrique normal.

Chapitre I : Revue de littérature

- Kahoul et al. [24] ont exposé l'influence de la variation du taux de rapport (Zr/Ti) et la température de frittage sur les propriétés électriques et mécaniques du système ternaire dopé au terre rare PZT-SFN. Il a été mentionné que la température (1180 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, et que la réponse diélectrique, piézoélectrique et mécanique des PZT-SFN près de la MPB est optimale pour les taux de Zirconium $Zr=53\%$ et $Zr = 55\%$.
- Récemment, une autre étude effectuée par Perumal et al. [25] sur PZT avec un rapport (52/48) dopé au Nd, conduit à de bonnes propriétés électriques (149 pC/N) et une faible conductivité ($\sim 10^{-3}S/m$).
- Gue et al. [26] ont conçu un autre système promoteur à base de plomb dopé à Yb et qui possède de performance considérable. La constante piézoélectrique d_{33} , le coefficient de couplage électromécanique k_p et la constante diélectrique ϵ' qui ont atteint 308 pC/N, 0.57, 1210 respectivement.
- Li et al. [27] ont mis en évidence l'influence du dopant donneur Y^{3+} sur les propriétés des céramiques ferroélectriques $(Pb_{0.975}Y_{0.025})(Zr_{0.53}Ti_{0.74})O_3$ synthétisé par sol-gel. Les résultats expérimentaux ont montré une P_r plus élevée, champ coercitif E_c plus petit et température de calcination inférieure à celle du PZT non dopé.

En conclusion, les céramiques PZT dopées aux terres rares présentent de bonnes propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques qui sont appropriés à des applications générales, y compris les capteurs les actionneurs et transducteurs à ultrasons (Figure I.8). C'est donc tout à fait intéressant d'explorer davantage les possibilités de développer les caractéristiques du matériau pérovskite complexe (dopé auparavant en site B) à l'aide d'un dopant supplémentaire sur le site Y. bien qu'un nombre acceptable de travaux a été effectué sur le PYZT, l'effet d'un tel dopage double avec les ions alcalins tels que le Na^+ en présence des ions Y^{3+} en site Pb^{2+} n'a pas retenue l'attention de nombreux chercheurs. Bien que ce dopage puisse avoir besoin d'être accompagné d'un dopant accepteur pour éviter les propriétés semi-conductrices. Cela nous a motivés à entamer ce sujet de recherche. Le présent travail dans sa première partie a été consacré à l'étude de l'effet du co-dopage (Na^+ , Y^{3+}) sur les principales propriétés des matériaux PZT, situé loin de la limite de phase morphotropique, plus précisément situé dans la zone riche en Ti.



Figure I.8. Dispositifs en céramique PZT intégrés dans des applications industrielles. (a) Résonateur céramique, (b) Transducteur à ultrasons, (c) Récupération de l'énergie humaine.

I.3.3. Matériaux pérovskite sans plomb

Le titanate de barium (BT) a été découvert en 1941 pendant la seconde guerre mondiale et a été le premier matériau céramique polycristallin découvert qui présentait la ferroélectricité [28]. En raison des propriétés diélectriques et piézoélectriques modérées et la faible stabilité, les céramiques à base de BT ont été remplacées par les céramiques à base de PZT découvertes plus tard [28, 29].

Néanmoins, des recherches intensives ont été réalisées depuis le début des années 2000 pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT, comme le montre la figure I.9. Une prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux, à savoir limiter la toxicité du plomb et résoudre les problèmes liés à la récupération et au recyclage du matériau en fin de vie, était la force motrice de ces travaux. Ceci a amené les chercheurs à se pencher sur des solutions solides modifiées à base de titanate de barium (BT), de niobate de potassium et de sodium (KNN), de titanate de sodium et de bismuth (BNT) et ferrite de bismuth (BFO), qui sont considérés comme des matériaux substitués possibles des céramiques à base de plomb, le nombre de publications devrait croître encore plus à l'avenir. De nouvelles connaissances sur ce type de matériaux ont engendré de nouveaux domaines de recherche dans les diélectriques à haute température et le stockage d'énergie.

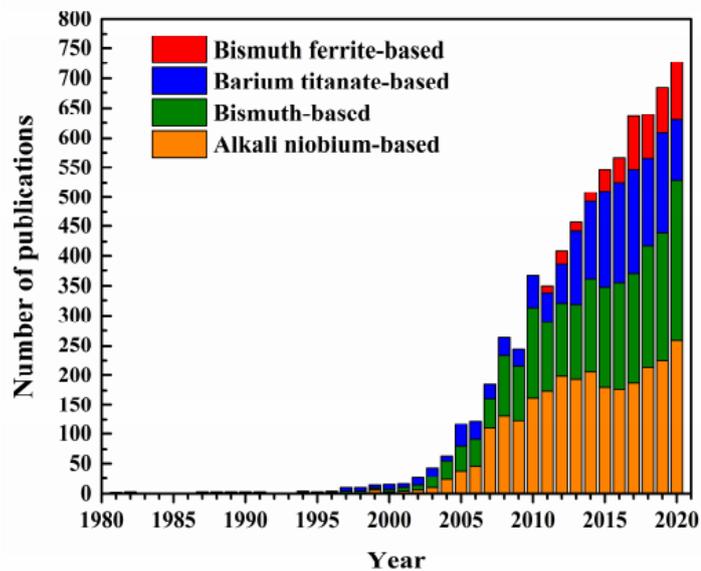


Figure I.9. Evaluation des résultats de la recherche sur les piézocéramiques sans plomb au cours des 40 dernières années [30].

Selon la Figure I.10, le nombre de publications sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques des matériaux alternatifs au PZT de l'année 2000 jusqu'à 2018 est important par rapport aux propriétés pyroélectriques, qui ne représentent que 4.12% du total [31].

Chapitre I : Revue de littérature

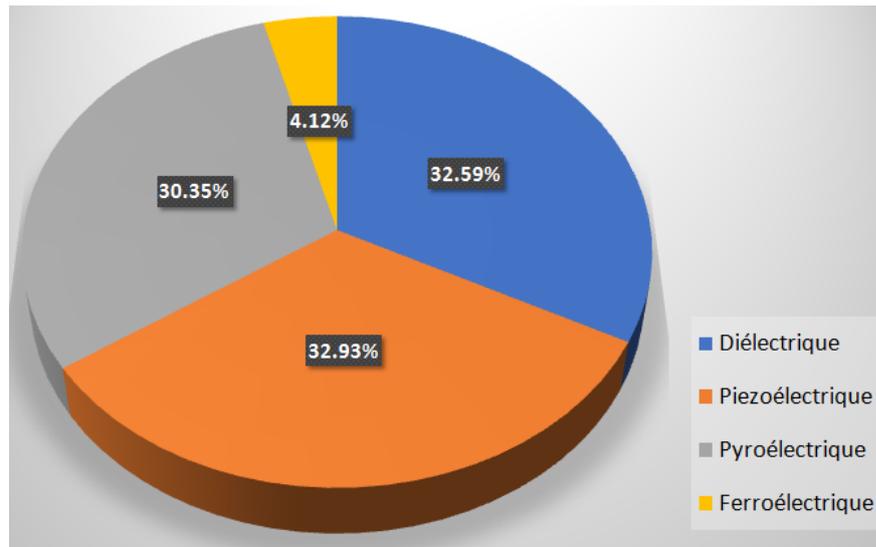


Figure I.10. Publications internationales sur les propriétés électriques dans matériaux sans plomb de 2000 à 2018

Le Titanate de Zirconium et de Baryum $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ présente un grand intérêt en raison de ses performances diélectriques et ferroélectriques. Récemment, cette solution solide a été choisie comme alternative aux matériaux à base de plomb tel que le PZT en raison de la meilleure stabilité chimique du cation Zr^{4+} par rapport au cation Ti^{4+} dans la composition et en raison du contrôle possible de la température de transition T_c ou de la température T_m correspondant à la permittivité diélectrique maximale ϵ'_m [32, 33]. La substitution du titane par le zirconium dans la composition permet en effet de réduire ces deux températures [30]. Les propriétés diélectriques des céramiques BZT sont étroitement liées aux valeurs des taux de zirconium dans la composition $BaZr_xTi_{1-x}O_3$. En effet, le matériau a un comportement ferroélectrique classique pour $0 < x < 0.10$, il présente une transition de phase diffuse pour $0.10 < x < 0.25$ et un comportement relaxeur pour $0.25 \leq x \leq 0.75$ [35]. La figure I.11 montre la transition de phase qui se produit dans ce système tel que rapporté dans d'autres publications [34, 36-38] sur la composition qui se situe entre $BaZrO_3$ et $BaTiO_3$ membres finaux. Les points de données ont été pris sur la base des propriétés diélectriques mesurées à 1 KHz pour $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$). Les données montrent que la phase cubique est dominante à fortes concentrations de Zr ($x > 0.70$). A $x=0.15$, les transitions de phase de tétragonale à cubique T_C et d'orthorhombique vers tétragonale T_{O-T} semblent se converger [39]. Les températures de transition des trois phases deviennent confondues à proximité de la température ambiante pour $x > 0.15$ [40], ce qui donne une permittivité diélectrique plus élevée et des propriétés ferroélectriques intéressantes.

Chapitre I : Revue de littérature

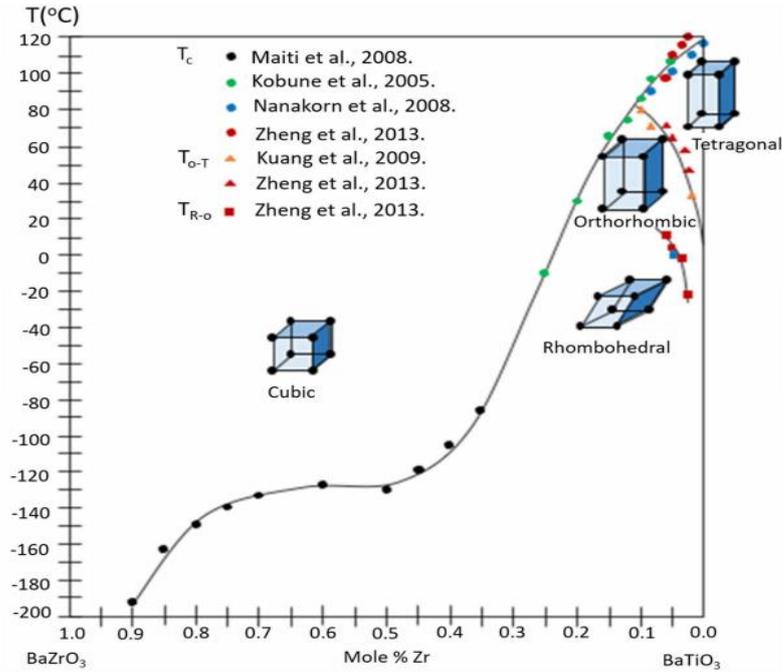


Figure I.11. Transitions de phase de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ basés sur la permittivité diélectrique mesurée à 1 KHz (composition vs. Température)

Le tableau I.1 présente les valeurs à 1 kHz de la permittivité diélectrique ϵ' , de la tangente des pertes diélectriques $\tan\delta$ et de la température de transition (T_c ou T_m) de céramiques $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ préparées par différentes méthodes de synthèse ainsi que leur état électrique à la température ambiante.

Tableau I.1. Paramètres diélectriques et température de transition de céramiques $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ préparées par différents procédés de synthèse

Matériau	Méthode	Etat électrique	T_c ou T_m (°C)	ϵ'	$\tan\delta$
$\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ [41]	sol-gel combustion	classique	106	1250	-
$\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ [42]	voie solide	classique	67	1300	0.025
$\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ [43]	voie solide	classique	50	10586	<0.02
$\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$ [44]	sol-gel	classique	25	7700	~0.01
$\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ [45]	sol-gel	classique	-13	~7000	~0.01
$\text{BaZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$ [46]	sol-gel	relaxeur	-73	2000	-
$\text{BaZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ [47]	voie solide	relaxeur	-103	2000	<0.01

Ces résultats montrent que la température T_m diminue avec l'augmentation du taux de Zr dans la composition. La permittivité diélectrique augmente à température ambiante avec le taux de Zr. Elle atteint son maximum pour $x=0.15$, puis diminue pour des taux de Zr plus élevés.

I.3.4. Matériaux pérovskite sans plomb dopé aux ions terres rares

Les composés pérovskite sont parmi les matériaux inorganiques les plus connus pour le dopage aux terres rares en raison de leur structure cristalline stable. La sélection du dopant approprié joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés électriques du système $BaZr_xTi_{1-x}O_3$. L'ajout de terre rare améliore non seulement les propriétés électriques, mais induit également des propriétés de photoluminescence, ce qui donne à ce type de matériau des possibilités de multifonctionnalité d'application de dispositifs optoélectroniques [48]. Parmi les caractéristiques de dopage avec les terres rares est la suppression de croissance des grains lors du frittage. Il est bien rapporté que jusqu'à un taux de 4 mol.% en dopant terre rare, ce système présente une constante diélectrique modérée et de faibles pertes diélectriques [49]. La solubilité d'ion RE^{3+} dans $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ dépend (a) du rayon ionique du cation, (b) du mécanisme de compensation de charge en cas d'ion dopant hétérovalent et (c) rapport de concentration Ba/Ti [50]. Les rayons ioniques de ces éléments sont compris entre 0.8 et 1.3 Å, qui se situe entre $R_{Ba^{2+}}$ et $R_{Ti^{4+}/Zr^{4+}}$. Les ions avec de petits rayons ioniques sont substitués dans le site A de la pérovskite, tandis que les ions avec de plus grands rayons ioniques entrent dans la structure ABO_3 sur le site B. Les ions ayant un comportement amphotère peuvent occuper les deux sites du réseau cationique [51, 52].

Un résumé des travaux récents qui ont réalisé des matériaux promoteur à base de BT présenté ci-dessous :

- L'effet de l'ajout de (Ln= La, Pr, Nd, Gd) sur le système $(Ba_{1-y}Ln_{2y/3})Zr_{0.09}Ti_{0.91}O_3$ sur la transition de phase et les propriétés diélectriques est analysé par Diez et al. [53]. Une chute importante de T_C se produit et une évolution du degré de diffusivité de la transition de type relaxeur en raison de l'augmentation de la teneur et du rayon ionique de lanthanide. Cela a été justifié par la distorsion du réseau cristallin et fluctuation de composition sur une échelle microscopique, produite par la substitution de Ba^{2+} par Ln^{3+} sur le site A.
- Ismail et al. [54] ont démontré que la valeur de permittivité ϵ' variait de 4000 à 19 000 avec l'augmentation du taux en dopant RE (Ce, La, Sm, Nd, Er) et indiqué que le BT dopé à Er présentait la valeur la plus élevée, soit 19 000, pour seulement 1% de Er^{3+} .
- Bhargavi et al. [55] ont synthétisé BCT-BZT-Dy-xYb par le procédé Pechini et le procédé traditionnel de frittage, respectivement. Le résultat suggère que Yb^{3+} substitue initialement le site A dans la structure ABO_3 puis le site B lorsque la teneur en Yb^{3+} augmente ; cela s'est accompagné de changement de stress interne dus au nombre variables des lacunes d'oxygène, défaut dipolaire, entraînant la diminution subséquente de la ferroélectricité et la piézoélectricité. Les propriétés optimales sont : $d_{33}=345pC/N$ et $Q_m=81$ ont été obtenus à 0.6 mol.%.
- Dans le but de développer des matériaux BZT adéquat aux applications de détecteur infrarouge, Priyanka et al. [56] ont reporté que la limite de solubilité du cation Y^{3+} dans le composé $Ba_{1-3x/2}Y_xZr_{0.025}Ti_{0.975}O_3$ est de 2.5 mol.% et après cela, certains atomes de Y pénètrent dans les sites B et conduisent à la formation d'une phase secondaire. Ainsi, la permittivité relative ϵ' , la polarisation rémanente

Chapitre I : Revue de littérature

P_r , les coefficients piézoélectriques et pyroélectriques d_{33} et p_r sont maximums pour le spécimen dopé à 2 mol.% de Y.

- Bendahhou et al. [57] ont étudié l'impact de substitution de (La^{3+} , Sm^{3+}) dans $BaZr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ sur les propriétés diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe. Le diagramme de Cole-Cole de la partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ en fonction de sa partie réelle Z' , et la partie imaginaire du module diélectrique complexe M'' en fonction de sa partie réelle M' montrent que la réponse électrique des céramiques étudiées est due à la contribution des grains et joints de grains, le modèle électrique qui a été proposé est composé d'une combinaison de deux circuits parallèles (Figure I.12) pour caractériser l'effet des grains et des joints de grains pour BZT dopé au terres rares.

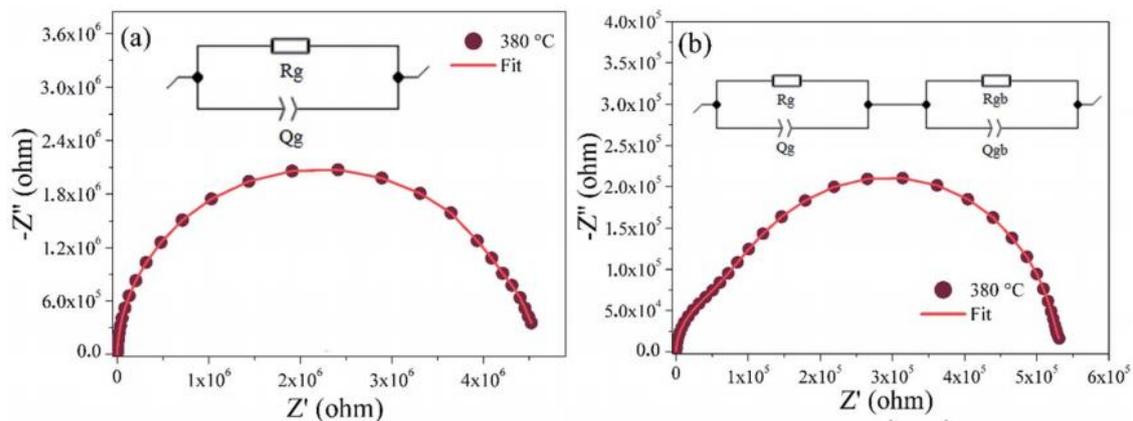


Figure I.12. Diagramme de Nyquist ajusté pour (a) BZT, et (b) BLaZT à 380°C. Les données sont ajustées avec le logiciel MT-Lab

En conclusion, le présent travail se concentre dans sa deuxième partie sur la substitution de terre rare Y^{3+} sur le site A de deux pérovskites différentes, synthétisé par la méthode céramique conventionnelle. Dans ce contexte, le choix des compositions a été sélectionné en se référant sur la matrice $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ en raison de ses perspectives prometteuses [58, 59]. Le choix de cation terre rare trivalent se justifie par sa configuration électronique particulière qui peut probablement conduire à un comportement spécifique. Sa substitution cause un déséquilibre de charge, qui serait ensuite compensé par un mécanisme approprié et qui favorise l'amélioration des propriétés de matériau étudié, parmi eux le stockage d'énergie. A l'aide du logiciel Vesta [60] nous avons réalisé un exemple de notre structure (supercell $2 \times 2 \times 2$) du composé BZZT-2Y.

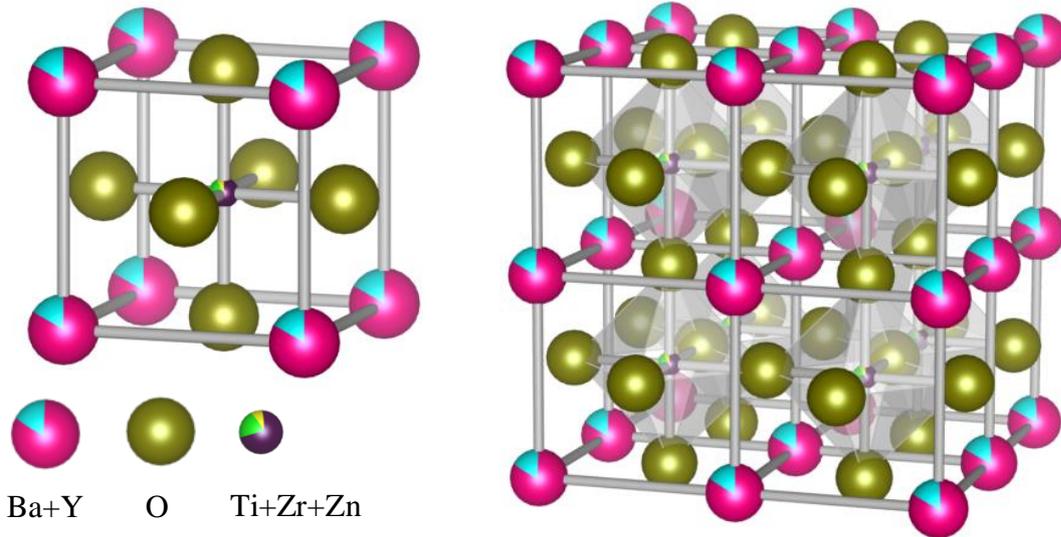


Figure I.13. Représentation schématique de supercell cristalline pour la céramique BZZT-2Y

Le tableau I.2 résume les propriétés physiques de certaines matériaux céramiques à base et sans plomb dopés aux terres rares.

Tableau I.2. Paramètres électriques et piézoélectriques pour quelques compositions PT, BT dopées aux terres rares

composition	$\epsilon'(RT)$	T_C (°C)	k_p	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Ref
$\text{Pb}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$	610	274	0.42	172	35.8	5.7	[21]
$(\text{Pb}_{0.95}\text{Er}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$	800	410	-	-	8.7	8	[61]
$\text{Dy}^{3+}:\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	650	275	-	125	-	-	[62]
$\text{La}^{3+}:\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	780	300	-	112	-	-	[62]
0.025Eu : PMN-0.28PT	122000	83	0.78	1420	22.1	3.5	[63]
La :0.25PZN-0.75PZT	3900	204	0.60	570	35.2	11.6	[64]
0.04Ce :PNN-PZT	5300	151	0.62	700	18.3	4.9	[65]
Sm/Li :0.3PZN-0.7PZT	2525	394	0.65	483	30	9.5	[66]
Sm :PNN-PZT	5020	128	0.55	605	-	-	[67]
La :BS-PT	3500	467	0.40	361	24.3	1.9	[68]
Y :BS-PT	-	490	0.28	147	-	-	[69]
$\text{Li}_{0.03}\text{Y}_{0.03}\text{-BCZT}$	4724	76	0.58	526	9.7	2.1	[70]
$\text{Y}_{0.02}\text{-BCZT}$	2400	82	0.30	204	6.8	4.2	[71]
$\text{La}_{0.017}\text{-BZST}$	4200	57	-	-	6.0	2.5	[72]
$\text{Ho}_{0.01}\text{-BCST}$	1800	70	0.25	220	8.2	2.7	[73]
$\text{Gd}_{0.04}\text{-Ba}_{0.94}\text{TiO}_3$	1400	94	-	-	10.0	7.2	[74]
$\text{Dy}_{0.04}\text{-Ba}_{0.94}\text{TiO}_3$	1500	130	-	-	8.0	6.5	[74]
Ce :BNT-6BT	851	280	0.23	127	-	-	[75]
Sm :BNT-6BT	1200	277	0.30	202	38	2.5	[76]
Nd :BNT-6BT	1400	280	0.31	175	40	3.9	[77]
Dy :BNT-6BT	1100	275	0.37	190	-	-	[78]

Chapitre I : Revue de littérature

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé ce qu'était la diélectricité, ferroélectricité, la pyroélectricité et la piézoélectricité. Après ce rappel, nous avons montré que les PZT étaient les matériaux actuellement les plus utilisés pour celles-ci. Les PZT contenant du plomb, nous avons expliqué la nécessité de les remplacer par des matériaux piézoélectriques sans plomb et justifié le choix du candidat potentiel BaZrTiO₃ pour le présent travail de thèse. Enfin, nous avons cités quelques travaux antérieurs effectués pour améliorer les propriétés physiques des céramiques et explicité les raisons du choix des dopants de la famille de terres rares dans cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] F. Z. Fadil, Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT Matériaux PT : Mg et LN : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine France, 2012.
- [2] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, and J. Röde, *Appl. Phys. Rev.*, 2017, **4**, 041305–041358.
- [3] M. E. Lines and A. M. Glass, *Fabrication, properties, and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford University Press, 1977.
- [4] M. Saidi, Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piezoélectriques de la composition $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou Algérie, 2017.
- [5] I. C. K. Tan, *Synthesis, structure and properties of lead-free piezoelectric ceramics*, Doctoral Thesis, University of Nanyang Singapore, 2013.
- [6] N. Kumari, S. Monga, M. Arif, N. Sharma, A. Singh, V. Gupta, P. Vilarinho and R. Katiyar, *Ceram. Int.*, 2018, **18**, 33235–33243.
- [7] Y. Zhang, H. sun and W. chen, *Ceram. Int.*, 2018, **41**, 8520–8532.
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press: London, 1971.
- [9] B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones and L. Cross, *Phys. Rev B.*, 2000, **63**, 014103–014112.
- [10] N. Setter, *Piezoelectric Materials and Devices*. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, 2005.
- [11] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2003.
- [12] A. Hizebry, *Propagation de fissures dans les céramiques piezoélectriques de type PZT*, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon France, 2007.
- [13] D.K. Mahato, R.K. Chaudhary, S.C. Srivastava, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**, 1613–1615.
- [14] H. Rukmini, R. Choudhary and V. Rao, *Mater. Lett.*, 1998, **37**, 268–275.
- [15] N. Singh, R. Shyam, N.K. Upadhyya and A. Dhar, *Mater. Sci. Eng.*, 2015, **73**, 012042 (1–5).
- [16] F. Steudel, S. Loos, B. Ahrens and S. Schweizer, *J. Lumin.*, 2015, **170**, 157–162.
- [17] D. Singh, J Ghita, M Fornari and S.V. Halilov, *Ferroelectrics.*, 2011, **338**, 73–79.
- [18] B. Zhou, Z. Li and C. Chen, *Minerals.*, 2017, **7**, 203 (1–14).
- [19] R.S. Shannigrahi, F. H. Tay, K. Yao and R. P. Choudhary, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 163–170.
- [20] R. Khazanchi, A. Sharma and J. Sand Goel, *J. Electroceram.*, 2005, **14**, 113–118.
- [21] S. K. Pandey, O. P. Thakur, D. K. Bhattacharya, C. Prakash and R. Chatterjee, *J. Alloys Compd.*, 2009, **468**, 356–359.
- [22] B. Sahoo and P. Panda, *J. Adv. Ceram.*, 2013, **2**, 37–41.
- [23] Z. Necira, *Etude de Système Quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})1/2\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})1/2\text{O}_3$ Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM)*, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [24] F. Kahoul, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP)*, Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2013.
- [25] R. N. Perumal, S. Sadhasivam and A. Athikesavan, *Ceram. Result Phys.*, 2019, **15**, 102729 (1–7).
- [26] J. Guo, H. Zhou, T. Fan, B. Zhao, X. Shang and T. Zhou, *J. Mater. Res. Tech.*,

- 2020, **9**, 14254–14266.
- [27] C. Li, M. Liu, Y. Zeng and D. Yu, *Sens. Actuators A*, 1997, **58**, 245–247.
- [28] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. Rossetti and J. Röde, *Appl. Phys. Rev.*, 2017, **4**, 041305 (1–53).
- [29] X. Lv, X. Zhang and J. Wu, *J. Mater. Chem A.*, 2020, (1–122).
- [30] S. Kim, H. Nam and I. Calisir, *Materials.*, 2022, **15**, 4388 (1–26).
- [31] H. He, O.X. Lu, E. Hanc, C. Chen, H. Zhang and L. Lu, *J. Mater. Chem C.*, 2020, **8**, 1494–1516.
- [32] X. Tang *et al*, *Solid State Commun.*, 2004, **131**, 163–168.
- [33] A. Jain *et al*, *Ceram. Int.*, 2017, **43**, 1948–1955.
- [34] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn and A. Thanaboonsombut *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 779–782.
- [35] T. Maiti, R. Guo and A.S. Bhalla, *Ferroelectrics.*, 2011, 425, 4–26.
- [36] P. Zheng, K.X. Song, H.B. Qin, L. Zheng and L.M. Zheng, *Curr. Appl. Phys.*, 2013, **13**, 1064–1068.
- [37] T. Maiti, R. Guo and A.S. Bhalla, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 1769–1780.
- [38] M. Kobune, K. Yamakawa and T. Yazawa, *Ferroelectr.*, 2005, **77**, 69–78.
- [39] K. D, Muhsen, R. Osman and M. S, Idris, , *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2020, **32**, 12771–12783.
- [40] Z. Yu *et al*, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 1489–1493.
- [41] M. Aghayan *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 16141–16146.
- [42] A. Jain *et al.*, *Ceram. Int.*, 2017, **43**, 1948–1955.
- [43] S. Mahajan *et al.*, *Bull. Mater. Sci.*, 2011, **34**, 1483–1489.
- [44] X. G. Tang *et al.*, *Solid State Commun.*, 2004, **131**, 163–168.
- [45] X. G. Tang *et al.*, *Acta Mater.*, 2004, **52**, 5177–5183.
- [46] B. Shen *et al.*, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, S9–S13.
- [47] X. P. Jiang *et al.*, *Mater. Sci. Eng., A.*, 2006, 198–201.
- [48] Y. Chen, D. Zhang, Z. Peng, M. Yuan and X. Ji, *Front. Mater.*, 2021, **8**, 679167 (1–12).
- [49] X. Chou, J. Zhai, H. Jiang and X. Yao, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 084106.
- [50] G. N. Bhargavi, A. Khare, T. Badapanda and M. S. Anwar, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2018, **124**, 1–9.
- [51] S.K. Ghosh and S.K. Rout, *Curr. Appl. Phys.*, 2016, **16**, 989–1000.
- [52] V.V. Mitic, Z.S. Nikolic, V. Paunovic, D. Mancic, L. Zivkovic, V.B. Pavlovic and B. Jordovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**, 132–137.
- [53] X. Diez-Betriu, J.E. Garcia, C. Ostos, A.U. Boya, D.A. Ochoa, L. Mestres and R. Perez, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **125**, 493–499.
- [54] F. A. Ismail, R. A. M. Osman and M. S. Idris, *AIP Conf. Proc.*, 2016, **1756**, 090005.
- [55] G. N. Bhargavi, A. Kharea, T. Badapanda, P. K. Ray and N. Brahme, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 1817–1825.
- [56] P. A. Jha and A.K. Jha, *Curr. App. Phy.*, 2013, **13**, 1413–1419.
- [57] A. Bendahhou, K. Chourti, M. Loutou, S. El Barkany and M. Abou Salama, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 10895–10910.
- [58] T. Badapanda, S. Sarangi, B. Behera, P.K. Sahoo, S. Anwar, T.P. Sinha, G.E. Luz Jr, E. Longo and L.S. Cavalcante, *Curr. Appl. Phys.*, 2014, **14**, 708–715.
- [59] S. Mahajan, D. Haridas, S.T. Ali, N.R. Munirathnam, K. Sreenivas, O.P. Thakur and C. Prakash, *Physica B.*, 2014, **451**, 114–119.
- [60] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–

1276.

- [61] J. Caceres and C. Passos, *J. Phys. Chem. Solid.*, 2022, **160**, 110375.
- [62] R. N. Perumal, S. Sadhasivam and V. Athikesavan, *Result. Phys.*, 2019, **15**, 102729.
- [63] Q. Guo, L. Hou, F. Li, F. Xia, P. Wang, H. Hao, H. Sun, H. Liu and S. Zhang, 2019, **102**, 7428–7435.
- [64] N. Wang, Q. Sun, W. Ma, Z. Yong and H. Liu, *J. Electroceram.*, 2012, **28**, 15–19.
- [65] G. Peng, D. Zheng, C. Cheng, J. Zhang and H. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 2017, **693**, 1250–1256.
- [66] G. F. Fan, M. B. Shi, W. Z. Lu, Y. Q. Wang and F. Liang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**, 23–28.
- [67] G. Peng, D. Zheng, S. Hu, H. Zhao and C. Cheng, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2016, **27**, 5509–5516.
- [68] Z. H. Yao, H. X. Liu, Y. Q. Li, Q. Y. Cao and H. Hao, *Ferroelectrics.*, 2010, **409**, 21–26.
- [69] Q. Li, S. Wei, Y. Jiang, P. Ying, C. Qiang and Y. Xi, 2009, 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (China: Xi'an), 1–4.
- [70] C. Wang, C. Shu, D. Zheng and S. Luo, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2021, **33**, 3822–3834.
- [71] S. Mittal, R. Laishram and K.C. Singh, *Ceram. Int.*, 2019, **45**, 1237–1245.
- [72] S. Smail, M. Benyoussef, K. Taibi, N. Bensemme, B. Manoun, M. El Marssi and A. Lahmar, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, **252**, 123462 (1–8).
- [73] Chitra, R. Laishram, A. Vashishtha, M. K. Singh, K. K. Chandra and K. C. Singh, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2019, **30**, 3965–3972.
- [74] F. Han, Y. Bai, L. Qiao and D. Guo, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 1842–1849.
- [75] L. Liu, H. Fan, S. Ke and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, 2008, **458**, 504–508.
- [76] F. Peng, Z. Xu, R. Chu, L. Wei, G. Zang and J. Hao, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2010, **124**, 1065–1070.
- [77] F. Peng, Z. Xu, R. Chu, L. Wei, G. Zang and J. Hao, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2010, **167**, 161–166.
- [78] L. Jiang, Z. Wang, Y. Chen, P. Chen, L. Luo and H. Chen, *Mater. Lett.*, 2018, **210**, 158–160.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

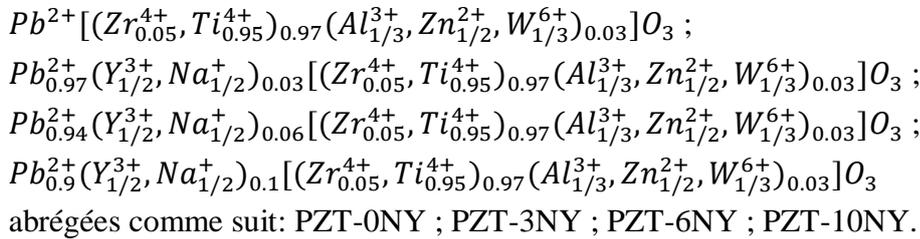
Introduction

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus sur des échantillons massifs. Dans ce chapitre consacré aux techniques expérimentales, nous nous proposons de décrire les différentes étapes qui interviennent entre la préparation et la caractérisation des échantillons céramiques. Puis nous expliquerons le principe à la base de chaque technique.

II. Synthèse des céramiques PZT

II.1. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La synthèse de la série de céramique PZT-xNY a été faite par la méthode céramique (la voie solide), et réalisé au sein de laboratoire pédagogique à l'université de Biskra, définie de façon détaillée ci dessous. Les formules chimiques des échantillons que nous avons choisis pour cette étude sont :



La stabilité de la structure pérovskite, avant et après dopage, a été vérifiée en calculant le facteur de tolérance de Goldschmidt (t), c'est un facteur qui permet d'estimer le degré de distorsion [1]. En général, c'est un excellent point de départ pour déterminer si une combinaison d'ions formera des structures pérovskites stables. Il peut être défini comme suit :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Eq II.1}$$

Où r_O est le rayon ionique de l'oxygène (1,40 Å), r_A et r_B sont les rayons ioniques des atomes de sites A et B. il a été rapporté que la stabilité de la structure pérovskite est prévu dans la limite de $0,88 < t < 1,09$ [2]. Pour $PbTiO_3$, $t = 1,001$; $PbZrO_3$, $t=0,943$ [3].

Parmi les autres critères qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite : la condition d'électronéutralité et de stœchiométrie qui peuvent être exprimé comme suit :

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad \text{Eq II.2}$$

Avec :

X_{A_i} : La fraction de moles au cation A_i .

X_{B_j} : La fraction de moles au cation B_j .

n_{A_i} et n_B : nombre de valence de cation A_i et B_j .

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1 ; \quad 0 < X_{A_i} < 1 \quad \text{Eq II.3}$$

Chapitre II : Techniques expérimentales
d'élaboration et de caractérisation

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1 ; \quad 0 < X_{B_j} < 1 \quad \text{Eq II.4}$$

Les valeurs des facteurs de tolérance calculés sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1. Facteur de tolérance et électroneutralité pour PZT-xNY

Série I	Matrice	t	Charge
		$Pb^{2+}[(Zr_{0.05}^{4+}, Ti_{0.95}^{4+})_{0.97}(Al_{1/3}^{3+}, Zn_{1/2}^{2+}, W_{1/3}^{6+})_{0.03}]O_3$	1.0142
	$Pb_{0.97}^{2+}(Y_{1/2}^{3+}, Na_{1/2}^{+})_{0.03}[(Zr_{0.05}^{4+}, Ti_{0.95}^{4+})_{0.97}(Al_{1/3}^{3+}, Zn_{1/2}^{2+}, W_{1/3}^{6+})_{0.03}]O_3$	1.0094	6
	$Pb_{0.94}^{2+}(Y_{1/2}^{3+}, Na_{1/2}^{+})_{0.06}[(Zr_{0.05}^{4+}, Ti_{0.95}^{4+})_{0.97}(Al_{1/3}^{3+}, Zn_{1/2}^{2+}, W_{1/3}^{6+})_{0.03}]O_3$	1.0047	6
	$Pb_{0.9}^{2+}(Y_{1/2}^{3+}, Na_{1/2}^{+})_{0.1}[(Zr_{0.05}^{4+}, Ti_{0.95}^{4+})_{0.97}(Al_{1/3}^{3+}, Zn_{1/2}^{2+}, W_{1/3}^{6+})_{0.03}]O_3$	0.9984	6

Le tableau II.1 regroupe les facteurs de tolérance pour le système PZT-xNY. En général, lorsque t augmente la phase ferroélectrique classique se stabilise [4], les cations Pb^{2+} et Ti^{4+} stabilise cette phase dans le composé $PbTiO_3$. Dans cette étude l'incorporation de Y^{3+} et Na^{+} dans PZT déstabilise la phase ferroélectrique classique et induit un comportement paraélectrique dû à leur diamètres ionique inférieur et à leur polarisation inférieure, ce qui réduit la valeur du facteur de tolérance de t = 1,042 pour x = 0 à t = 0.9984 pour x = 0,10 comme décrit dans le tableau II.1. De plus, cette diminution introduit le désordre dans le système conduisant à la transition de phase diffuse [5]. Ces prédictions préliminaires vont être discutées dans le prochain chapitre.

II.2. Méthode d'élaboration de céramique PZT

Les céramiques PZT ont plus de 50 ans d'histoire et la technologie de leur procédé expérimental de préparation est plutôt bien développée et a été décrite dans de nombreux livres [6-8] et communication scientifique [9, 10]. Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide « dite méthode classique » qui consiste à faire réagir les poudres d'oxydes de départ entre elles [11]. Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en trois étapes: Préparation des poudres, mise en forme et le frittage comme l'indique l'organigramme de la figure II.1.

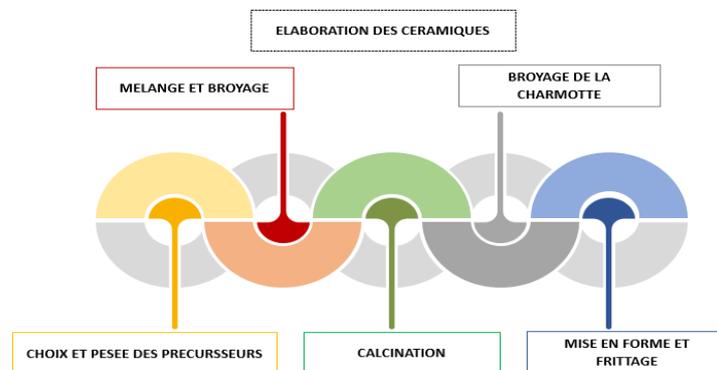


Figure II.1. Etapes de synthèse d'une céramique par voie solide.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

II.2.1. Mélange des poudres

Les poudres d'oxydes et de carbonates sont pesées à 10⁻⁴g près dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée. Pour obtenir un mélange homogène, les poudres sont diluées avec un peu d'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant quelques heures. Ce mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve.

Le mélange est broyé manuellement dans un mortier en porcelaine en milieu sec pendant six heures. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange.

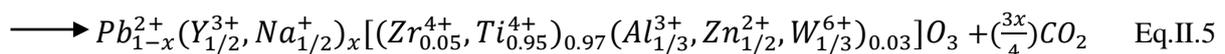
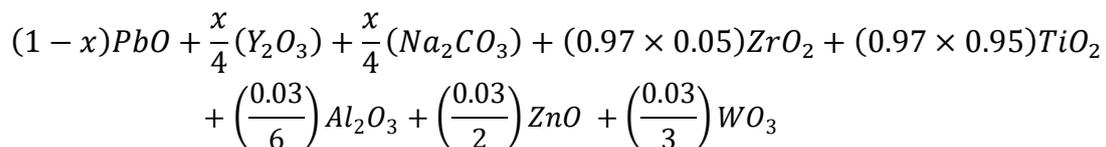
II.2.2. Calcination des produits

Afin de favoriser la réaction, des pastilles de 13 mm de diamètre et une épaisseur d'environ 1 à 2 mm sont préparées en comprimant les mélanges sous une pression d'environ 300 Kg/cm² (Fig II.2).



Figure II.2. Mise en forme des pastilles de PZT-xNY pour la calcination.

Ces pastilles sont placées sur des creusets en alumine, introduites dans un four électrique (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremenau) pour y subir un traitement thermique à 800 °C pendant 2 heures, avec une vitesse de montée de 2°C/min et un refroidissement jusqu'à la température ambiante. L'équation de la réaction est la suivante :



Cette réaction donne lieu à la formation d'une solution solide de composition $Pb_{1-x}^{2+}(Y_{1/2}^{3+}, Na_{1/2}^{+})_x[(Zr_{0.05}^{4+}, Ti_{0.95}^{4+})_{0.97}(Al_{1/3}^{3+}, Zn_{1/2}^{2+}, W_{1/3}^{6+})_{0.03}]O_3$ que nous désignerons par PZT-xNY avec x=0 ; 0.03 ; 0.06 ; 0.1. Le cycle thermique de calcination est proposé dans la figure II.3.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

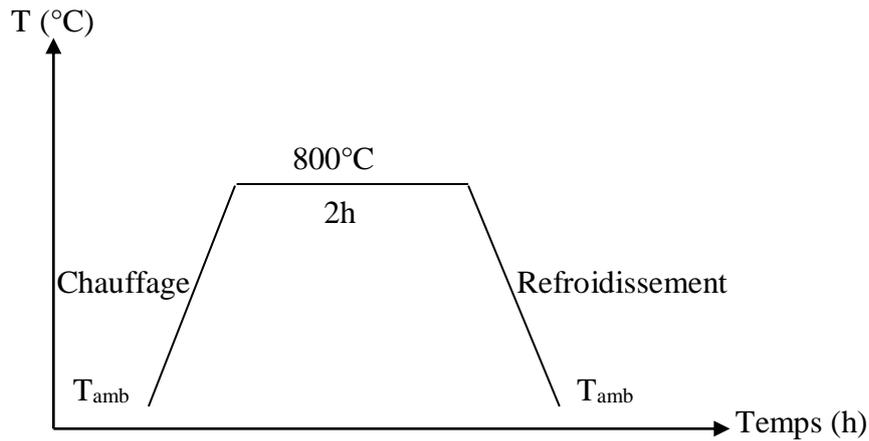


Figure II.3. Schéma de cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration.

Au cours de la calcination il y a un dégagement de CO₂ et vaporisation des liquides présents (eau).

II.2.3. Broyage et mise en forme

Suite au cycle thermique de calcination, la pastille est rebroyée une autre fois dans un mortier pendant 6 heures, cela pour réduire les agglomérats formés lors de la calcination et pour abaissement de la taille moyenne des grains. La poudre obtenue est mise sous forme de pastilles de diamètre 13 mm et 1 mm d'épaisseur par pressage uniaxial à l'aide d'une presse mécanique hydrostatique sous une force appliquée de 4500 kg/cm² (Fig.II.4). Avant le compactage, la poudre a été placée dans un moule en acier avec quelques gouttes d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique de APV environ 5 %, utilisé comme liant afin de faciliter la mise en forme.



Figure II.4. Presse hydraulique utilisé lors du pressage.

II.2.4. Frittage des céramiques

Le frittage est un processus céramique relativement complexe. Il s'agit d'une transformation qui conduit à la diminution de la surface spécifique, donc de l'énergie de surface (surface libre des grains puis surfaces des pores ouverts et fermés) par formation et

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

évolution de joints au cours du traitement thermique effectué à une température inférieure à la température de fusion. Ainsi, l'interface solide – gaz autour des grains est remplacée partiellement par une interface solide-solide. Le frittage correspond donc à un transfert de matière qui se fait via une diffusion des atomes à l'état solide, il a trois effets [12] :

- Réarrangement et collage des particules.
- La densification par élimination des porosités intergranulaires.
- La croissance des grains.

Pendant le frittage, certains paramètres tels que la température et l'atmosphère du milieu dans lequel se déroule le traitement thermique influent sur la taille et la forme des grains ainsi que sur la densité des céramiques. Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température (vitesse de la montée et de la descente en température, durée des paliers pour chaque composition) permettant d'obtenir des céramiques aussi denses que possible.

Les conditions de frittage des céramiques des systèmes étudiés ont été établies après une étude systématique d'optimisation des paramètres de frittage effectué au laboratoire pendant des travaux de thèses à l'université de Biskra [13-17]. Le gros problème qui se pose lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO qui est très volatile [$T \geq 900^\circ\text{C}$]. Alors, pour limiter cet effet et assurer une atmosphère riche en PbO, une poudre d'oxyde mixte de PbO et ZrO_2 (2/3, 1/3) en masse a été rajoutée. En fait, les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittés, le petit creuset est ensuite placé sur un autre creuset contient la poudre d'alumine au sein du quel une quantité de PbZrO_3 a été déposée comme poudre d'enrobage. La poudre d'alumine sert à déplacer le petit creuset facilement. Finalement on couvre notre creuset avec un autre plus grand (Figure II.6) et on place l'ensemble dans le four sous une température de 1180°C selon le cycle thermique de la Figure II.5.

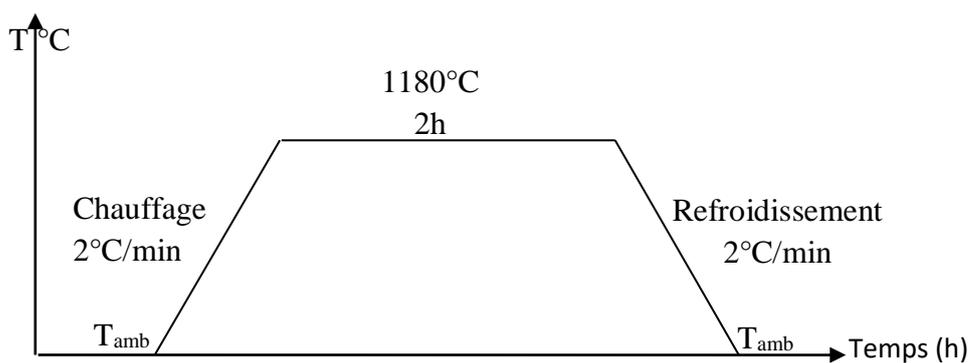


Figure II.5. Schéma de cycle thermique de frittage des céramiques PZT-xNY.

Chapitre II : Techniques expérimentales
d'élaboration et de caractérisation

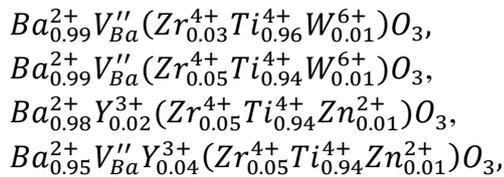


Figure II.6. Pastilles avant et après frittage

II.3. Synthèse des céramiques BZT

Cette partie de travail a été réalisée dans le laboratoire de synthèse par voie solide à l'institut national de physique des matériaux en Roumanie.

La synthèse des céramiques par voie solide comporte des étapes principales à fin d'aboutir à des matériaux denses de composition et de structure bien déterminées, définie de façon détaillée, ci dessous. Les formules chimiques des échantillons que nous avons choisis pour cette étude sont :



abrégée dans le texte comme suit BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y, BZZT-4Y.

II.3.1 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Pour mettre en évidence l'influence simultanée de Y, W, Zn et Zr sur les propriétés structurale de BT et leurs effets sur la stabilisation de la structure pérovskite, nous avons calculé le facteur de tolérance ainsi que la charge pour différentes compositions, en utilisant la formule de Goldschmidt pour une pérovskite ABO_3 et l'équation de la charge électrique cités dans la partie précédente Eq II.1 et Eq II.2.

Tableau II.2. Facteur de et électronéutralité pour les différentes compositions

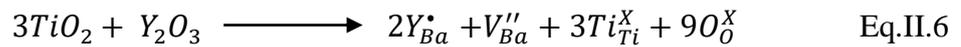
	Echantillons	Facteur de tolérance	Charge
Série II	$Ba_{0.99}^{2+}V_{Ba}''(Zr_{0.03}^{4+}Ti_{0.96}^{4+}W_{0.01}^{6+})O_3$	1.054	6
	$Ba_{0.99}^{2+}V_{Ba}''(Zr_{0.05}^{4+}Ti_{0.94}^{4+}W_{0.01}^{6+})O_3$	1.053	6
	$Ba_{0.98}^{2+}Y_{0.02}^{3+}(Zr_{0.05}^{4+}Ti_{0.94}^{4+}Zn_{0.01}^{2+})O_3$	1.054	6
	$Ba_{0.95}^{2+}V_{Ba}''Y_{0.04}^{3+}(Zr_{0.05}^{4+}Ti_{0.94}^{4+}Zn_{0.01}^{2+})O_3$	1.044	6

A partir de cette analyse, la valeur calculée du facteur de tolérance (t) est proche de 1, supérieure à celle de BZT 0.83 [18] ce qui indique que le matériau appartient à une structure pérovskite stable. nous pouvons constater aussi que la valeur de facteur de tolérance des compositions BZTW2 et BZZT-2Y est proche de celle obtenue pour la composition BZTW1. Notons ici que la règle de stœchiométrie n'a pas été respectée dans BZTW1 et BZZT-4Y, afin de maintenir la charge neutre et compenser les charges positives supplémentaires résultantes des cations W^{6+} et Y^{3+} .

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

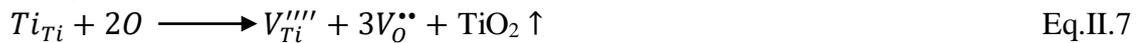
Les cations trivalents RE sont particulièrement intéressants grâce à leur comportement amphotère. Ces substitutions provoquent un déséquilibre de charge dans le système qui peut être compensé soit par lacunes cationiques/ioniques, ou électroniques. Les lacunes ioniques ont un effet négligeable sur la conductivité, et le matériau reste isolant à température ambiante, tandis que les lacunes électronique augmentent la conductivité du matériau [19]. Toutefois, des études plus récentes rapportées dans la littérature proposent des mécanismes de compensation suivant la notation de Kroger-Vink, quand le Y_2O_3 est le dopant :

❖ Si Ba^{2+} est substitué :



Selon l'équation ci-dessus, cela implique que pour chaque deux cation de terre rare (Y^{3+}) dopé en site A, deux cations (Ba^{2+}) sont substitués et le troisième (Ba^{2+}) s'élimine en créant une lacune cationique de baryum avec double charge négative exprimée $V_{Ba}^{\prime\prime}$, à condition que les charges soient portées dans le réseau parfait [20].

De plus, Il est bien connu que les ions Ti^{4+} sont moins stables chimiquement que les ions Zr^{4+} car l'énergie de dissociation de la liaison Ti-O est de 117.6 KJ/mol qui est inférieure à l'énergie de sa formation 473 KJ/mol. Par conséquent, il est raisonnable de supposer que des traces de TiO_2 sont perdues pendant le frittage, en créant des lacunes cationique $V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$ et anionique $V_O^{\bullet\bullet}$ et qui sont présentés dans la réaction suivante [5] :

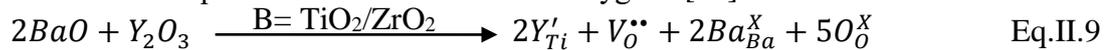


❖ Si Ti^{4+}/Zr^{4+} est substitué :

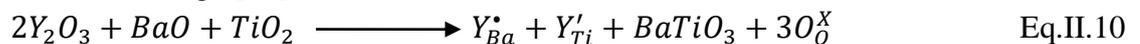
Avec l'augmentation du taux de dopage en (Y^{3+}), les ions ont tendance à occuper le site B en plus de A. le phénomène se produit en deux étapes :



En deuxième étape, les ions tendent à substituer encore le site B et des $V_O^{\bullet\bullet}$ se forment encore plus et la céramique devient un conducteur d'oxygène [21]:



Il est également possible que tous ces mécanismes précédents surviennent simultanément et les deux sites A et B seront occupés. Ce mécanisme ne nécessite aucune compensation de charge [22].

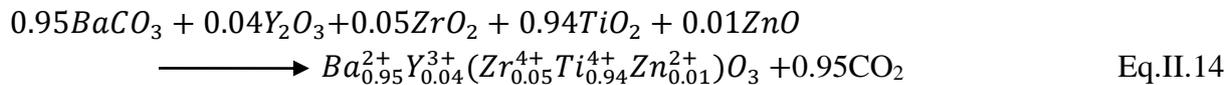
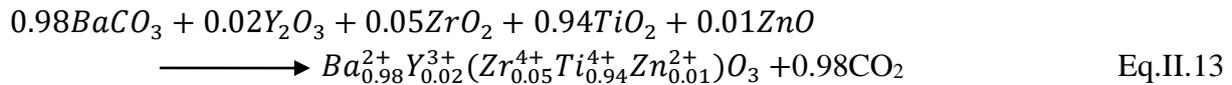
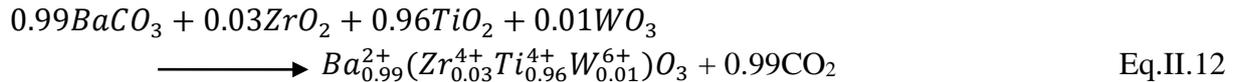
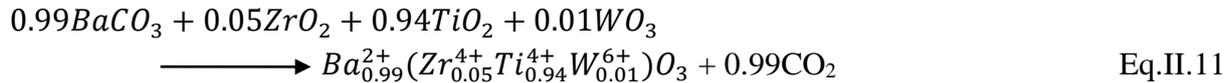


Cependant, certaines conditions telles que la composition, la température et P_{O_2} conduira à la prédominance de l'un d'entre eux. Le mécanisme prédominant détermine généralement les propriétés électriques du matériau dopé. Le site d'incorporation de Y^{3+} dans la matrice $BaZrTiO_3$ et le mécanisme prédominant ont fait l'objet de nombreuses études, mais il reste des interprétations contradictoires vis à vis la littérature. Par conséquent, d'autres investigations sont nécessaires pour mieux comprendre la corrélation entre les propriétés électriques, le diagramme de phase et le mécanisme de compensation.

Chapitre II : Techniques expérimentales
d'élaboration et de caractérisation

II.4. Méthode d'élaboration de céramique BZT

Le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration des matériaux BZT a été déjà détaillé dans la partie précédente de ce chapitre, et est le même pour PZT avec quelques modifications, et cela a pour but de développer des céramiques ayant des microstructures et densités contrôlées afin d'évaluer leur influence sur les propriétés. Il s'agit en particulier de contrôler chaque étape de la mise en forme allant du pressage des pastilles aux choix des températures de frittage. Ces matériaux sont élaborés selon les réactions suivantes :



Les matières premières utilisées sont les poudres de carbonates et les oxydes, l'alcool méthylique comme solvant et le polyvinylique comme liant. Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée. Les propriétés de ces précurseurs sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.3. Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés

Précurseurs	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
BaCO ₃	197.34	99	Riedel-de Haën
TiO ₂	79.87	>99	MERCK
ZrO ₂	123.22	98.5	Riedel-de Haën
ZnO	81.38	99-100.5	MERCK
WO ₃	231.84	99.9	Aldrich
Y ₂ O ₃	225.81	99.9	Fluka

Les mélanges de poudres obtenus sont ensuite broyés dans des jarres en agate en présence d'alcool méthylique dans le broyeur planétaire électrique (attriteur) à billes de zircon (Retsch 400 PM) pendant 2 heures à une vitesse de 150 tour/min. Après l'opération de mélangeage et broyage, la barbotine est séparée des billes via un tamis de maille convenable. Le mélange (poudre + solvant) est ensuite renversé dans des capsules en porcelaine, agité et séché sur une plaque chauffante à une température de 100°C puis dans l'étuve à 120°C pendant 24h afin d'évaporer le reste du solvant. Après séchage et tamisage, la poudre récupérée sera par la suite calcinée dans des creusets en alumine en vue de faire cristalliser le mélange des précurseurs. Les images ci-dessous présentent les différentes étapes de synthèse ainsi que le cycle thermique de la calcination.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation



Figure II.7. Matériel utilisé lors de la synthèse de matériaux BZT avant calcination

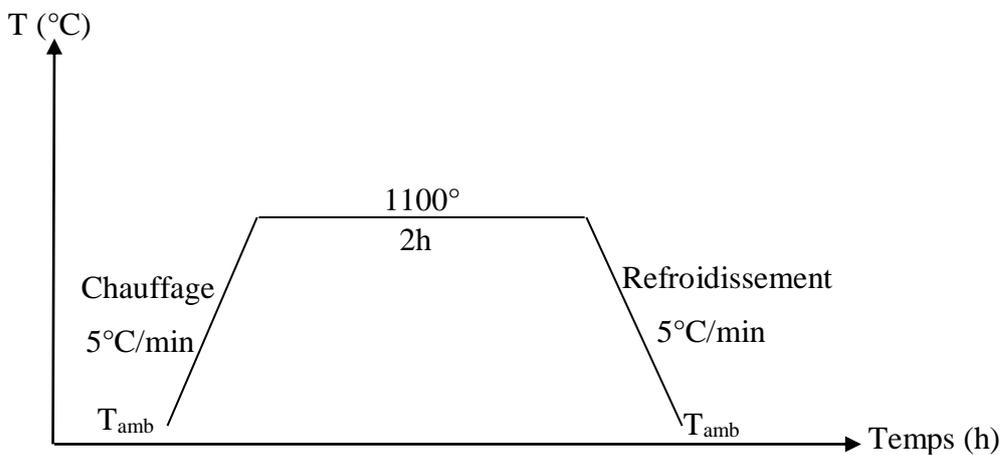


Figure II.8. Schéma de cycle thermique de la réaction chimique d'élaboration BZT

Afin de détruire les agrégats formés à l'issue du chamottage et d'obtenir une poudre la plus fine possible, le produit est rebroyé par attrition dans les mêmes conditions que celles exposées précédemment. Elles sont ensuite mises dans des mortiers en agate avec quelques gouttes d'alcool polyvinylique (APV) 3% utilisé comme liant puis comprimées sous forme de disques minces de 13mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur par pressage uniaxial, à l'aide d'une presse automatique sous une pression de 2MPa pendant 2 minutes. Finalement, les pastilles sont mises dans un creuset d'alumine en présence de BaTiO_3 comme poudre d'enrobage afin d'éviter le collage des pastilles sur la surface du creuset à haute température (Fig II.9).

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation



Figure II.9. Matériel utilisé lors de la synthèse de matériaux BZT avant frittage.

Les pastilles ainsi obtenues sont frittées suivant le cycle thermique de la figure II.10, avec un palier de 1300°C pendant 3 heures. Le frittage est un processus qui consiste à densifier le matériau et accroître la taille des grains par la diminution de la porosité avec l'optimisation de certains paramètres. Le premier palier à 500°C permet l'évaporation de l'APV. Le deuxième celui du frittage qui permet la croissance des grains et la densification de la céramique.

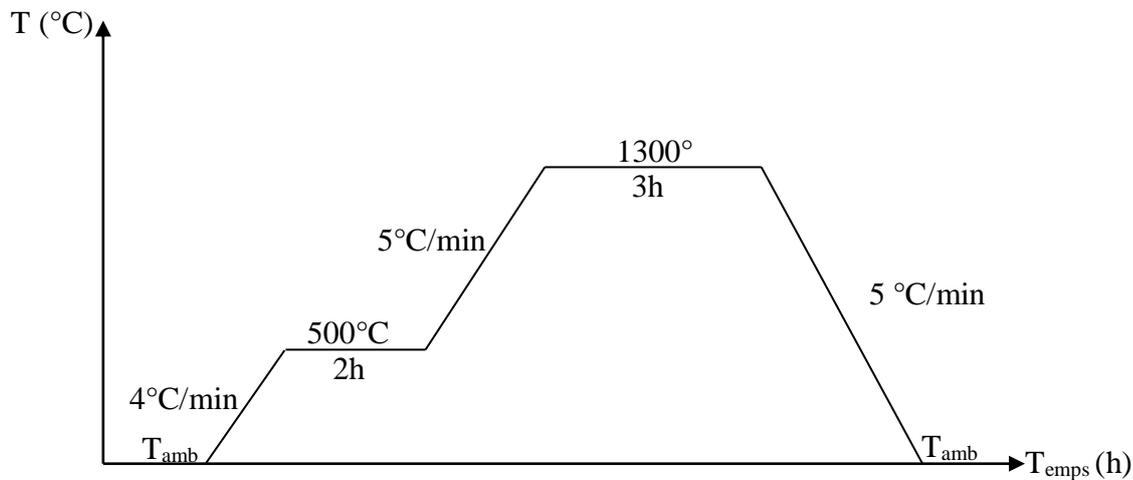


Figure II.10. Schéma de cycle thermique de frittage des céramiques BZT

II.4.1. Electrodeage

Pour réaliser les mesures électriques les pastilles obtenues après frittage des deux séries PZT-xNY et BZT, qui ont une épaisseur de 2 mm et un diamètre de 10 mm environ, ont été traitées mécaniquement sur une machine de polissage (une meule diamantée) jusqu'à avoir environ 1.1 mm d'épaisseur. Pour assurer le contact électrique et former un condensateur plan, deux électrodes en argent ont été déposés à l'aide d'un pinceau sur les deux surfaces de base des pastilles cylindriques (Fig II.11.). Cette pâte a été préparée selon la composition suivante: Ag_2O (96,48 %); Bi_2O_3 (1,5 %) et colophane (2,2 %) [23]. Ensuite, pour favoriser l'adhésion céramique-métal et pour la fusion et l'accrochage de la pâte avec un contrôle de

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

vitesse, afin d'éviter le bullage et avoir des pastilles non poreuses les échantillons métallisés sont recuits à 200 °C pendant 1h.



Figure II.11. Polissage et argentage des échantillons élaborés.

II.5. Caractérisation diélectrique

Dans la connaissance d'un matériau diélectrique, les propriétés électriques principales qu'il est nécessaire de connaître sont:

- Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences, ou en fonction de la fréquence, à température constante.
- Variation de pertes diélectriques, $\tan(\delta)$, en fonction de la température, pour différentes fréquences.

II.5.1. La cellule d'expérimentation et le contrôle de température

Toutes les expérimentations se déroulent dans une cellule où l'échantillon est placé sur une plaque d'environ 4 cm de longueur et 3 cm de largeur. Elle est située au centre d'une enceinte cylindrique métallique de 20 cm de diamètre et 35 cm de hauteur (Fig II.12.). L'enceinte est connectée à une station de vide PFEIFFER DCU qui assure un vide secondaire de quelques 10^{-7} mbar par une pompe à vide turbo-moléculaire (Varian turbo-V 301) reliée à une pompe primaire (Varian SH110). Des capteurs de pression de type Baratron sont connectés à l'enceinte afin de contrôler la pression. Meilleure aspiration offre une meilleure isolation ce qui réduit le temps de refroidissement et les températures.



Figure II.12. Photographie de porte échantillon et système de pompe turbo

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

II.5.2. Le cryogénérateur à hélium

Il est relié à un compresseur externe. Il permet de descendre jusqu'à des températures de l'ordre de 10K grâce à des cycles de compressions et détentes d'hélium. Le cryogénérateur a un diamètre de 12 cm, une longueur de 34.2 cm. Il est constitué de deux étages : le premier permet d'atteindre une température de l'ordre de 70K et le second atteint 20 K. Un élément en cuivre, sur lequel sont installés une résistance chauffante et des capteurs de températures, est connecté au second étage. L'élément est en cuivre pour assurer une très bonne conductivité thermique et est également recouvert d'une couche d'argent pour limiter les interactions chimiques. Le porte-échantillon est lui-même connecté à cet élément en cuivre. Un schéma simplifié du cryogénérateur et de son instrumentation associée est donné sur la figure II.13.

La température est mesurée par trois capteurs: une diode de silicium à l'extrémité du second étage du cryogénérateur, une résistance de platine et un thermocouple Chromel Au/Fe sur l'élément chauffant. Le thermocouple Chromel Au/Fe étant le capteur le plus proche de l'échantillon, sa température est supposée être celle donnée par ce capteur. Les capteurs de températures sont connectés à un contrôleur de température (Lakeshore 330) qui régule la puissance électrique d'alimentation de la résistance chauffante.

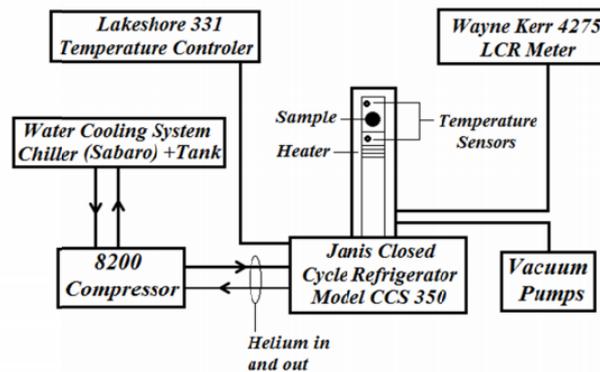


Figure II.13. Schéma synoptique de la configuration des mesures diélectrique

Dans le cadre de nos travaux, La capacité, donc la constante diélectrique (ϵ') et les pertes diélectriques ($\tan\delta$) correspondantes en fonction de la température sous différentes fréquences, du condensateur, ainsi formé et connecté, sont déterminés à l'aide de trois analyseurs d'impédance le premier est du type HP 4284A (100 Hz–1 MHz), le deuxième de type HP 4194A (10 kHz–40 MHz) et le dernier IM3536 HIOKI (4 Hz–8 MHz). La source d'alimentation fournit une tension sinusoïdale de faible amplitude (0,02–1V) et de fréquences modulables (10^3 - 10^6) Hz. Les mesures sont effectuées à pas constant de 1K avec une vitesse de montée fixe de 1K/min de l'ambiante jusqu'à 800 K pour la première série, au niveau de laboratoire des matériaux multifonctionnels et applications à l'université de Sfax en Tunisie. Pour la deuxième série BZT les mesures sont réalisés au sein du laboratoire des mesures électriques à l'institut national de physique des matériaux en Roumanie, depuis 10 K jusqu'à 450 K. L'ensemble est piloté automatiquement par ordinateur à l'aide d'un programme écrit en LabVIEW qui effectue l'aquisition et l'enregistrement des valeurs du module de l'impédance électrique, phase et autres paramètres physiques différents.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

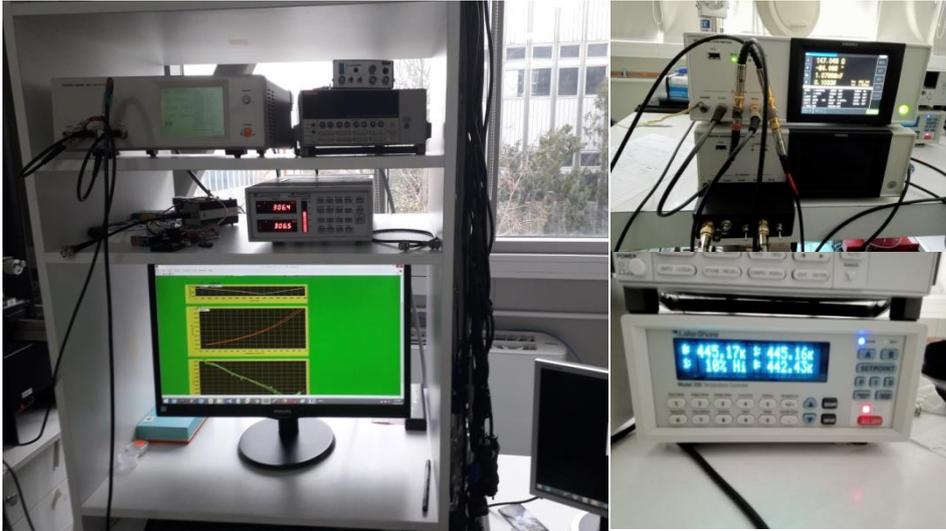


Figure II.14. Photographie de la configuration de mesure diélectrique à haute température

II.5.3. Méthodologie d'extraction de la permittivité relative et des pertes diélectriques

Un matériau diélectrique placé entre deux conducteurs, et soumis à une tension alternative peut être modélisé de manière simplifiée comme une connexion parallèle/série d'un condensateur et une résistance (Fig II.15), due à l'existence de la polarisation contribuant à l'effet capacitif et à la circulation d'un courant de fuite du aux composantes réactive et capacitive. Ce courant de fuite qui est négligeable pour un isolant de bonne qualité, peut pour une dégradation de la qualité de l'isolant devenir important et présenter un danger pour les personnes et les équipements.

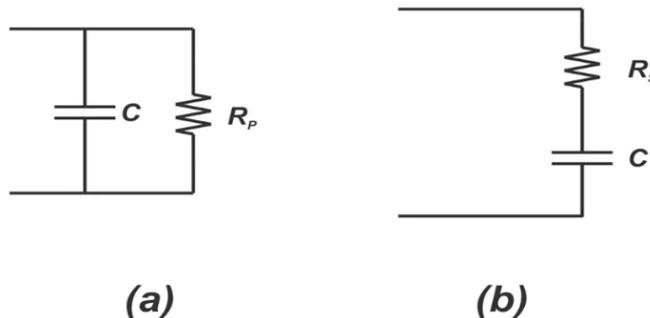


Figure II.15. Circuit équivalent : (a) en parallèle et (b) en série

Rappelons l'expression complexe de la permittivité déjà mentionnée dans le chapitre I :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{Eq.II.15}$$

Les mesures d'impédance/admittance représentent un moyen non destructif de sonder les propriétés d'un matériau diélectrique. Une tension appliquée traverse le dipôle à mesurer et la décomposition du courant résultant en une composante en phase et l'autre en quadrature avec la tension délivrée par l'oscillateur, permet de déterminer les parties réelle et imaginaire de l'impédance (Z) / admittance (Y).

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

$$Re(Z) = \frac{U}{Re(i)} \quad ; \quad Im(Z) = \frac{U}{Im(i)} \quad \text{Eq.II.16}$$

$$Re(Y) = \frac{Re(i)}{U} \quad ; \quad Im(Y) = \frac{Im(i)}{U} \quad \text{Eq.II.17}$$

❖ Permittivité relative (ϵ_r)

La permittivité relative ϵ_r , permet de caractériser un matériau diélectrique. Elle est déduite des calculs de la capacité C_p du circuit parallèle équivalent du diélectrique en se basant sur l'équation 18.

$$\epsilon' = \epsilon_r = \frac{C_p \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad \text{Eq.II.18}$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{R_p C_0 \omega} \quad \text{Eq.II.19}$$

Où C_0 la capacité géométrique de l'élément testé ; S est la surface des électrodes (m^2) ; e est la distance entre les deux électrodes (m) ; ϵ_0 est la permittivité du vide $8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/m) ; C_p capacité du circuit parallèle équivalent du diélectrique (F) ; R_p résistance du circuit parallèle équivalent du diélectrique (Ω) ; ω : pulsation (rad/s) ; $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal électrique utilisé pour la caractérisation.

❖ Pertes diélectriques ($\tan(\delta)$)

Lorsque un matériau subit un champ électrique alternatif sinusoïdal de fréquence f , la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée, causant ainsi un retard lors de la relaxation diélectrique ce qui induit une perte d'énergie. Ces pertes peuvent être par absorption et/ou par diffusion. Selon le diagramme de Fresnel, les pertes diélectrique sont l'angle δ complémentaire du déphasage entre la tension appliquée aux bornes d'un condensateur et le courant qui en résulte (I_c et I_r). Les pertes diélectriques sont exprimées par l'équation II.20.

$$\tan(\delta) = \frac{I_r}{I_c} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Eq.II.20}$$

II.6. Caractérisation ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques ont une polarisation électrique spontanée qui peut être inversé par application d'un champ électrique extérieur. En pratique, les mesures sont effectuées à l'aide d'une interface haute tension en utilisant un système standard de test ferroélectrique (Premier II, Radian technologies, Albuquerque NM, USA) basé sur un montage de type Sawyer-Tower (Fig II.16), les disques de diamètre $\phi = 10\text{mm}$ et d'épaisseur $e = 1\text{mm}$ maintenu par le support et plongé correctement dans un bain d'huile silicone pour éviter la décharge électrique. La fréquence de mesure a été fixée à 3 Hz et Le champ électrique appliqué au matériau entre 6 et 30 kV/cm à température ambiante.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

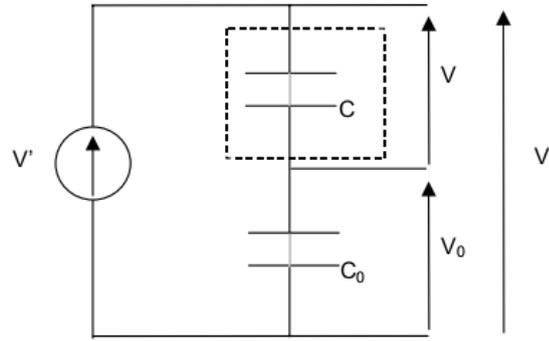


Figure II.16. Schéma du montage Sawyer-Tower

Le principe de ce montage est une céramique de capacité C mise en série avec une capacité bien définie C_0 choisie telle que $C_0 \gg C$ ($C_0 = 10\mu\text{F}$), pour que la tension V_0 soit assez faible pour ne pas affecter celle aux bornes de l'échantillon testé. Le cycle d'hystérésis qui donne l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E correspond en fait à la variation de la tension V_0 en fonction de V' . Nous avons :

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{CV}{S} = \frac{C_0 V_0}{S} \quad \text{Eq.II.21}$$

Avec Q charge électrique sur les armatures de la céramique et S la surface des armatures. De plus, $V' = V_0 + V$ et comme $C_0 \gg C$ alors $V_0 \ll V$ d'où $V' \approx V$. Finalement, $V_0 = f(V')$ équivaut à $P = f(E)$ avec $E = V' / e$ où e est l'épaisseur de la céramique.

II.7. Caractérisation piézoélectriques

II.7.1. Dispositif expérimental de polarisation

Pour mesurer les propriétés piézoélectriques d'une céramique, il est nécessaire d'appliquer une forte tension continue pour orienter les différents dipôles selon une direction proche que possible de celle du champ électrique. Avant polarisation, les pastilles ont été polies puis métallisées pour avoir la condition suivante : le rapport diamètre sur épaisseur doit être inférieur à 10 pour séparer les modes de vibrations épaisseur et radiale. La figure II.17 montre le dispositif expérimental dédié à la polarisation des céramiques. Il est constitué des éléments suivants :

- 1) Un bol qui contient le bain d'huile et le support qui permet de tenir la pastille piézoélectrique. Ce support est formé d'une électrode supérieure et une électrode inférieure qui sont séparées par un cercle isolant. Pour qu'il n'y ait pas de claquage dans l'air, le milieu de polarisation choisi est l'huile. L'ensemble est placé sous une hotte aspirante.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

- 2) Cette huile est chauffée à 120°C par le moyen d'une plaque chauffante, ce qui permet d'optimiser la polarisation de la céramique. Après que le chauffage est coupé, le champ électrique est maintenu, ce qui permet de figer les moments dipolaires. Un thermocouple permet de suivre la montée et la descente en température.
- 3) Un générateur de tension qui fonctionne dans la gamme 0–6 kV. La tension est appliquée par palier de 100 V jusqu'à atteindre la tension désirée 4 kV pendant 1 min, pour ne pas risquer de casser la pastille. Dans ce protocole expérimental, la tension n'est appliquée qu'à partir du moment où la température de l'huile a atteint 120°C. Pour terminer le cycle de polarisation, il faut attendre que l'huile revienne à la température ambiante avant de diminuer la tension électrique progressivement jusqu'à 0 V. le processus dure environ 30 min, quand il est terminé la céramique est récupérée et nettoyée avec de l'éthanol puis laissée pendant 24 h avant de faire les mesures d'impédance électrique. Ce temps de repos minimum de 24 h est nécessaire pour donner à la céramique le temps d'acquérir une polarisation rémanente stable.



Figure II.17. Photo du dispositif expérimental pour la polarisation des céramiques

II.7.2. Dispositif expérimental d'impédancemétrie

Les mesures sont réalisées au moyen d'un analyseur d'impédance 4294A Agilent relié à un ordinateur au moyen d'une interface IEEE, l'échantillon est suspendu par ses fils de mesure courts à un boîtier adapté. La qualité des câbles ainsi que leurs connexions peuvent introduire des erreurs systématiques au niveau de l'analyseur d'impédance. C'est pourquoi des étalons de références (charge de 50 Ω étalon de circuit fermé, 0 Ω étalon de circuit ouvert) sont utilisés pour le calibrer avant de commencer les mesures.

Le principe de l'analyse est d'étudier l'impédance complexe ou l'admittance complexe (inverse de l'impédance) pour des fréquences comprises entre 200 Hz et 400 Hz . Lorsque la fréquence d'excitation approche une fréquence de vibration propre de l'échantillon, des pics sont observés au niveau des parties réelles G (conductance) et imaginaires B (susceptance) de

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

l'admittance. Grâce à des formules mathématiques on peut quantifier la réponse piézoélectrique et donc fournir des résultats.

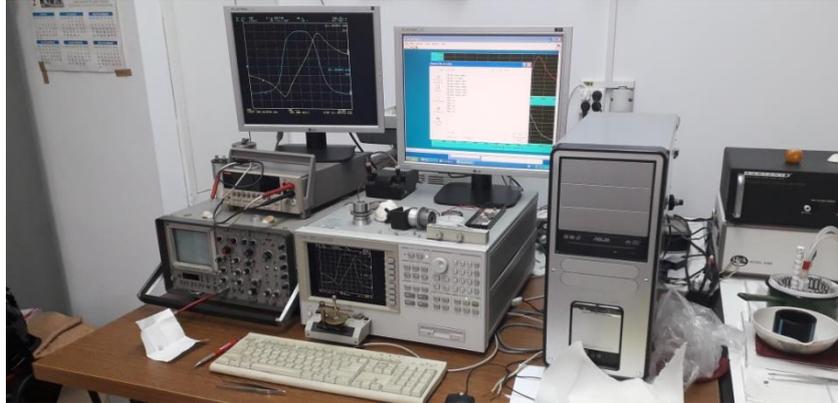


Figure II.18. Photo du montage expérimental des mesures de résonance électromécanique

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés particulièrement aux facteurs piézoélectriques telles que le coefficient de couplage en mode radiale k_p , le facteur de qualité mécanique Q_m , la constante piézoélectrique de charge transversale d_{31} et la constante de tension g_{31} qui sont déterminées par la méthode standard de résonance et d'antirésonance, et donc calculés à partir des équations mentionnées dans le paragraphe **II.7.3**.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.19) [24].

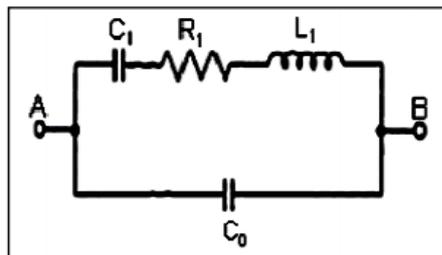


Figure II.19. Schéma du circuit équivalent d'un matériau piézoélectrique au voisinage de la résonance.

II.7.3. Mesure des paramètres électromécaniques

La figure II.20 montre un exemple de mesure et de modélisation du module d'impédance électrique complexe et la phase avec C_0 , R , L , C comme paramètres ajustables autour du mode radiale d'une céramique BZZT-2Y. une méthode numérique avec le logiciel LabView a permis de faire cet ajustement qui se base sur le modèle standard du circuit équivalent (Fig II.19) recommandé par les normes IEEE [25], un affinement de R et L pourra être fait grâce aux données expérimentales de $G(f)$. La valeur de C sera ensuite affinée grâce aux données de $B(f)$.

On observe que le comportement théorique est en très bon accord avec la mesure expérimentale. Toutes les routines de calcul (f_a , f_r , R , L , C , C_0) sont prévues dans le logiciel

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

de traitement et rendent les procédures assez commodes à utiliser. Pour un échantillon de bonne qualité, les mesures et les calculs demandent environ 1/2h.

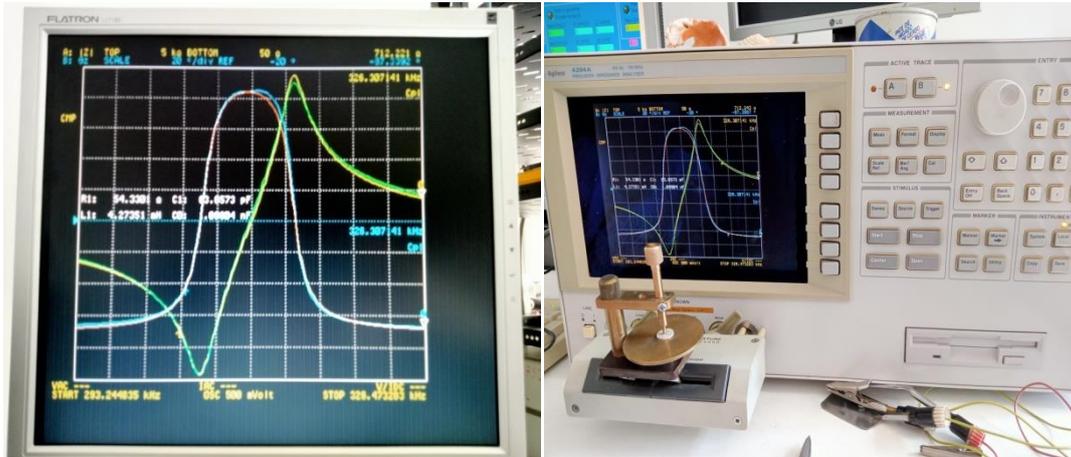


Figure II.20. Photographies d'ajustement des courbes expérimentales : module d'impédance électrique complexe et la phase de céramique BZZT-2Y (en bleu et jaune : courbe expérimentale et en rouge et vert : courbe simulée avec le circuit électrique équivalent)

❖ Le facteur de qualité mécanique Q_m

Le facteur de qualité mécanique Q_m caractérise les pertes mécaniques d'un matériau piézoélectrique. Notre objectif peut être atteint si le spectre de résonance est bien défini (Figure II.21). La fréquence de résonance f_r est déterminée pour le minimum du module d'impédance, et la fréquence d'antirésonance f_a est déterminée pour le maximum du module d'impédance. Plus l'écart entre la fréquence f_a et f_r est important plus Q_m est petit. De manière générale, la susceptance est l'une des méthodes utilisées pour déterminer le facteur de qualité de la structure à l'aide des fréquences f_{Bmax} et f_{Bmin} qui sont définies respectivement pour le maximum et le minimum de la susceptance [26]. A partir de ces fréquences, il est alors possible d'exprimer le facteur de qualité Q_m .

$$Q_m = \frac{\sqrt{f_{Bmax} \cdot f_{Bmin}}}{(f_{Bmax} - f_{Bmin})^2} \quad \text{Eq.II.22}$$

Où par l'exploitation de la courbe de conductance G par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{f_s}{\Delta f} \quad \text{Eq.II.23}$$

Où f_s est la fréquence de résonance qui correspond au maximum de G et Δf la largeur à mi-hauteur du même pic.

Chapitre II : Techniques expérimentales
d'élaboration et de caractérisation

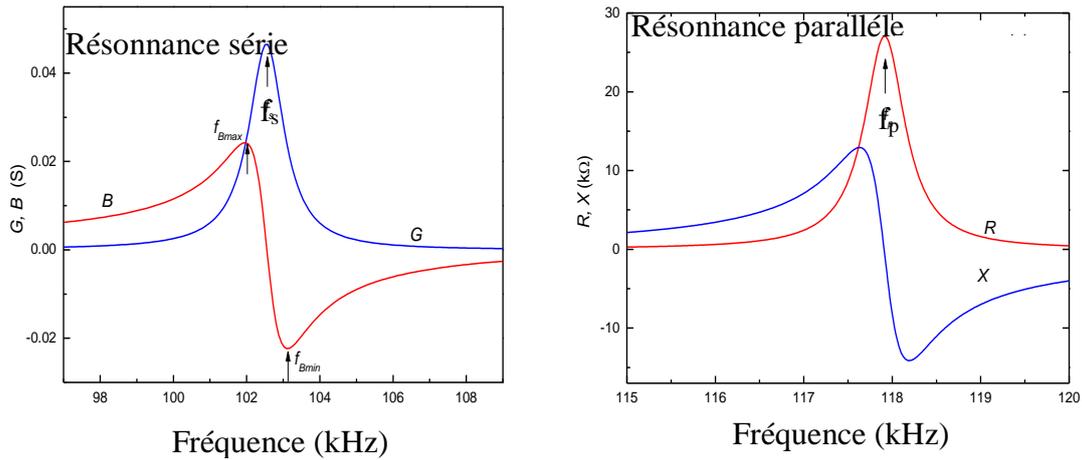


Figure II.21. Forme de pic de résonance série G(f)-B(f) et parallèle R(f)-X(f) au voisinage de la résonance

❖ **Le coefficient de couplage électromécanique k_p**

Pour des applications de types transducteurs, un des paramètres les plus importants pour un matériau piézoélectrique est le coefficient de couplage électromécanique planaire k_p qui traduit son pouvoir de conversion d'une grandeur primaire qui est mécanique en une grandeur secondaire électrique et vice versa.

Les fréquences de résonance pour la branche piézoélectrique série f_s et de résonance parallèle f_p peuvent également s'exprimer en fonction des éléments du circuit équivalent :

$$f_s = f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \text{ et } f_p = f_a = f_s \sqrt{1 + \left(\frac{C}{C_0}\right)} \quad \text{Eq.II.24}$$

Dans les résonateurs parfaits, les trois paires de fréquences coïncident : $f_m = f_r = f_s$ et $f_n = f_a = f_p$, et cela se produit au minimum et au maximum d'impédance respectivement. Quand les pertes sont faibles, f_m et f_n peuvent être utilisées à la place de f_s et f_p . On aura :

$$f_n \approx f_a \text{ et } f_m \approx f_r \quad \text{Eq.II.25}$$

Une fois que les éléments du circuit équivalent et les fréquences caractéristiques du cercle d'admittance sont déterminés avec précision, on calcule le coefficient de couplage plan k_p [24]:

$$k_p = 1 / \sqrt{0.398 * \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.579} \quad \text{Eq.II.26}$$

ou bien la forme suivante :

$$k_p \cong \sqrt{2.51 * \frac{f_a - f_r}{f_a} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)^2} \quad \text{Eq.II.27}$$

Plus l'écart entre la fréquence f_a et f_r est important plus le coefficient de couplage k_p est grand.

Chapitre II : Techniques expérimentales
d'élaboration et de caractérisation

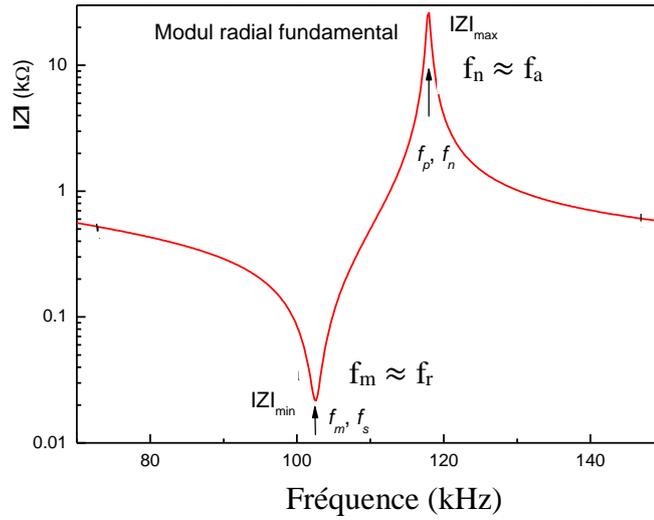


Figure II.22. exemple d'un spectre d'impédance en fréquence d'un matériau pérovskite ABO_3

Les valeurs du coefficient de couplage transverse k_{31} , le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} , coefficient de souplesse élastique s_{11} et la constante de tension g_{31} sont ensuite déduits à l'aide des relations :

$$k_{31} = k_p \sqrt{\frac{1-\sigma^E}{2}} \quad \text{Eq.II.28}$$

Où σ^E est le coefficient de Poisson et égale à 0.31 pour les matériaux de structure pérovskite.

$$\frac{1}{s_{11}^E} = \frac{\pi^2 D^2 f_r^2 (1-\sigma^E)^2 \rho}{\eta_1^2} \quad \text{Eq.II.29}$$

Avec ρ est la densité du matériau et D est le diamètre du disque. η_1 la première racine positive de l'équation : $(1-\sigma^E)J_1(\eta) = \eta J_0(\eta)$. La valeur de η_1 est égale à 2.05. J_1 et J_0 sont respectivement les fonctions de Bessel.

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad \text{Eq.II.30}$$

Où ε_{33}^T est la permittivité diélectrique qui correspond à une valeur mesurée au-dessous de la fréquence de résonance sous contrainte mécanique constante et faible.

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Eq.II.31}$$

Où ε_r Constante diélectrique relative à 25°C.

L'ensemble des résultats concernant ces coefficients, établis pour les matériaux BZZT-2Y sont présentés dans le chapitre IV.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

II.8. Caractérisation structurale des solides

II.8.1. Mesure de densité

Pour calculer la densité relative des céramiques frittées (d_r), nous avons mesuré la densité expérimentale (d_{exp}) par immersion dans l'eau selon le principe de la poussée d'Archimède. Cette méthode consiste à peser successivement les échantillons secs dans l'air (m_{sec}), puis dans l'eau (m_{eau}). la différence entre ces deux masses représente le volume d'eau déplacé et donc le volume de l'échantillon. La densité expérimentale est alors donnée par l'équation II.33.

$$d_{exp} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{eau}} = \frac{m_{sec}}{m_{sec} - m_{eau}} \quad \text{avec} \quad \rho_{eau} \approx 1 \text{ g/cm}^3 \quad \text{Eq.II.33}$$



Figure II.23. pesée des échantillons sous air et dans l'eau au moyen d'une balance (KERN)

La masse volumique théorique ρ_{th} est calculée à partir des diffractogrammes des rayons X selon la relation :

$$\rho_{th} = \frac{M.Z}{N.V} \quad \text{Eq.II.34}$$

Avec avec M: Masse molaire de la céramique (g/mol), Z : Nombre de motifs par maille, N: Nombre d'Avogadro $6.023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$, V: Volume de la maille (cm^3) déterminé à partir des résultats des rayons X.

La compacité (C) ou la densité relative (d_r) des céramiques est calculée comme le rapport entre la masse volumique expérimentale et la masse volumique théorique.

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad \text{Eq.II.35}$$

Un paramètre critique, inversement proportionnel à la densité, qu'on peut en plus par lequel vérifier la densification de nos céramiques est la porosité. Elle peut être exprimée par la formule suivante :

$$\text{Porosité (\%)} = 1 - \left(\frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad \text{Eq.II.36}$$

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

II.8.2. Analyse thermique thermogravimétrique et calorimétrique

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

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est définie comme une technique dans laquelle la différence de flux de chaleur (puissance) entre un échantillon et une référence est mesurée en fonction de la température lorsque l'échantillon et la référence sont soumis à une programmation contrôlée de température. Le flux de chaleur à température donnée T est exprimé en unité de chaleur/unité de temps, et la valeur de ΔH d'une transformation peut être obtenue par l'aire du pic de la courbe $d\Delta H/dt = f(T)$ entre deux températures différentes T_1 et T_2 :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H/dt \, dT \quad \text{Eq.II.37}$$

Cette technique de caractérisation thermique permet d'observer des températures de transition et cristallisation. Au chauffage ou au refroidissement, toute transition de phase, se reproduisant dans le matériau, se traduit par un échange de chaleur qui correspond à une anomalie dans le signal de la DSC.

La décomposition thermique de nos poudres de précurseurs qui conduit à la formation de la phase PZT et BZT a été effectuée simultanément dans le même appareil (Setaram Setsys Evolution) sous air entre 25°C et 1350 °C pour BZT et entre 25°C et 950°C pour PZT avec une vitesse de montée en température de 5°C/min.

II.8.3. Diffraction des RX sur poudre

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est un outil utilisé pour l'analyse et la caractérisation des phases en présence dans les poudres, les céramiques, les monocristaux que les matériaux soient massifs ou sous forme de films minces.

Un réseau cristallin peut être défini comme une distribution périodique d'atomes dans les trois directions de l'espace. Cette répartition tridimensionnelle d'atomes fait apparaître une infinité de plans atomiques appelés plans réticulaires et définis par leurs indices de Miller (hkl). Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident, la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ où est placé un détecteur de rayons X qui permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$. Le résultat est représenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée. θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan réticulaire, n l'ordre du plan et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident. Pour identifier la phase du matériau, son diffractogramme est comparé avec ceux présents dans des bases de données

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

cristallographiques. Ce diffractogramme constitue la fiche d'identité du matériau cristallin synthétisé prenant en compte la position, l'intensité (et la largeur à mi-hauteur) de chacun des pics et l'indexation du plan réticulaire (hkl) correspondant.

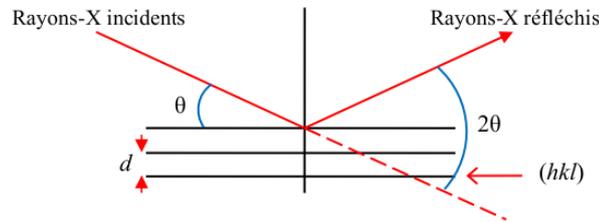


Figure II.24. Principe de la diffraction des rayons-X sur un matériau polycristallin.

Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, la pureté de phase de toutes les poudres après synthèse est vérifiée par la diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre de marque (BRUKER' D8 Discover), utilisant une raie K_{α} ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) du cuivre équipée d'un filtre monochromateur de nickel avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA. C'est un diffractomètre de dernière génération qui possède un détecteur de dispersion d'énergie à 1-D de haute résolution appelé (Lynxeye). l'acquisition est faite à température ambiante, en faisant varier l'angle 2θ de 20° à 80° avec un pas de 0.02° et un temps d'intégration de 5 s par pas.

▪ Détermination de la taille des cristallites

L'élargissement des raies de diffraction lié à la taille des cristallites et s'exprime à partir de la formule de Scherrer [27, 28].

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad ; \quad \beta = \frac{\text{Air du pic}}{\text{hauteur}} \quad \text{Eq.II.38}$$

Où D est la taille des cristallites, k facteur de forme (0.9), λ longueur d'onde des rayons X incidents (1.54178 \AA), β exprime la largeur intégrale (integral breadth) (en rad) au lieu de la largeur à mi hauteur, et θ est l'angle de Bragg.

Les raies de diffraction ont été exploitées à l'aide du logiciel OriginPro. Elle peut être décrite par une fonction analytique de type Lorentzienne. Toutefois, l'élargissement des pics dans XRD contiennent également le composant d'instrument. L'effet de l'instrument a été obtenu à partir des données sur la céramique standard de corindon (Bruker AXS Korundprobe A13-B73). Dans ce cas, la largeur intégrale vraie β a été calculée par la relation empirique suivante [29]:

$$\beta = \beta_{exp} - \beta_{inst} \quad \text{Eq.II.39}$$

relation que nous avons utilisée systématiquement pour soustraire l'effet de l'appareillage.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

▪ Identification des phases

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide des logiciels DIFFRAC.EVA et X'Pert HighScore Plus, qui permettent d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

▪ Affinement de structure par CelRef

En comparant le diagramme de diffraction X, obtenu expérimentalement, au fichier JCPDS, il est possible d'indexer chaque famille de plans cristallins qui diffractent. Pour affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre de poudre, nous avons utilisé le logiciel CELREF qui permet de choisir automatiquement les raies, leur position et les indices de Miller correspondant. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et, éventuellement, le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir manuellement les raies sur lesquelles va effectuer l'affinement.

▪ Affinement de structure par Rietveld

Les données obtenues lors de la diffraction des rayons X sur poudre sont exploitées par la méthode de Rietveld basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction (Eq.II.40) et la fonction de type pseudo-voight (Eq.II.41), et qui est une combinaison d'une fonction Gaussienne G et d'une fonction Lorentzienne L. En partant d'un modèle structural d'un échantillon, un diffractogramme expérimental est simulé. Les différents paramètres de ce modèle sont ensuite affinés pour que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible de celui mesuré. Le logiciel FullProf a été utilisé.

$$M = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad \text{Eq.II.40}$$

où w_i est le poids attribué à l'intensité de chaque réflexion, y_{iobs} est l'intensité observée pour l'angle 2θ et y_{ical} est l'intensité calculée pour l'angle 2θ .

$$\Omega_{ik}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H) \quad \text{Eq.II.41}$$

La qualité de l'affinement par la méthode des moindres carrés est indiquée par plusieurs fonctions résiduelles à l'issue de chaque itération, de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus utilisés sont :

$$\text{-le résidu de Bragg } R_{\text{Bragg}} : R_{\text{Bragg}} = 100 \times \frac{\sum |I_k - I_{kcal}|}{\sum I_k} \quad \text{Eq.II.42}$$

$$\text{-le facteur de profil pondéré } R_{\text{wp}} : R_{\text{wp}} = 100 \times \left\{ \frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Eq.II.43}$$

$$\text{- le facteur de profil pondéré attendu } R_{\text{exp}} : R_{\text{exp}} = 100 \times \left\{ \frac{N - P + C}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Eq.II.45}$$

Où N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

-la qualité de l'affinement $\chi^2 : \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$ Eq.II.46

Dans le cas idéal d'affinement Rietveld, χ^2 devrait tendre vers 1, ce qui est rarement observé.

II.8.4. Microscopie électronique à balayage

Le principe du microscope électronique à balayage MEB, s'appuie sur les interactions électrons-matière : faisceau d'électrons énergétiques bombarde le matériau à observer et celui-ci réagit en réémettant des signaux : des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X. Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés. L'obtention d'une image haute résolution est en moyen des électrons secondaires et rétrodiffusés. Suite à l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon, les atomes deviennent excités et le processus de désexcitation entraîne, entre autres, l'émission de photons X. L'analyse chimique par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (EDXS) consiste à la détection de ces photons. Ces photons X, possèdent des énergies propres, sont caractéristiques de l'atome qui les a émis.

Le spectre de microanalyse X obtenu présente des raies d'émission d'intensités différentes caractéristiques des éléments composant l'échantillon, au moyen d'une comparaison à d'autres spectres de référence présents dans la bibliothèque de données et contenant l'élément à analyser. L'ensemble des informations recueillies permet d'en déduire des informations qualitatives (cartographie) et quantitatives i.e. la composition chimique de l'échantillon analysé. A noter que la planéité de la surface observée ainsi que la distance de travail (échantillon-détecteur) sont des paramètres clés de cette analyse.

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage, Gemini 500 Carl Zeiss, disposé d'un spectromètre EDXS de marque Bruker QUANTAX 200 (Fig.II.25). Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 20 kV. Pour une bonne qualité des images, on a relié les surfaces des céramique explorées par un pont métallique en cuivre qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement du matériau par le faisceau d'électrons accélérés.



Figure II.25. Microscopie électronique à balayage Gemini 500

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

II.8.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive. Elle fournit en effet des informations de natures différentes. Elle est utilisée ici pour suivre l'évolution des modes de vibration en fonction de la composition et par conséquent, détecter les changements structuraux affectant les compositions étudiées (une technique complémentaire avec la diffraction des RX sur poudre décrite ci-dessus). Cette analyse est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. L'échantillon réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée à l'aide d'un spectromètre adéquat.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée. Donc, on peut distinguer deux types de signaux. Une partie de la lumière est diffusée élastiquement sans changement d'énergie, c'est la diffusion Rayleigh. Une deuxième partie infime des photons incidents est diffusée avec échange d'énergie et modification de fréquence, c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique). Elle représente un nombre très limité (environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents).

L'échantillon absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence supérieure, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes (Fig. II.26). En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde $\bar{\nu}$. Cette différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé se présente sous forme d'un spectre dit : Le spectre Raman.

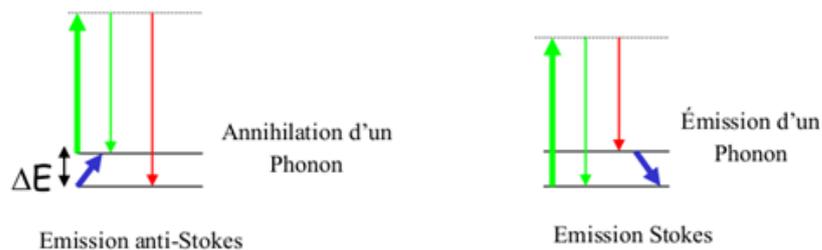


Figure II.26. les deux émissions Stokes et anti stokes

Un filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

Au cours de notre étude nous avons fait recours à un spectromètre Raman : (Horiba Jobin Yvon LabRam HR Evolution), possédant un filtre Notch (25%, 50%, 100%). un laser He-Ne (de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm) comme une source d'excitation ; la radiation rétrodiffusée est collectée par l'objectif $\times 100$ d'une microsonde associée au

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

microscope optique, dispersée ensuite par le spectrophotomètre et détectée enfin par un détecteur à couplage de charge (Fig.II.27). Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante.

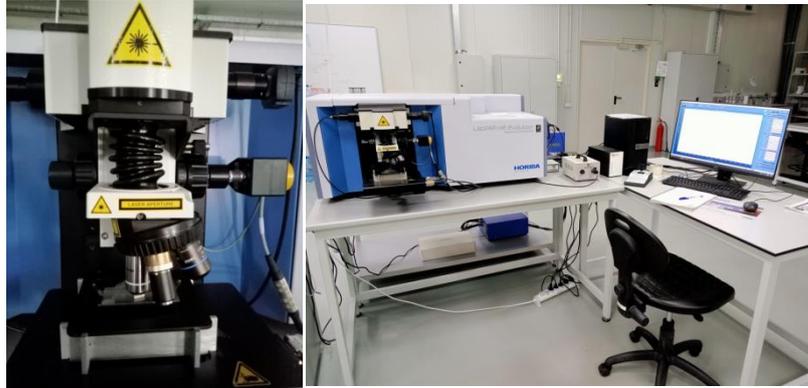


Figure II.27. Équipement de spectrométrie Raman

Un calibrage précis et automatisé a été effectué avant l'analyse sur une plaque de silicium (Si wafer) en vérifiant les raies Rayleigh et Raman. Pour déterminer la position exacte de pic Si qui est symétrique, un ajustement a été fait par une fonction Gauss-Lorentz à l'aide du logiciel Labspec fourni par le fabricant de l'équipement. La figure II.28 présente le résultat de calibration.

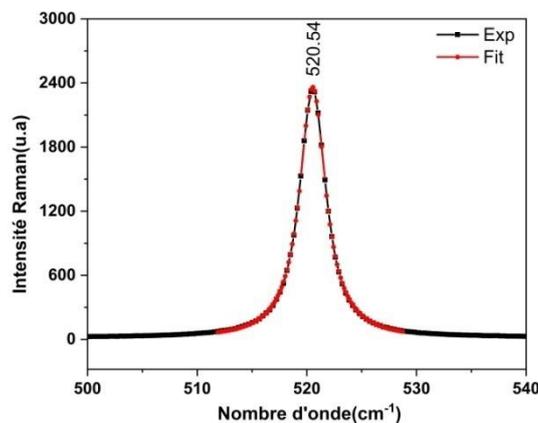


Figure II.28. Spectre Raman d'un échantillon de Silicium et son ajustement avec une fonction Gauss-Lorentz.

Conclusion

Toutes les étapes de fabrication des céramiques ont été décrites dans ce chapitre. Ainsi, les outils expérimentaux de caractérisation, que nous venons décrire, sont ceux que nous avons mis en œuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet de prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] K. Ogly and F. A. Naish, Acta. Cryst., 1986, **42**, 307–313.
- [2] S. Lee, W. H. Woodford and C. A. Randall, Appl. Phys. Lett., 2008, **92**, 201904 (1–6).
- [3] Amisi Safari, Etude Ab-Initio d'Oxydes Antiferroélectrique de Structure Pérovskite, Thèse de Doctorat, Université de Liège Belgique, 2013.
- [4] W.D. Callister and D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, 2010.
- [5] P. A. Jha and A.K. Jha, Curr.Appl, Phys., 2013, **13**, 1413–1419.
- [6] J. F. Shackelford and R. H. Doremus, Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, Springer Science, 2008.
- [7] Y. Suzuki, S. T. Suzuki, K. Hirao, T. Tsuchiya, H. Nagata and J. S. Cross, Advanced Ceramic Technologies & Products, Springer Science, 2012.
- [8] R. Pampuch, An Introduction to Ceramics, Springer Science, 2013.
- [9] G. Peng, D. Zheng, C. Cheng, J. Zhang and H. Zhang, J. Alloys Compd., 2017, **693**, 1250–1256.
- [10] S. Hajra, P. Sharma, S. Sahoo, P. Rout and R. Choudhary, App. Phys A., 2017, **123**, 1–10.
- [11] S.S. Chandratreya, M. Fulrath and J.P. Pask, J. Amer. Ceram. Soc., 1981, **64**, 422–425.
- [12] R.S. Rothet, Publ. American Ceramic Society, 1988, 13.
- [13] Z. Necira, Etude de Système Quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM), Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [14] M. Abba, Synthèse, Caractérisation et Etude des Propriétés Piézo-Electriques des Céramiques de Type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2013.
- [15] H. Menasra, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2015.
- [16] S. Zahi, Étude de Nouveaux Matériaux de Céramiques Dans le Système Quaternaire : $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}[(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})]_{1/2}\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2010.
- [17] F. Kahoul, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2013.

- [18] Z. Yu, J. Zeng, L. Zheng, J. Peng and G. Li, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, S65–S68.
- [19] G. Nag Bhargavi, A. Khare, T. Badapanda, P. Ray and N. Brahme, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 1817–1825.
- [20] S.K. Ghosh and S.K. Rout, *Curr. Appl. Phys.*, 2016, **16**, 989–1000.
- [21] A. M. Hernandez-Lopez, Structural, microstructural and electrical properties of yttrium-doped barium titanate for the elaboration of multilayer ceramic capacitors, Doctoral Thesis, University of Toulouse France, 2018.
- [22] R. Roseman, T. Armstrong and R. Buchanan, PTCR properties and aging characteristics in Y_2O_3 doped $BaTiO_3$ ceramics with ZrO_2 additions, in: *Applications of Ferroelectrics*, IEEE 7th International Symposium on, IEEE, 1990, 463–467.
- [23] A. Boutarfaia, Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone–Titanate de Plomb notée PZT dans le système: $xPbZrO_3$ - $yPbTiO_3$ - $ZPb(Fe^{3+}_{0.2}, Ni^{2+}_{0.2}, Sb^{5+}_{0.6})O_3$, Thèse de Magister, Université de Constantine Algérie, 1992.
- [24] D. A. Berlincourt, D. R. Curran, And H. Jaffe, *Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers*, Cleveland Ohio, 1964.
- [25] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176, 1987.
- [26] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques : Caractérisation, modélisation et vibration*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, 2007.
- [27] J. Pannetier, *Theory, Instruments and Method*, Ed. Phys, Springer-Verlag, 1994.
- [28] J. Pannetier, *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres*, Formation permanente du CNRS, Nantes, 1995.
- [29] O. Elkhouja, A. C. Galca, K. Nouneh, M. Y. Zaki, M. Ebn Touhami, M. Taibi, E. Matei, C. Negriila, M. Enculescu and L. Pintilie, *Thin Solid Films.*, 2021, **721**, 138547 (1–13).

CHAPITRE III

***L'effet de Y^{3+} et Na^{+} sur la microstructure et
les propriétés physiques de
la solution solide: PZT***

Chapitre III : L'effet de Y³⁺ et Na⁺ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

Introduction

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques titanate zirconate de plomb Pb (Zr_x, Ti_{1-x})O₃ de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait: la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de leur structure cristallographique. Ainsi ils présentent d'excellentes propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à synthétiser des poudres à base de PZT substitués en sites A et B par voie solide. Nous présenterons dans cette partie, les différents résultats obtenus par les caractérisations physico-chimiques telles la détermination de la phase cristalline en fonction du taux d'yttrium et de sodium, les paramètres de maille, et la microstructure par MEB. Ainsi les mesures des propriétés diélectriques et ferroélectriques, en fonction du taux de dopage à la température de frittage 1180°C.

Les principaux résultats sont présentés et discutés à partir de l'évolution des propriétés diélectriques et ferroélectriques observées, et sur la base de mesures réalisées, nous avons pu dégager quelques idées sur le matériau préparé.

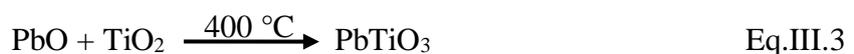
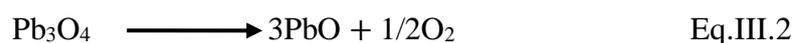
III.1. Etude structurale

III.1.1. Analyse thermogravimétrique différentielle et calorimétrie différentielle à balayage

Le mélange de la poudre de la composition choisie PZT-0NY pour les analyses thermiques a été analysé sous air, de la température ambiante à une température de 950 °C à une vitesse de chauffe de 5°C/min. La quantité de matière analysée est d'environ 40 mg.

La courbe TG-DSC de la formation de la poudre PZT-0NY est présentée sur la figure III.1. Une perte de masse totale est d'environ 3.7% pour cette composition. Entre 100 et 400°C les pertes de masse ont l'air de se produire en deux étapes :

- Première perte de masse vers 250 °C : perte de volatils absorbé (eau, solvant organique).
- Deuxième perte de masse entre 280 et 400°C peut être celle de l'oxydation de PbO en Pb₃O₄ puis la décomposition de ce dernier, et donc le début de la formation du titanate de plomb (PT) selon [1-9]:



Un gain de masse est observé entre 420 et 550 °C qui peut être attribué à une absorption d'oxygène. La perte de masse menée à la réaction de formation de la solution solide de zirconate de plomb (PZ) n'a pas été identifiée à cette vitesse de chauffe.

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

Parallèlement aux résultats de l'ATG, l'analyse par DSC confirme le début d'une réaction exothermique par un faible pic à 260 °C, cette réaction ne peut être que celle de la décomposition de PbO en Pb_3O_4 . Un deuxième pic montre un effet très important d'une réaction exothermique aux alentours de 350 °C, qui peut être attribué à la formation de PT [2].

Finalement, le début de la réaction de synthèse finale de PZT a lieu, elle ne s'accompagne d'aucune perte de masse mais d'un pic suffisamment clair exothermique caractéristique vers 580 °C [5, 8, 10].

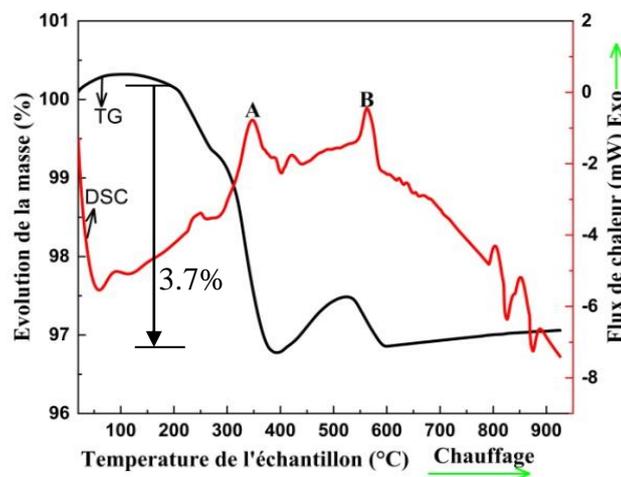


Figure III.1. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle et de thermogravimétrie du composé PZT-0NY

III.1.2. Diffraction des rayons X

III.1.2.1. Phases cristallographiques

Les différentes compositions de PZT-xNY frittés à la température de 1180 °C, sous leur forme massive ont été analysées par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques présentes et leur évolution avec le taux de dopage.

Avant de se lancer dans une analyse approfondie de la structure cristalline pour toutes les compositions, on peut déjà visualiser quelques changements liés à la substitution. En effet, on a un décalage léger des pics de Bragg vers les bas angles avec la substitution (sauf pour PZT-10NY), bien illustré par les pics (101) et (111) (Figure III.2). Cela nous permet de prédire que les ions Y^{3+} de rayon ionique supérieur occuperaient principalement le site Ti^{4+} de rayon ionique inférieur. Cette caractéristique a déjà été notée dans d'autres solutions solides PZT avec l'étude du système "xRE" notamment [11, 12].

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

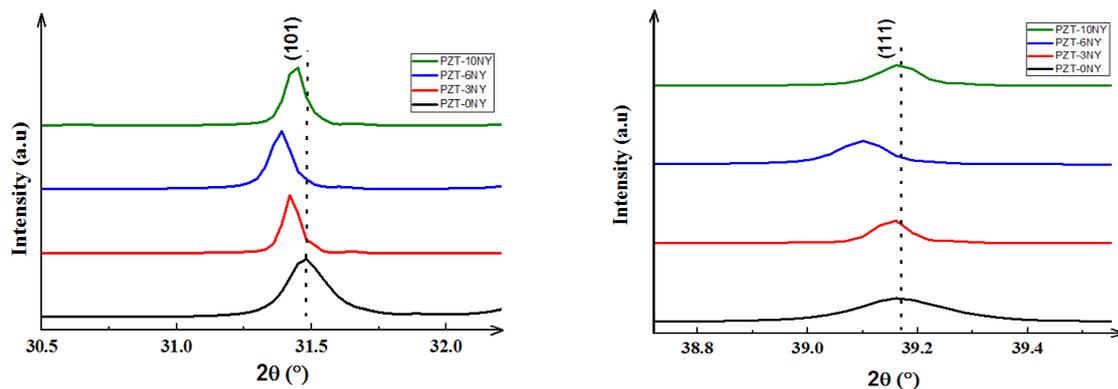


Figure III.2. Agrandissement autour des contributions de Bragg (101) et (111) pour toutes les compositions

Comme nous pouvons le constater de la figure III.3 ci-après, les diffractogrammes de PZT-xNY contiennent toutes les raies essentielles caractéristiques du composé "parent" $PbTiO_3$ dans sa phase ferroélectrique tétragonale, elle est caractérisée par deux pics simples: le premier à 39 (2θ) correspondant au plan cristallin (111), le second à environ 43-46 (2θ) caractéristique de deux plans cristallins (002) et (200). L'indexation des raies a été faite manuellement par comparaison entre les données expérimentales (2θ), et les valeurs standard présentées dans le fichier $PbTiO_3$ (Ref. Code 01-074-2495) via le logiciel X'Pert HighScore Plus.

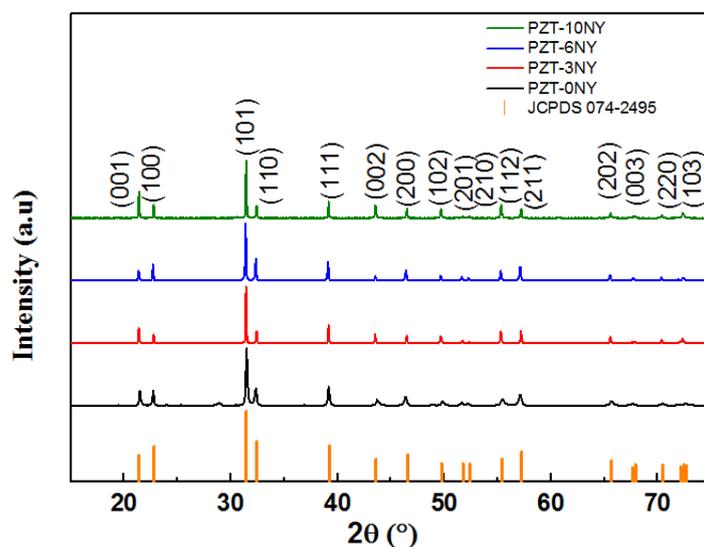


Figure III.3. Diffractogrammes des céramiques obtenues PZT-xNY ($x=0, 0.03, 0.06$ et 0.1).

Une seconde remarque à la vue de cette figure est le déplacement continu des pics en fonction de l'augmentation en Na^+ et Y^{3+} vers les hauts angles ($x > 0.06$), ce qui confirme que la substitution de Pb^{2+} par Na^+ et Y^{3+} aient lieu dans PZT-xNY. Nous pouvons toutefois noter qu'une phase cristalline secondaire a été détectée dans le diffractogramme de la composition non dopée PZT-0NY à 28° (2θ), il s'agit de PbO (Ref. Code 00-037-0517) et donc la phase PZT s'est formée avec un déficit de plomb.

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

III.1.2.2. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopant

L'influence de l'incorporation de l'élément terre rare Y et l'élément alcalin Na en site A du système PZT-xNY a été étudiée par le calcul des paramètres de maille a, b et c. Ce calcul a été fait à l'aide du logiciel Celref à partir des résultats de DRX, la figure III.4 résume les résultats de cette analyse.

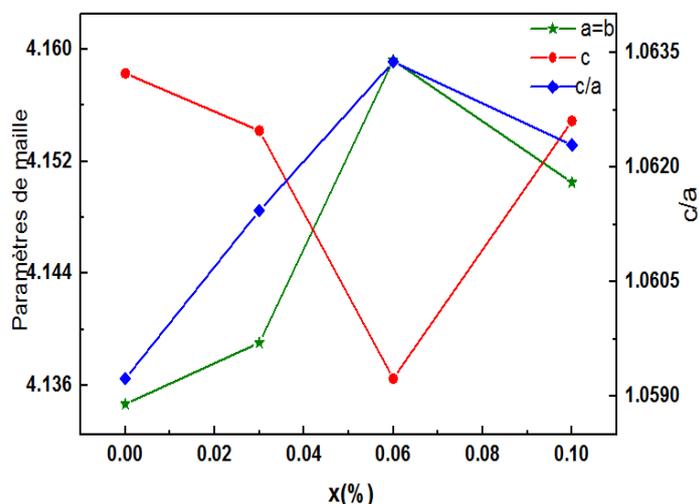


Figure III.4. Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition PZT-xNY

D'après cette figure on constate que ces paramètres sont très sensibles aux variations du taux de dopants Na^+ et Y^{3+} . Le paramètre a croît jusqu'à 0.6 at.% de (Na^+ et Y^{3+}) et diminue ensuite pour la composition 0.1 at%, tandis que le paramètre c décroît lorsque la concentration en Na^+ et Y^{3+} croît sauf pour $x=0.1$; l'influence de la substitution du Pb^{2+} par les dopants sur les paramètres de maille peut être expliqué par la différence entre les rayons ioniques. Suivant l'hypothèse proposée de l'emplacement des dopants, l'augmentation de taille de Y^{3+} à Ti^{4+} en site octaédrique est compensée par la diminution de taille de Na^+ à Pb^{2+} [13-15]. Les paramètres cristallins, le volume de la maille de toutes les compositions ainsi que leurs densités sont regroupés dans le tableau III.1.

Nous pouvons extraire aussi de la figure III.4 un comportement non linéaire avec une diminution du rapport de distorsion, défini par le rapport c/a, passant à un minimum autour de 0.06 at.% de Na^+ et Y^{3+} suivie par une augmentation jusqu'à 0.1 at.%. Ce comportement peut être attribué au processus de substitution de Na^+ et Y^{3+} et de compensation de charge non-monotone dans la maille de PZT. Les résultats que nous avons établis sont comparables à ceux trouvés dans la littérature [16-19].

Néanmoins, il faut noter que les paramètres de maille restent très influencés par le caractère ionique des liaisons atomiques et par les facteurs physico-chimiques liés à la préparation, à savoir la voie de synthèse utilisée, la nature de la mise en forme, et par les variables liées aux traitements thermiques comme, par exemple la vitesse de chauffe [20, 21].

**Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure
et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT**

Tableau III.1. Paramètres de maille des céramiques PZT-xNY (x=0, 0.03, 0.06, 0.1)

Paramètres	x=0	x=0.03	x=0.06	x=0.1
Groupe d'espace	P4mm	P4mm	P4mm	P4mm
a =b(Å)	3.9068	3.9084	3.9158	3.9126
c(Å)	4.1583	4.1542	4.1365	4.1549
c/a	1.0643	1.0628	1.0563	1.0619
Volume	63.47	63.46	63.43	63.61
Masse volumique théorique ρ_{th} (g/cm ³)	8.11	7.92	7.82	7.64
Masse volumique expérimentale ρ_m (g/cm ³)	8.01	7.80	7.71	7.51
Porosité	0.012	0.015	0.014	0.017
Densité relative d_r (%)	98.76	98.48	98.59	98.29
Taille cristallites (Å)	177	523	724	477

III.1.2.3. Evolution de la densité et la porosité en fonction du taux de dopant

La variation de la masse volumique (densité) expérimentale en fonction du taux de (Y, Na) pour les différentes compositions frittées a été mesuré par la loi d'Archimède cité dans le Chap.II et les densités théoriques sont calculées à partir des données de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille (Eq II.3). Les résultats sont présentés dans le tableau précédant (III.1).

D'après cette analyse, la densité diminue avec l'augmentation de la concentration en (Y, Na) jusqu'à atteindre une valeur minimale de 7.51g/cm³ (98.76 % de la densité théorique). Donc, l'échantillon PZT-0NY présente la meilleure valeur de la densité. De manière générale, la diminution de la densité suit logiquement l'évolution des distances moyennes, qui dépend du rayon ionique du cation substitué [22] ($r_{(Na^+)} < r_{(Y^{3+})} < r_{(Pb^{2+})}$) implique ($V_{(PZT-6NY)} < V_{(PZT-3NY)} < V_{(PZT-0NY)}$), ce qui signifie que la densité augmente, la porosité diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. Ce qui n'était pas enregistré dans notre cas.

De plus, le petit écart décroissant de la densité peut être justifié par la diminution de la diffusivité des lacunes de Pb [23], leur concentration étant étroitement liée au type et à la quantité de dopant [24], ils résultent de gradients de cation au sein des grains de PZT ou/et d'une ségrégation de dopants à haute température aux joints de grains [23, 25]. Des travaux similaires ont reporté ce phénomène [23, 26] où des dopants aliovalents étaient employés.

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

III.2. Etude microstructurale

La caractérisation microstructurale des céramiques PZT-xNY a été effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) par l'équipe du professeur Elena Matei au laboratoire des matériaux multifonctionnels et structures.

En effet, La figure III.5 (a-d) montre les images de surface de la céramique PZT-xNY, synthétisée par voie solide et frittée à une température de 1180°C pendant 2 heures, avec l'agrandissement de 2 μ m. Les micrographies (b-c-d) montrent clairement une distribution uniforme de grains bien définis, bien soudés les uns aux autres avec une microstructure assez dense. Cependant, la composition PZT-0NY (a) montre une structure relativement dense et ne possède pas une distribution uniforme, ainsi que les joints de grains ne sont pas clairement visibles. En outre, des traces d'une phase indésirable ont été détectées ce qui est en parfaite accordance avec les résultats de DRX.

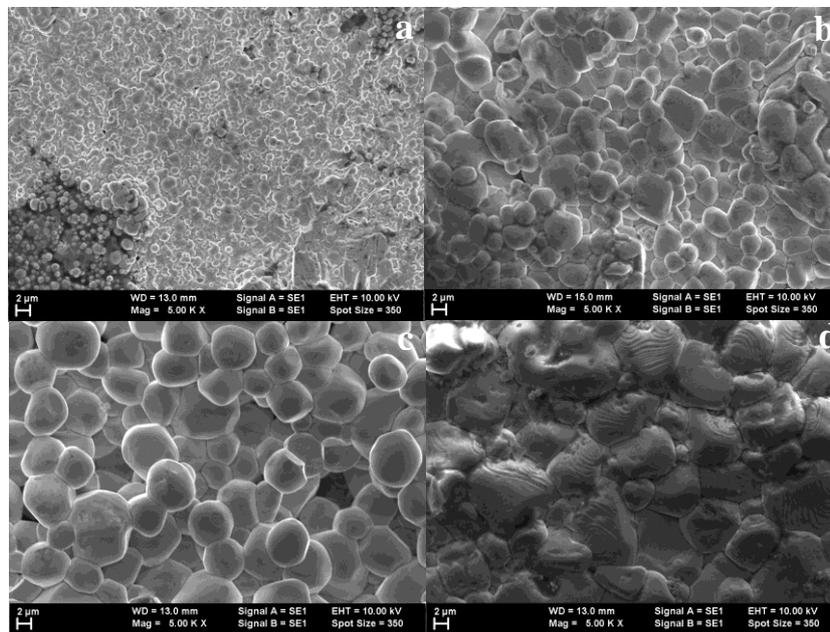


Figure III.5. Micrographes de MEB des céramiques PZT-xNY

D'autre part, nous avons essayé de mettre en évidence la taille moyenne des cristallites de chaque composition, calculée par la méthode de Scherrer (chap. II) on se basant sur les données cristallographiques de DRX (Tableau III.1). L'évolution de la taille moyenne des cristallites subit une augmentation immédiate dès que le PZT est dopé avec de sodium et l'yttrium jusqu'à 0.06 at.% NY, puis une diminution observée à 0.1 at.%. Cette évolution non monotone de la taille des cristallites peut être considérée comme une preuve supplémentaire du changement dans le processus de cristallisation qui pourrait être attribué au changement dans le processus de compensation de charge avec l'incorporation de Na^+ , Y^{3+} dans la structure de PZT.

Afin de confirmer nos interprétations, cette étude microstructurale a été complétée par l'analyse spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS). Cette technique nous a

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure
et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

permis de mettre en évidence la présence des éléments des composés de départ tels que le plomb, le sodium, l'yttrium, le titane, le zirconium, le zinc, le tungstène, l'aluminium et l'oxygène, qui sont confirmés par les cartographies de ces éléments (Figure III.6). La figure III.7 représente à titre d'exemple le spectre de la microanalyse correspondant à la céramique PZT-0NY et PZT-10NY frittée à 1180°C pendant 2h.

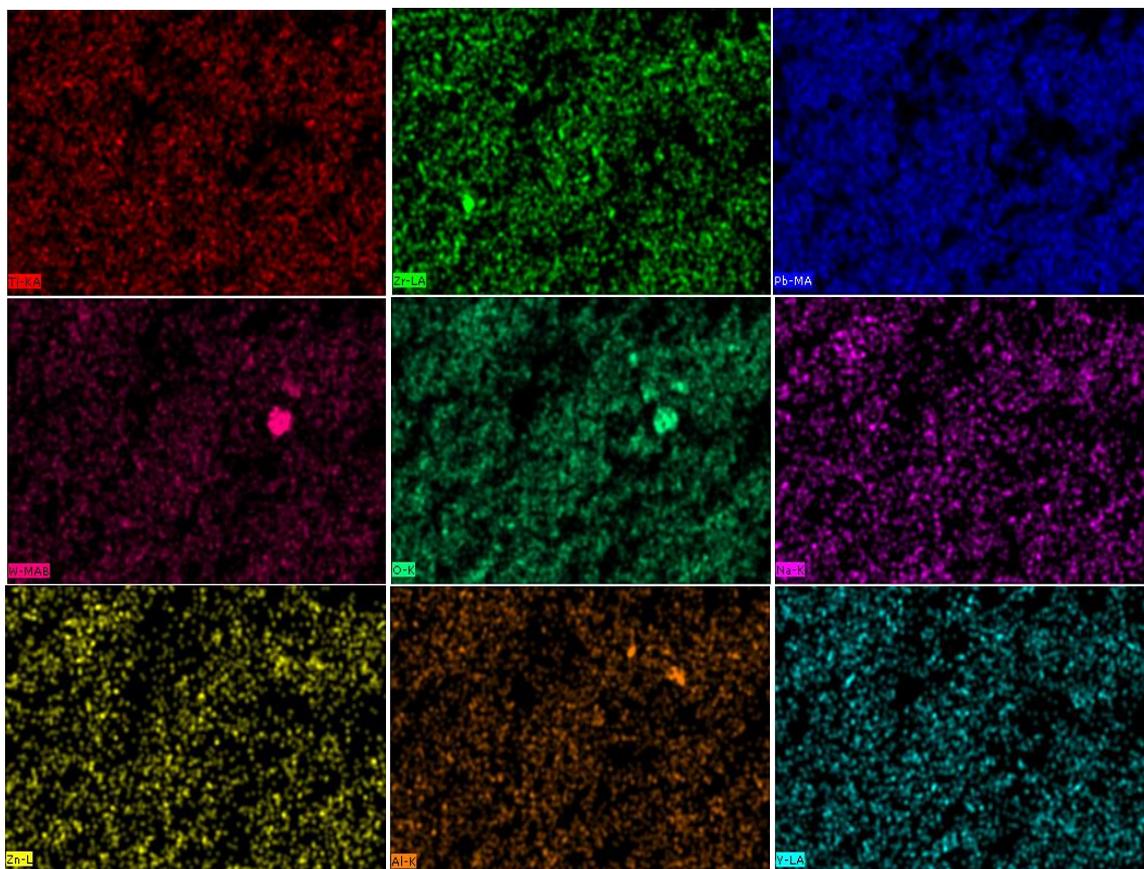


Figure III.6. Cartographie X des éléments Ti, Zr, Pb, Y, Na, Zn, Al, O et W sur la surface de l'échantillon PZT-10NY. La présence des éléments est indiquée par des points de couleur différente.

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

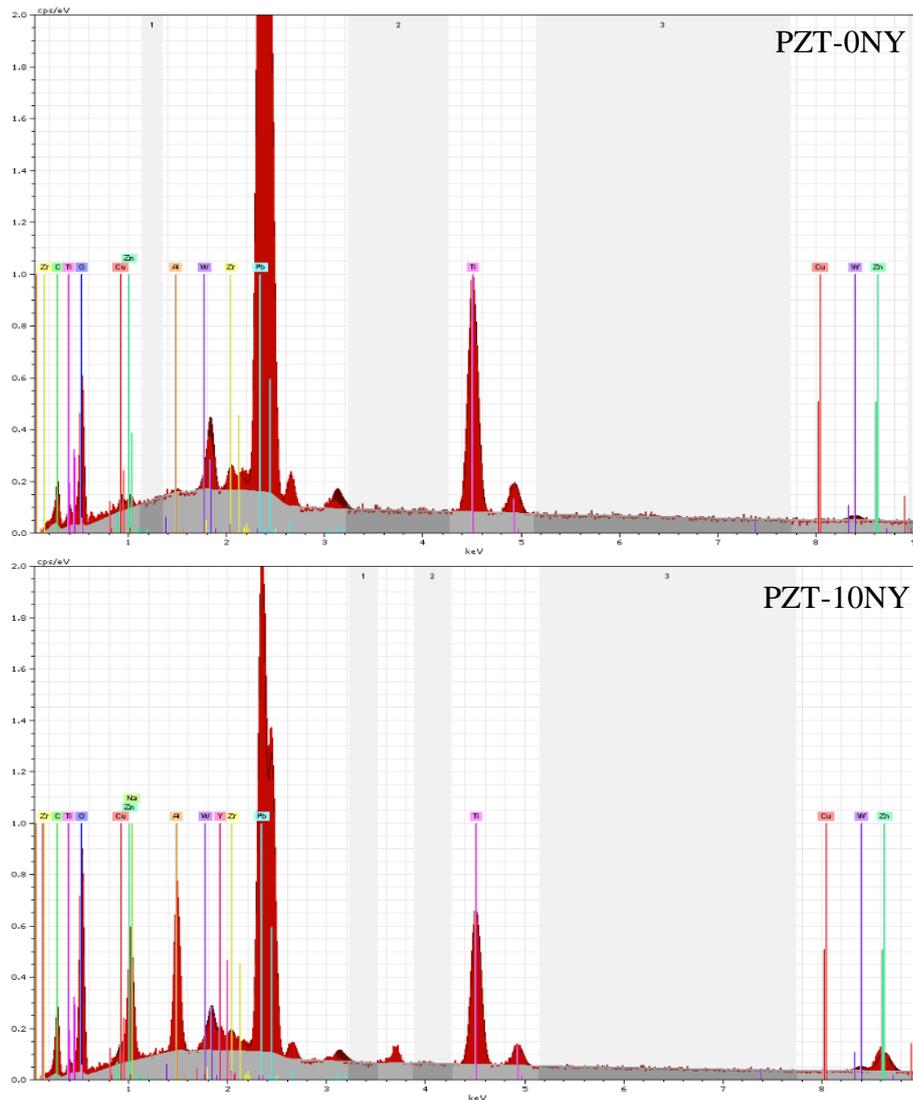


Figure III.7. Spectres d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de PZT-0NY et PZT-10NY

Plusieurs compositions ont été étudiées ; l'analyse des pourcentages atomiques montre: l'absence d'impureté dans la phase étudiée, l'homogénéité du matériau ainsi que la conformité de la composition analysée avec celle de départ avec des écarts acceptables, qui sont probablement dues aux inconvénients du processus de synthèse par voie solide. Par ailleurs, seul le pic d'oxygène dans les spectres EDX peut changer, indiquant que la teneur en oxygène change. Cependant, un changement massif d'oxygène devait se produire (Tableau III.2) afin de le détecter par EDX en raison de la résolution limite de la technique.

Le carbone et le cuivre ne sont pas pris en considération dans le calcul des teneurs puisque ils sont dus à l'effet de contamination. La présence de ces deux éléments étant faible, elle ne sera pas discutée par la suite. Notons ici qu'un exemple de calcul de la composition initiale est décrit dans l'annexe (Annexe).

**Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure
et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT**

Tableau III.2. Les compositions initiales et analysées en pourcentage atomiques des éléments présents dans PZT-xNY.

Composition (at. %)	Atome (%)	Pb	Ti	Zr	W	Al	Zn	O
PZT-0NY	initiale	19.98	18.41	0.96	0.19	0.19	0.29	60
	analysée	15.17	15.04	0.68	0.21	0.13	0.09	68.68

Composition (at. %)	Atome (%)	Pb	Y	Na	Ti	Zr	W	Al	Zn	O
PZT-3NY	Initiale	19.38	0.30	0.30	18.41	0.96	0.19	0.19	0.29	60
	analysée	14.44	0.21	0.19	14.28	0.78	0.34	0.23	0.15	69.38

Composition (at. %)	Atome (%)	Pb	Y	Na	Ti	Zr	W	Al	Zn	O
PZT-6NY	Initiale	18.78	0.60	0.60	18.41	0.96	0.19	0.19	0.29	60
	Analysée	14.23	0.39	0.42	15.50	0.58	0.41	0.21	0.20	68.06

Composition (at. %)	Atome (%)	Pb	Y	Na	Ti	Zr	W	Al	Zn	O
PZT-10NY	Initiale	17.98	0.99	0.99	18.41	0.96	0.19	0.19	0.29	60
	Analysée	15.59	0.49	0.62	17.65	0.58	0.20	0.24	0.53	64.10

III.3. Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement diélectrique de la solution solide PZT-xNY, élaborés au laboratoire de chimie appliqué à l'université de Biskra et au laboratoire de physico-chimie des matériaux à l'université de Laghouat, afin notamment de déterminer la quantité d'énergie stocké et perdue par le diélectrique et de préciser également si les matériaux sont des ferroélectriques «classiques » ou présentent un comportement relaxeur.

Les mesures diélectriques sont réalisées en fonction de la température de 298 à 800 K dans une gamme de fréquence de 10^3 à 10^6 Hz. Le principe et le montage utilisé ont été décrits dans le chapitre II.

La Figure III.8 et III.9 représentent les variations thermiques de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ_r) et les pertes diélectriques ($\tan\delta$), en fonction de la fréquence pour la série PZT-xNY frittée à 1180°C. Nous observons alors deux anomalies notées A et B en fonction de la température pour tous les échantillons. La permittivité de cette céramique augmente avec la température puis, au voisinage de la température de transition, elle augmente brutalement. Elle passe par un maximum, correspondant à l'anomalie notée B à cette température pour ensuite décroître rapidement. Cette augmentation peut être due à la

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

polarisation de la charge d'espace, d'orientation et ionique [27, 28]. Cependant, la polarisation électronique est faiblement affectée par la température.

Ainsi, les résultats montrent que ϵ_r diminue lorsque la fréquence augmente, alors que T_c reste pratiquement constante. Ce comportement confirme le caractère non relaxeur du matériau PZT-xNY, et que la transition a une allure typique à celle d'une transition de Curie Weiss ferroélectrique (FE) – paraélectrique (PE) de type classique.

L'évolution de la constante diélectrique des échantillons de PZT-xNY ($x= 0, 3, 6, 10\%$) dans le domaine ferroélectrique a enregistré clairement une autre anomalie A (la Figure III. 8). La température de cette anomalie varie entre 620 et 750K en fonction du dopant et elle est indépendante de la fréquence. L'anomalie A est relativement large et diffuse avec une amplitude faible par rapport à l'anomalie B. A notre connaissance, l'anomalie A, a été signalée dans des travaux antérieurs, ferroélectriques à base de plomb et dans des pérovskites sans plomb [29-32], les interprétations de ce comportement se divergent souvent.

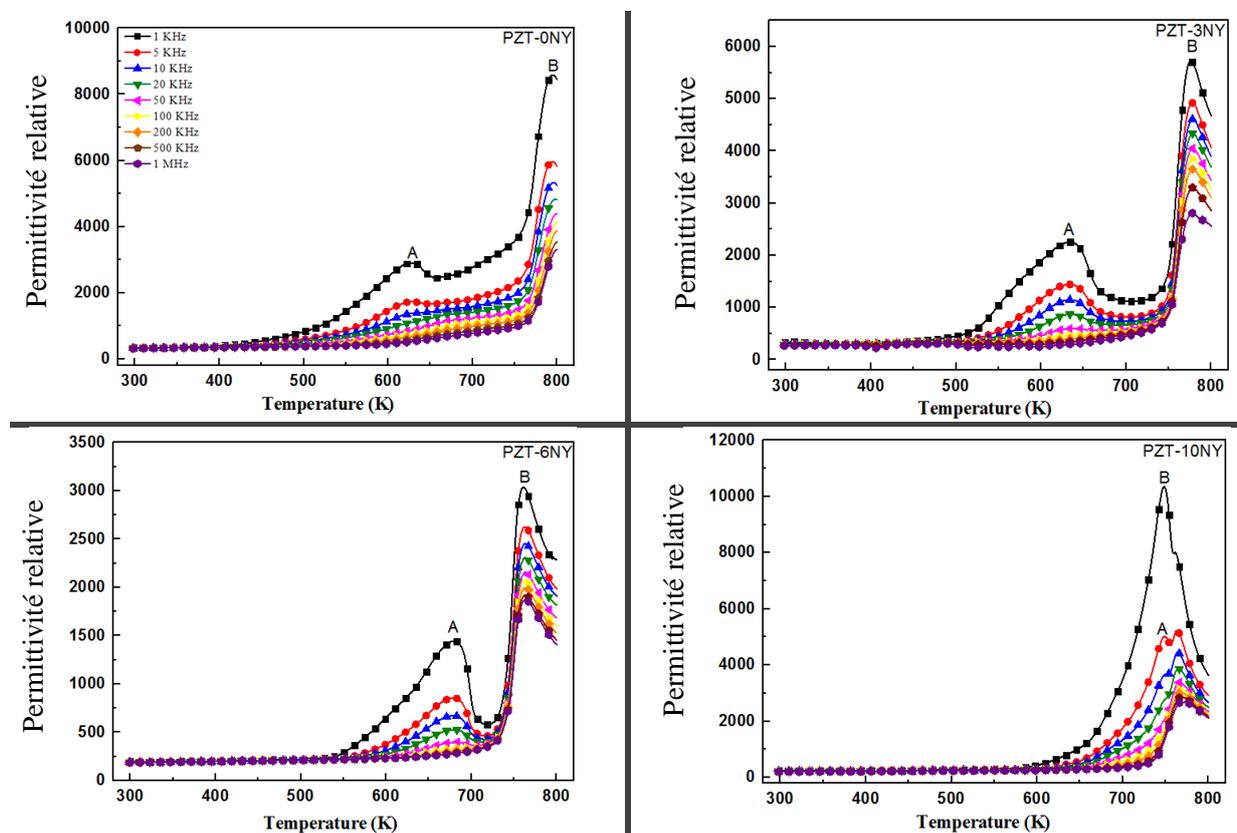


Figure III.8. Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques PZT-xNY en fonction de la température à différentes fréquences

Ang et al. [30] ont montré que l'anomalie A observée dans la gamme de température de 100 à 350 K pouvait être fortement éliminée en recuit les échantillons dans une atmosphère oxydante et améliorée ou recrée par un recuit dans une atmosphère réductrice. Sur la base de cette étude, Ang a attribué le pic A à l'effet de couplage des électrons de conduction avec le mouvement des ions Bi et Ti décentrés, et a conclu que les porteurs de conduction dans cette gamme de température proviennent de la première ionisation des lacunes d'oxygène (V_o).

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

Des céramiques PLZT ont été préparées et leurs propriétés structurales et diélectriques ont été étudiées par Bouzid et al. [31]. Les mesures diélectriques ont révélé l'existence d'une anomalie à $T \approx 433$ K, qui a été interprétée comme la température à laquelle se produit la transition de la phase ferroélectrique–rhomboédrique à la phase ferroélectrique–quadratique.

Singh et al. [32] ont également observé une anomalie sur la composition PMW – xPT sur les courbes de dépendance en température de la permittivité diélectrique au-dessus de la température ambiante ; Cependant, aucune interprétation de résultats n'a été fournie.

Koval et al. [33] ont discuté des propriétés diélectriques et du comportement de transition de phase du système pseudo-ternaire PZT – PMN. L'anomalie qui a été enregistrée correspond au fait de l'existence de région nano-polaire ordonnées avec le même temps de relaxation "unique" (f_r près de T_c).

En conclusion, bien que de nombreuses équipes se soient intéressées aux propriétés diélectriques à haute température, il n'y a pas d'explication satisfaisante de l'origine physique de l'anomalie (A) observée. Toutefois, dans la littérature, trois modèles différents sont généralement proposés. Le premier suggère que l'anomalie observée dans les courbes de pertes diélectriques à haute température est dominée par les mouvements/relaxations des parois des domaines, résultant des lacunes en Pb ou en Oxygène, et qui ne peut pas être totalement compensé. Le second associe cette anomalie à une transition de phase structurale entre deux phases ferroélectriques. Le dernier part du principe de l'existence des irrégularités structurales (clusters) à l'intérieur des domaines ferroélectriques qui sont responsable de la relaxation [34]. Une étude détaillée de la diffraction des RX à haute température en conjonction avec des mesures diélectriques (montée et descente) est nécessaire pour déterminer l'origine des anomalies diélectriques observées dans les céramiques PZT – xNY.

D'autre part, nous avons relevé des faibles pertes diélectriques et qui augmentent après la température de transition FE–PE surtout à faible fréquence, signe de présence de la conductivité électrique dans ce matériau. Pour les fréquences inférieures à 10^4 Hz, la conductivité peut être due aux défauts extrinsèques dans le matériau [35].

A noter que la température correspondant aux pertes diélectriques maximales est inférieure à celle correspondant à la permittivité diélectrique maximale. Par exemple pour PZT-6NY, à $f=1$ KHz, $T_c(\tan\delta) = 740$ K et $T_c(\epsilon_r) = 761$ K.

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^{+} sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

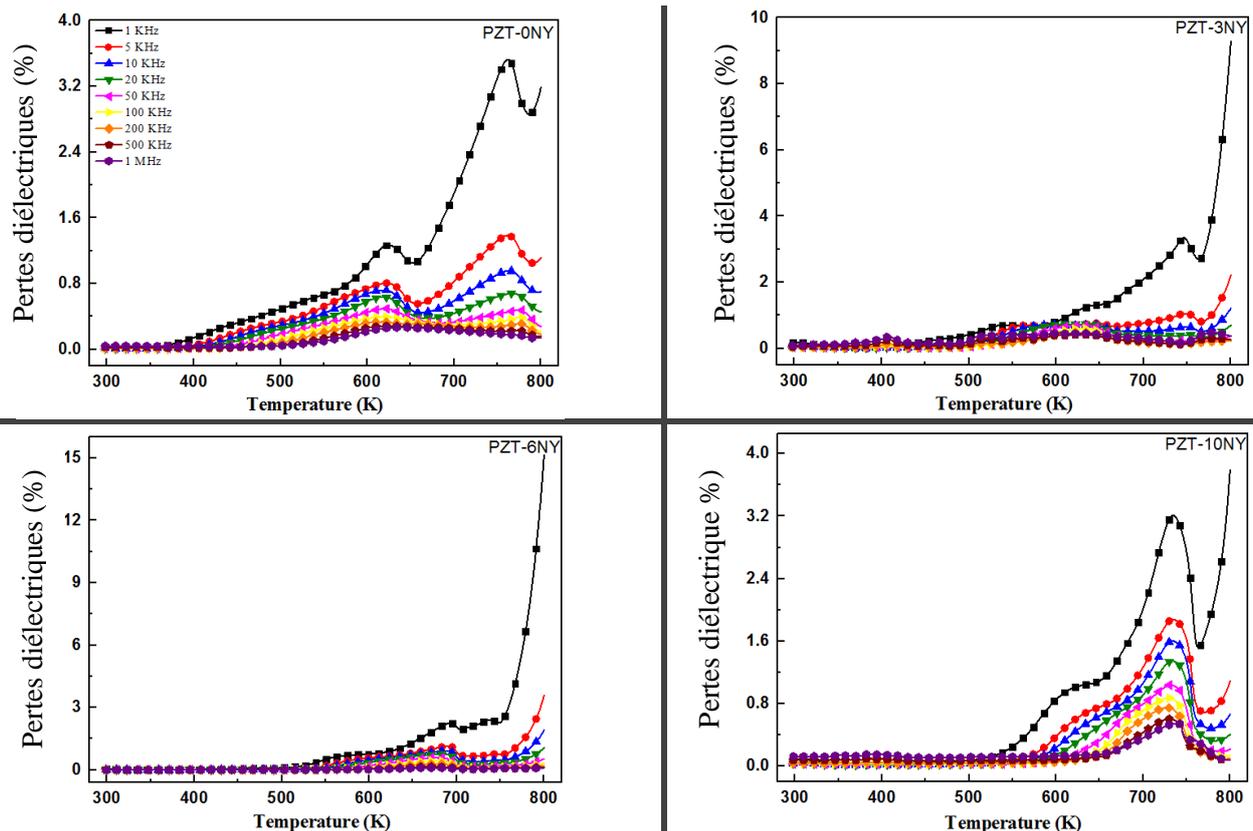


Figure III.9. Evolution de la tangente de pertes des céramiques PZT-xNY en fonction de la température à différentes fréquences

Afin d'approcher l'effet des additions en Na^{+} et Y^{3+} sur les propriétés diélectriques des échantillons PZT-xNY, nous avons rapporté sur les figures III.10 l'évolution des grandeurs diélectriques en fonction de la température à 1KHz.

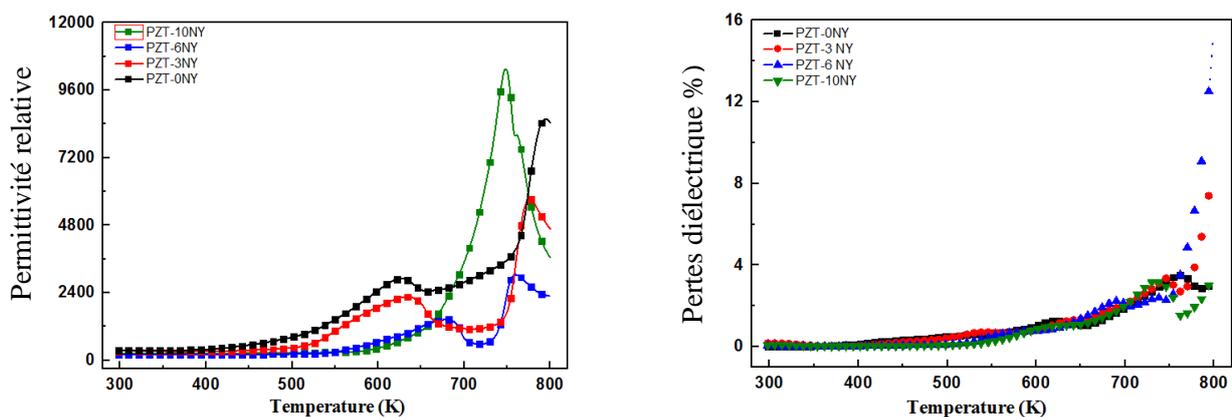


Figure III.10. Evolution de la permittivité diélectrique et la tangente de pertes des céramiques PZT-xNY en fonction de la température à 1KHz

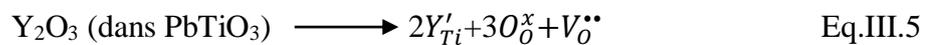
Les résultats obtenus montrent que la permittivité relative diminue jusqu'à atteindre environ 3062 à un taux $x=0.06$ de dopage, puis augmente à $x=0.1$. La variation de la constante diélectrique peut être attribuée aux lacunes d'oxygène générées par les dopants accepteurs Na^{+} et Y^{3+} en substitution de la haute valence Pb^{2+} , Zr^{4+}/Ti^{4+} . De telles lacunes d'oxygène provoquent le rétrécissement du volume de la maille de la pérovskite et entravent le

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure
et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

mouvement des parois du domaine, entraînant ainsi la diminution de la constante diélectrique [36, 37].

Ainsi, elles mettent également en évidence une influence manifeste des substitutions en ion alcalin et terre rare sur le point de Curie ; celui-ci passe de 777K dans PZT-3NY à 749 dans PZT-10NY. Il est à noter que les rayons ioniques de Pb^{2+} ; Ti^{4+} ; Zr^{4+} en coordinance 12 et 6 sont respectivement de 0,149 nm, 0,0605 nm et 0,072 nm [13, 14]. Les rayons ioniques de Y^{3+} en coordinance 12 et 6 sont 0,106 nm et 0,086 nm [15].

Par conséquent, en termes de taille, Y^{3+} peut occuper le site A ou B dans la solution solide de PZT. D'après la littérature [16-18] et compte tenu du sens de déplacement des pics DRX, il est possible d'en déduire que les ions Ti^{4+}/Zr^{4+} sont remplacés par des ions Y^{3+} dans un premier lieu, qui a un rayon ionique supérieur selon le mécanisme présenté ce dessous, et par conséquent, le paramètre de maille (a) augmente.



Il convient de signaler que dans les octaèdres polaires $[TiO_6]$ les atomes de Ti sont déplacé vers la direction $[001]$, ce déplacement orienté est supposé être du au étirement des distances Ti–O à partir de leur longueurs de liaison préférées Ti–O dans la pérovskite. Toutefois, cette substitution peut réduire ce phénomène, par conséquent, les interactions entre les ions du site (B) Ti/Y et O^{2-} deviennent plus faibles et l'effet de réduction peut justifier l'abaissement de T_m déjà observée [38-41]. Sachant que la température de transition de phase ferroélectrique - paraélectrique déterminée au cours de ce travail pour la composition PZT-3NY est supérieure à celle reportée dans la littérature [42, 43].

Les figures III.11 (a) et (b) illustrent la représentation schématique de $[Ti/Zr/YO_6]$ octaèdre et $[PbO_{12}]$ cuboctaèdre ; dans ce réseau en trois dimensions les octaèdres sont interconnectés et enferment un grand espace occupé par les atomes Pb et entouré de 12 atomes d'O formant ainsi un réseau cristallin cuboctaédrique comme le montre la figure III.11. [44].

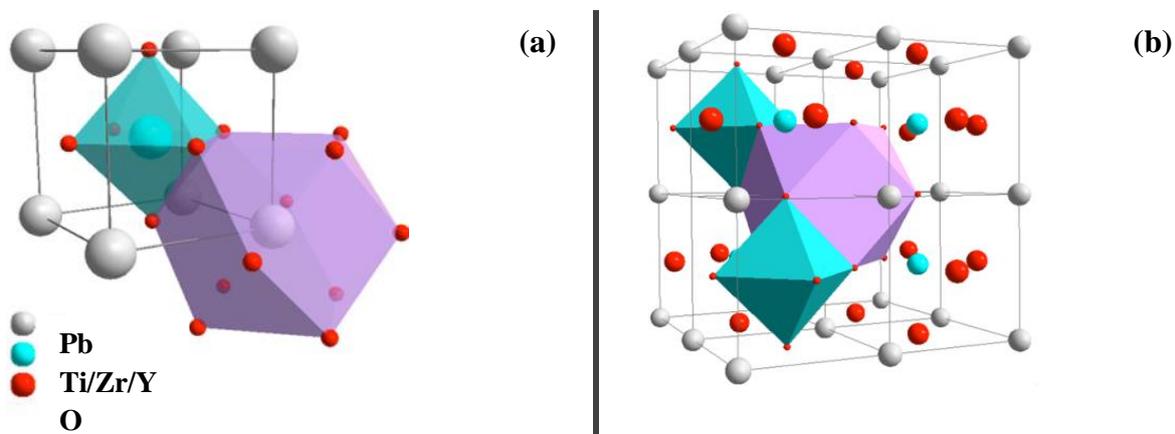


Figure III.11. (a) Représentation schématique de l'octaèdre $YTiZrO_6$ en symétrie tétragonale et (b) le réseau cuboctaédrique PbO_{12} en représentation de maille élémentaire de céramique dopée PZT ($x \leq 0.06$)

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

En revanche, lorsque $x = 10$ mol.%, Y^{3+} a tendance à occuper les sites A plutôt que les sites B, et l'effet donneur de l'ion Y^{3+} est plus explicite. Cela signifie que les propriétés diélectriques des céramiques PZT-xNY ont été affectées par Y^{3+} plus que par Na^+ , puisque l'accroissement de la constante diélectrique s'est produit lorsque plus de 0,06 at.% de Na et Y ont été co-dopés. Cette hypothèse est en bon accord avec la variation des paramètres de réseau obtenue à partir de l'analyse XRD.

De plus, d'autres travaux [18, 45] indiquent que le dopage avec des cations de la famille des alcalins et terres rares peut effectivement diminuer les pertes diélectriques des céramiques ferroélectriques. Les travaux de Mahato ont enregistré que dopage de PZT avec 1.5% de Na^+ présente une perte maximale d'environ 8% inférieure à celle du PZT non modifié. Cependant, dans notre travail, le résultat expérimental montre que $\tan(\delta)$ a augmenté de 2.99 à 3.73 % lorsque la quantité de NY a été augmenté de 3%.

Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation du degré de désordre dû à la substitution cationique comme décrit par Koval et al. [33]. Par la suite, avec l'augmentation de x , $\tan(\delta)$ est significativement diminué de 3,73 % pour un échantillon dopé à 0,03 at. % NY à 2,79 % pour un échantillon dopé à 0,1 at. % NY, ce qui est lié à la densification des échantillons, ou pourrait résulter du bourrage d'ions Y^{3+} dans les lacunes de Ti [18].

III.4. comportement de Curie Weiss

Dans les matériaux ferroélectriques classiques, la permittivité diélectrique au-dessus de la température de transition obéit à la loi de Curie-Weiss (CW) comme indiqué dans l'équation I.3 déjà mentionné dans le chapitre I.

Cependant, la permittivité diélectrique ϵ_r d'un ferroélectrique relaxeur au-dessus de la température de transition T_c dans la phase paraélectrique (haute température) n'est pas complètement décrite par la loi de Curie Weiss et on observe une légère déviation au-dessus de T_c , que nous symbolisons T_m dans ce cas.

A la vue du profil de la transition en réchauffement, il paraît maintenant cohérent d'effectuer des ajustements Curie-Weiss du domaine paraélectrique sur ces mesures afin d'obtenir des informations complémentaires sur la nature de la transition ferroélectriques. Pour déterminer certains paramètres, les données de température et de la constante diélectrique ϵ_r (dans la phase paraélectrique) ont été ajustées selon (Eq.I.3) pour les trois compositions dopées PZT-xNY en utilisant Origin software. Les résultats de la régression linéaire à 1KHz sont reportés dans la Figure III.12. Il est à noter que seule la partie réelle est analysée, car plus facile à exploiter et qu'une étude de la partie imaginaire conduirait aux mêmes conclusions. Toutefois, pour une raison expérimentale liée à la régulation thermique, ces paramètres n'ont pu être calculés pour le composé PZT-0NY où l'amplitude de la transition est trop loin.

Le petit écart des données expérimentales par rapport à la courbe linéaire ressort clairement de la figure III.12. Il est à noter que la déviation des données par rapport au comportement de Curie-Weiss commence à une température T_d supérieure à celle de T_m ,

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

comme indiqué sur la figure ci-dessous. Tel comportement a déjà été largement noté et étudié sur des systèmes pérovskites dopés [46, 47] et nous permet de prévoir le caractère diffus de la transition de phase (DPT).

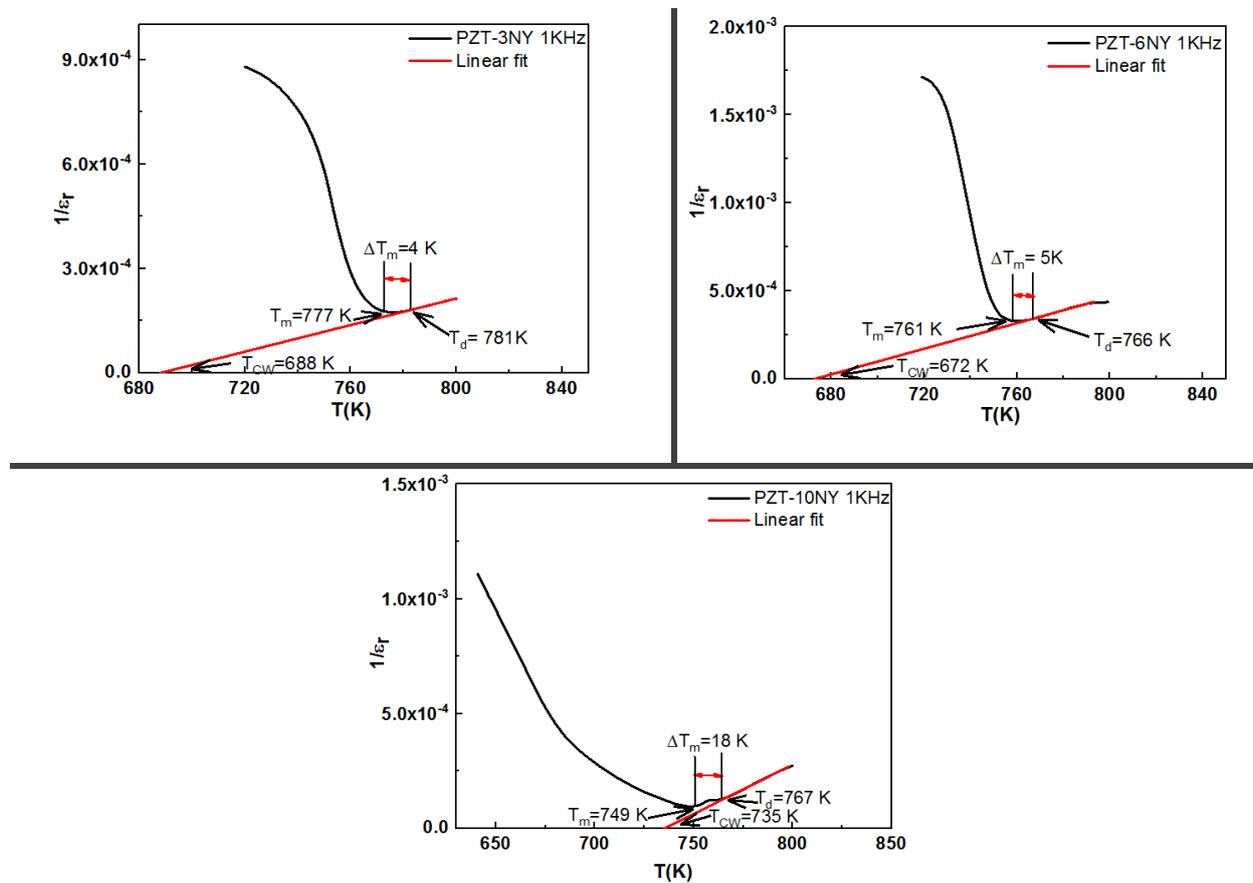


Figure III.12. Inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique avec le fit Curie-Weiss extrapolant la température T_{CW} caractéristique, et la température de déviation T_d pour la composition $x=0,03 ; 0,06 ; 0,10$

Le paramètre ΔT_m a été défini pour illustrer le degré d'écart par rapport à la loi de Curie-Weiss [48], autrement dit l'amplitude de la dispersion en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique. Les valeurs de ΔT_m ont été présentées dans le tableau III.3.

$$\Delta T_m = T_d - T_m \quad \text{Eq.III.6}$$

D'après le tableau III.3. On constate que les valeurs de C , entre 10^4 et 10^5 , montrent que la transition de phase est displacive, comme pour les autres BZT ou PZT [42, 43]. Ainsi, dans le cas de cette solution solide, ΔT_m augmente avec la substitution, ce qui signifie que la dispersion en fréquence se renforce. Comme c'est déjà expliqué ci-dessus, la diminution des rayons ioniques diminue les interactions entre les ions du site B et les O^{2-} , résultant à la diminution de la température de transition T_m ainsi que la température de Curie T_{WC} [39, 40].

**Chapitre III : L'effet de Y³⁺ et Na⁺ sur la microstructure
et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT**

Tableau III.3. Paramètres critiques (constante de Curie Weiss C, température de Curie Weiss T_{CW}, température de déviation T_d, permittivité relative et température au maximum ε_m T_m et le degré d'écart ΔT_m) à 1 KHz et 1MHz déterminés par ajustement des données expérimentales

composition	C	T _{CW} (K)	T _d (K)	T _m (K)	ΔT _m (K)	ε _m
PZT-3NY à 1KHz	5.23×10 ⁵	688	781	777	4	5727
PZT-3NY à 1MHz	6.69×10 ⁵	542	790	779	11	2812
PZT-6NY à 1KHz	2.75×10 ⁵	672	766	761	5	3035
PZT-6NY à 1MHz	1.84×10 ⁵	668	770	762	8	1871
PZT-10NY à 1KHz	2.33×10 ⁵	735	767	749	18	10400
PZT-10NY à 1MHz	2.32×10 ⁵	693	780	764	16	1339

Les matériaux ferroélectriques complexes sont connus pour dévier du comportement Curie-Weiss traditionnel et peuvent être décrit à l'aide de la loi de Curie – Weiss modifiée, donnant accès au paramètre γ, coefficient dit de dispersivité, caractéristique, au même titre que les ΔT_m, de la dispersion en fréquence des transitions relaxeurs ou intermédiaires (Eq.III.7) [49, 50].

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C'} \quad (\text{à } T > T_m) \quad \text{Eq.III.7}$$

En résolvant l'Eq.III.7, on obtient une équation d'une droite avec :

$$y = \ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m}\right) \text{ et } x = \ln(T - T_m) \quad \text{Eq.III.8}$$

Où ε_m et T_m : permittivité et température au maximum de la courbe. La pente de la droite donne la valeur de γ et à partir de l'ordonnée à l'origine on calcule la valeur de C'. Plus γ est proche de 1, plus on se rapproche d'un ferroélectrique classique. A l'inverse, plus il est proche de 2, plus on se rapproche d'un ferroélectrique relaxeur.

La figure III.13 présente l'évolution de ln(1/ε_r – 1/ε_m) en fonction de ln(T-T_m) à 1 KHz dans le domaine de température T>T_m, pour toutes les céramiques PZT-xNY. Les points dispersés montrent les données expérimentales et la ligne sur le graphique représente l'ajustement de la loi de Curie-Weiss modifiée.

On constate une dépendance linéaire entre les deux quantités logarithmiques est évidente quelle que soit la composition. Les valeurs de γ sont comprises entre 1 et 2, elles diminuent au minimum à x = 0,06 at.%, puis augmentent de nouveau à x = 0,1 at.%. Ce résultat indique que le dopage avec des cations de la famille des terres rares et alcalins dans le même site ont une certaine influence sur la diffusivité du système complexe étudié.

La diffusion de la transition de phase est supposée être due à l'apparition de fluctuation de composition et de polarisation, qui est due à la faible différence d'énergie entre les phases à basse et à haute température autour de la transition. Une autre explication possible de cette

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

diffusion est la distribution inhomogène des cations dans le site B [22] ou à des contraintes mécaniques dans les grains [51]. Notons que les propriétés diélectriques et mécaniques du système FE en dessous leurs T_c sont en général en fonction de l'état de polarisation et de contrainte.

Setter et al. [52] rapportent que le comportement de relaxation/diffusion des matériaux est associé au désordre de la distribution des ions des sites B. par conséquent, la variation constatée propose que la substitution à partir de $x=0.03$, augmente le degré de l'ordre systématique. Par conséquent, le comportement diélectrique normal prédomine. La valeur γ maximale est inférieure à celle rapportée dans la littérature [53].

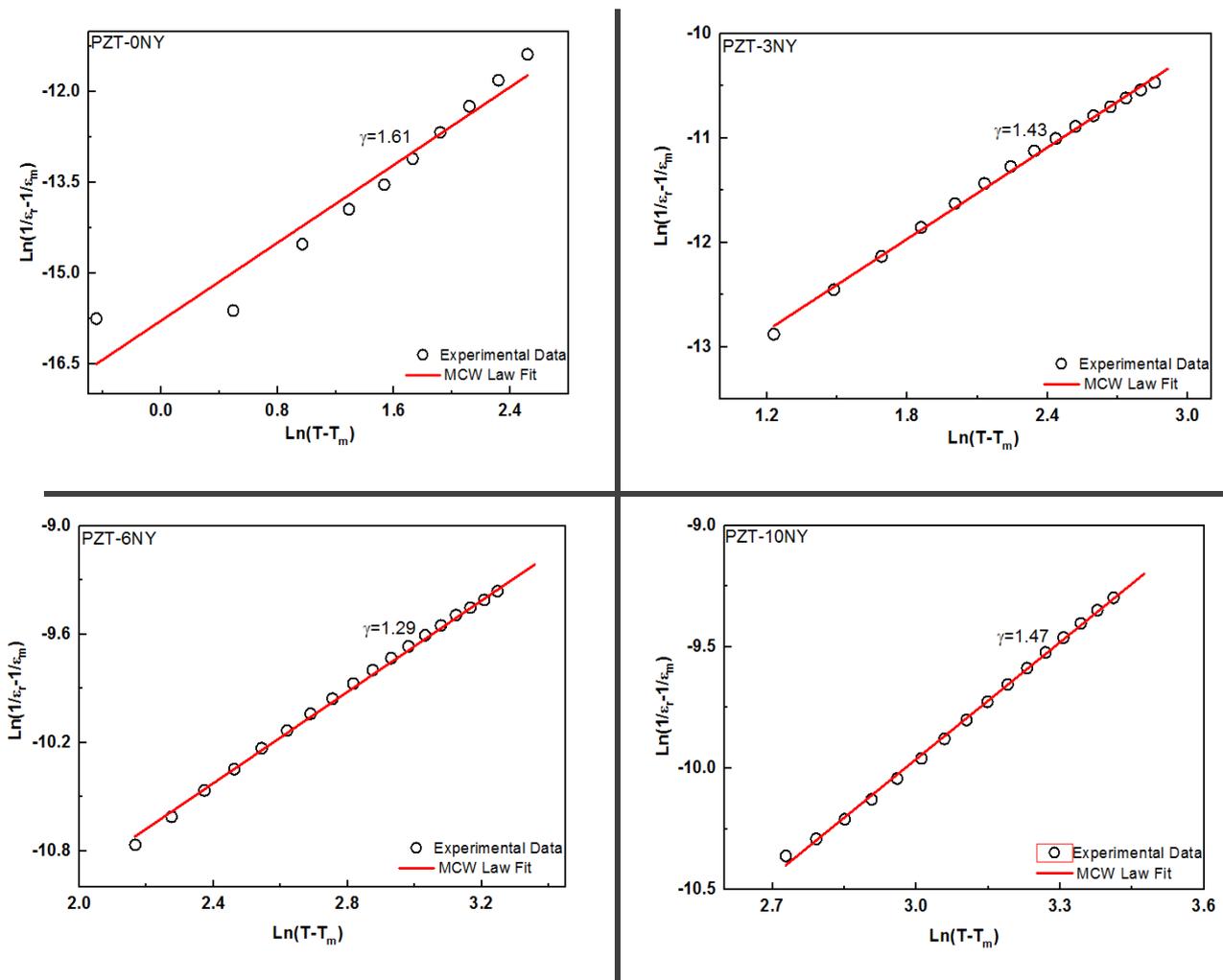


Figure III.13. Affinement linéaire du graphique $\ln(T_m-T)=f(\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m))$ à 1KHz pour les compositions PZT-xNY

III. 5. Cycle d'hystérésis ferroélectriques des PZT-xNY

Les mesures de cycles d'hystérésis ferroélectriques ont été réalisées sur un montage Tower-Sawyer, et leur principe ainsi que leur déroulement est décrit dans le Chap II. Avant toute mesure polarisation-champ électrique, une vérification systématique de la validité du cycle de courant $I=f(E)$ a été faite. Dans le cas habituel, une saturation apparaît (I décroît quand E augmente) confirme ainsi le caractère ferroélectrique des cycles de polarisation d'un ferroélectrique. L'examen des cycles de courant permet par ailleurs de réaliser une compensation physique (par des capacités et résistances ajustables) des contributions parasites perturbant la mesure.

Les résultats des mesures des cycles d'hystérésis $P=f(E)$ ont été effectuées à température ambiante à une fréquence fixe de $f = 3$ Hz. Signalons ici, que les tracés des cycles hystérésis sont effectués uniquement pour ces composition polarisées PZT-0NY, PZT-6NY et PZT-10NY (Fig.III.14).

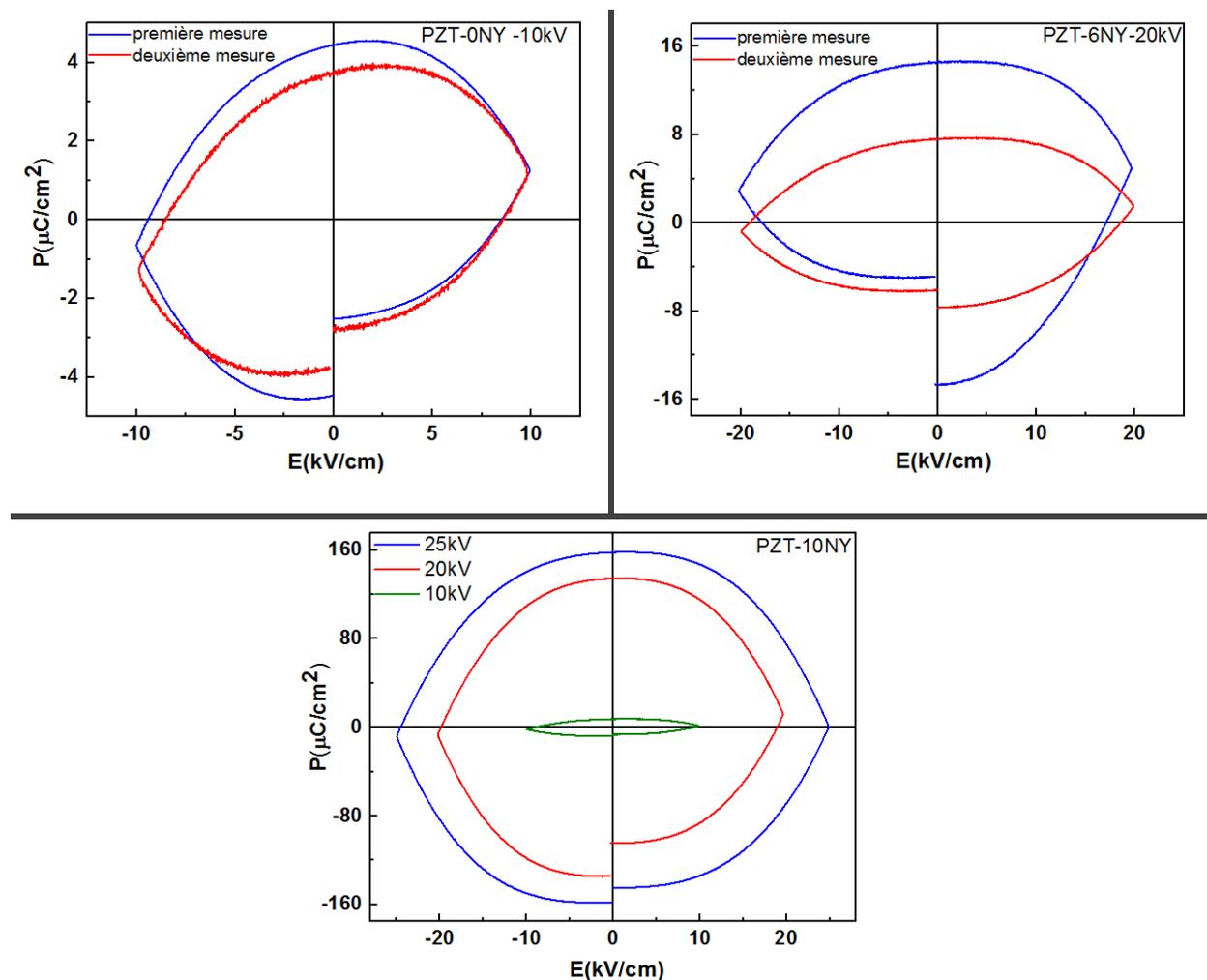


Figure III.14. Cycle d'hystérésis des céramiques PZT-0NY, PZT-6NY et PZT-10NY à la température ambiante à 3Hz

Chapitre III : L'effet de Y^{3+} et Na^+ sur la microstructure et les propriétés physiques de la solution Solide: PZT

Le comportement des PZT-xNY est totalement différent. En effet, dans ces conditions de mesure de température et de temps de polarisation, les céramiques étudiées présentent un cycle mal formé et non saturé ; Il a été impossible d'obtenir des cycles ferroélectriques pour PZT-0NY, comme pour PZT-6NY et PZT-10NY, et ce malgré des champs électriques appliqués deux fois plus importants, jusqu'à $25kV.cm^{-1}$. Cela peut probablement être lié à une polarisation extrêmement faible pour ces compositions.

En d'autres termes, cela implique soit un champ électrique de mesure trop faible, par rapport au champ coercitif ainsi trop élevé, soit l'impossibilité d'induire un état ferroélectrique par alignement des dipôles à température ambiante. Cependant, l'ouverture des cycles mesurés peut être une preuve de présence des pertes qui sont probablement due aux nombre de dopants choisies, et qui ont produit une conductivité électrique plus élevée donc une résistivité plus faible.

En effet, une ultime possibilité serait que ce matériau synthétisé ne correspond à aucune étude déjà développée sur les PZT par la communauté scientifique. Ses liens particuliers avec l'existence de deux anomalies pourraient en être la cause. Il sera donc très important d'obtenir des céramiques exploitables (peu conductrice), plus dense ou amincies pour réaliser des mesures complémentaires et déterminer formellement le comportement de la polarisation en fonction de la température.

Conclusion

L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) à température ambiante montre une structure pérovskite pour toutes les substitutions du matériau PZT-xNY. La taille moyenne des cristallites augmente avec la substitution ionique au niveau des sites A et B dans le matériau $PbZrTiO_3$. L'étude de cette solution solide a montré une forte corrélation entre la composition dans le site A et le comportement diélectrique particulier. En effet, la substitution par le Na et le Y ($x \leq 0.1$) réduit la permittivité diélectrique du matériau et augmente sa tangente de pertes diélectriques à la température ambiante sur une large gamme de fréquence de 1 KHz à 1 MHz. Avec l'augmentation de x% Y^{3+} , certains ions terre rare Y^{3+} ont tendance à occuper le site A en plus de site B, où le processus de substitution et compensation de charge a été représenté par les équations de Kroger vink. L'analyse de la nature de transition ferroélectrique-paraélectrique par affinement Curie Weiss dans le domaine paraélectrique a enregistré une déviation modérée du comportement thermique par rapport à cette loi, cela nous a permis de prévoir ainsi de confirmer par la suite au moyen de l'affinement Curie Weiss modifié le caractère diffus de la transition de phase pour ce système.

De plus, la caractérisation ferroélectrique a montré que la substitution ionique du Pb au niveau des sites A par le Na et Y produit un changement embrouillé dans le comportement ferroélectrique. Des essais auraient été de réussir à obtenir des cycles d'hystérèses ferroélectriques dans cet état, malheureusement nous n'avons pu appliquer de forts champs. Il sera ainsi très important d'obtenir des matériaux céramiques exploitables (donc peu conducteurs), ou des céramiques encore plus denses ou amincies pour effectuer de telles mesures.

Références bibliographiques

- [1] A.R. James, R. Kumar and M. Premkumar, *J. Alloys Compd.*, 2010, **496**, 624–627.
- [2] P. Air-Gur and L. Benguigui, *Solid State Commun.*, 1974, **15**, 1077–1082.
- [3] B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, 116–223.
- [4] N. Abdessalem, Z. Necira, M. Abba and A. Boutarfaia, *J. Fund. Appl. Sci.*, 2012, **4**, 72–78.
- [5] R. Makhloufi, Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : $\text{Pb}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}[\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,42}(\text{Al}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_{0,05}]\text{O}_3$ de structure pérovskite, Thèse de Magister, Université de Biskra Algérie, 2000.
- [6] A. Boutarfaia, Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone–Titanate de Plomb notée PZT dans le système: $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0,2}, \text{Ni}^{2+}_{0,2}, \text{Sb}^{5+}_{0,6})\text{O}_3$, Thèse de Magister, Université de Constantine Algérie, 1992.
- [7] C. Benhamideche, Synthèse et Etude de la coexistence de phases tétragonale Rhomboédrale dans la solution solide de Zircone -Titanate de Plomb, Thèse de Magister, Université de Constantine Algérie, 1998.
- [8] S. ZAHI, Etudes de nouveaux matériaux de céramiques dans le système: $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, Thèse de Magister, Université de Biskra Algérie, 2002.
- [9] A. ZEKRI, Synthèse, Caractérisation par la Diffraction des RX et Etude des Propriétés Piézoélectriques de la Solution Solide $0,51 \text{PbZrO}_3\text{-}0,47\text{PbTiO}_3\text{-}0,01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, Thèse de Magister, Université de Biskra Algérie, 2005.
- [10] J.V. Biggers and Venkataramani, *Mat. Res. Bull.*, 1978, **13**, 717–722.
- [11] G.F. Fan, M.B. Shi, W.Z. Lu, Y.Q. Wang and Fei Liang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**, 23–28.
- [12] G. Peng, D. Zheng, C. Cheng, J. Zhang, H. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 2017, **693**, 1250–1256.
- [13] F. Gao, C.J. Wang and X.C. Liu, *Ceram. Int.*, 2007, **33**, 1019–1023.
- [14] J. Li, R. Duan, M. Yan and A. Song, *J. Mater. Sc.*, 2018, **29**, 15926–15930.
- [15] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (J.F. Wei, Trans.) (Science Press, Beijing), 2003, 4–31.
- [16] K. Watanabe, H. Ohsato and H. Kishi, *Solid State Ion.*, 1998, **108**, 129–135.

- [17] S. Sarangi and B. Behera, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2014, **25**, 3427–3439.
- [18] D. Shan, Y.F and Qu and J.J. Song, *Solid State. Commun.*, 2007, **141**, 65–68.
- [19] R.F. Zhang, H.P. Zhang, J. Ma, Y.Z. Chen and T.S. Zhang, *Solid State. Ion.*, 2004, **166**, 219–223.
- [20] F. Carmona, M. L. Calzada, E. Romada, R. Sirera and J. Mendiola, *Thin Solid Films*, 1996, **279**, 70–74.
- [21] J. Mendiola, P. Ramos, and M. L. Calzada, *J. Phys. Chem. Solid.*, 1998, **59**, 1571–1578.
- [22] Z. Necira, Etude de Système Quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2018.
- [23] M. Hammer and M.J. Hofmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**, 3277–3284.
- [24] R.F. Zhang, H.P. Zhang, J. Ma, Y.Z. Chen and T.S. Zhang, *Solid State. Ion.*, 2004, **166**, 219–223.
- [25] T. Zhao, Q. Zhu and R. Xu, *Ceram. Int.*, 2019, **45**, 1887–1892.
- [26] A. Limpichaipanit and A. Ngamjarrojana. *Ferroelectrics*, 2015, **486**, 57–65.
- [27] R.N. Choudhary and J. Mal, *Mater. Lett.*, 2002, **54**, 175–180.
- [28] H. R. Rukmini, R. N. Choudhary and V. Rao, *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 4815–4819.
- [29] X. Huang, J. Peng and J. Zeng, *Ceram. Int.*, 2019, **45**, 6523–6527.
- [30] C. Ang, Z. Yu and L. Cross, *Phys. Rev B.*, 2000, **62**, 228–236.
- [31] T. Lamcharf, N. Echatoui and S. Sayouri, *Smart Mater. Energy Commun. Secur.*, 2008, 205–219.
- [32] A.K. Singh, *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**, 5167–5172.
- [33] V. Koval, C. Alemany and J. Briancin, *J. Electroceram.*, 2003, **10**, 19–29.
- [34] M. A. Hentati, Effects Des Inhomogénéités Locales et des Contraintes Extérieures sur les Propriétés Diélectriques et structurales des monocristaux aux PZN-X%PT, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Paris France, 2013.
- [35] L. El Hachemi Omari, Elaboration par Voie Sol-Gel et Caractérisation Physicochimique et Electrique de PbTiO_3 Dopé au Fer et au Lanthane, Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdallah Fès Maroc, 2008.
- [36] E. Perez-Delfn, J.E. Garcia and D.A. Ochoa, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 034106 (1–7).

- [37] H. Liu, R. Nie and Y. Yue, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 11359–11364.
- [38] T. Badapanda, S.K. Rout and S. Panigrahi, *J. Korean Phys. Soc.*, 2009, **55**, 749–753.
- [39] X. G. Tang, K. H. Chew and H. L. W. Chan, *Acta Mater.*, 2004, **52**, 5177–5185.
- [40] N. Sawangwan, J. Barrel, K. MacKenzie and T. Tunkasiri, *Appl. Phys A.*, 2008, **90**, 723–730.
- [41] M. Abba, *Synthèse, Caractérisation et Etude des Propriétés Piézo-Electriques des Céramiques de Type PZT:Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O₃*, Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2013.
- [42] E.R. Camargo, C.M. Barrado and C. Ribeiro, *J. Alloy. Compd.*, 2009, **475**, 817–821.
- [43] L.P. Santos, E.R. Camargo and M.T. Fabbro, *Ceram. Int.* 2007, **33**, 1205–1209.
- [44] S.K. Ghosh and S.K. Rout, *Curr. Appl. Phys.*, 2016, **16**, 989–1000.
- [45] D.K. Mahato, R.K. Chaudhary and S.C. Srivastava, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**, 1613–1615.
- [46] PZT doped Nd : M. Mohiddon, A. Kumar and K.L. Yadav, *Phys B.*, 2007, **395**, 1–9.
- [47] R. Rukmini, R. Choudhary and V. Rao, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, **55**, 108–114.
- [48] Z. Yu, C. Ang, R. Guo and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 1285–1293.
- [49] K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectrics*, 1982, **44**, 55–91
- [50] W. G. Cady, *Piezoelectricity* (McGraw – Hill, New York), 1946.
- [51] M. Usman, *Studies of Ferroelectric and Multiferroic Behavior in [Ba(Zr,Ti)O₃]_{1-y}:[CoFe₂O₄]_y System*, Doctoral Thesis, University of Islamabad Pakistan, 2015.
- [52] N. Setter and L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**, 4356–4360.
- [53] S. Shannigrahi, F. Tay, K. Yao and R. Choudhary, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 163–170.

CHAPITRE IV

***Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}***

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

Introduction

Après avoir exploré de manière intensive dans le chapitre II les conditions de synthèse des céramiques massives par voie solide, dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques de céramiques sans plomb $BaZrTiO_3$ de structure pérovskite élaborées par voie solide classique. Il s'agit des matériaux suivants : (BZTW1), (BZTW2), (BZZT-2Y) et (BZZT-4Y). Les matériaux BZZT-2Y et BZZT-4Y ont été obtenus par substitution du Baryum au niveau des sites cristallographiques A par l'Yttrium, tandis que les matériaux BZTW1 et BZTW2 ont été obtenus par substitution du Titane par le Zirconium au niveau des sites cristallographiques B, dans l'espoir de substituer les céramiques contenant du plomb et d'améliorer d'avantage leur propriétés. Les différents taux de substitution au niveau des sites A et B ont été choisis de façon à ce que chaque matériau synthétisé présente à la température ambiante un comportement électrique déterminé dans le but d'étudier ses propriétés dans l'état électrique : ferroélectrique.

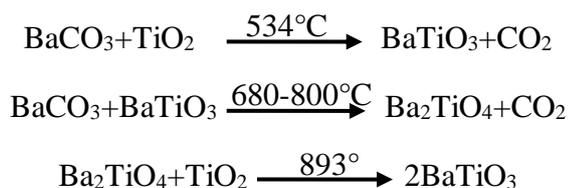
Nous abordons tout d'abord une étude diélectrique complète en suivant l'évolution des parties réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence, pour comprendre la nature du comportement ferroélectrique des échantillons, c'est-à-dire déterminer si les compositions étudiées sont des ferroélectriques classiques, relaxeurs ou possèdent un caractère intermédiaire (transition de phase diffuse).

Ensuite, la dernière partie concerne l'investigation des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques (l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué) des compositions étudiées. Nous rapportons sélectivement des coefficients piézoélectriques de charge et des coefficients de couplage plan (d_{31} et k_p).

IV. Comportement thermique et formation de phase de la solution solide BZT: Travaux antérieurs

Pour comprendre le mécanisme réactionnel qui se produit lors de la formation des céramiques BZT, plusieurs études ont été réalisées par différents chercheurs. En général, il y a des contradictions concernant les séquences de réaction et en particulier la formation des composées intermédiaires ($BaCO_3$, $BaTiO_3$, Ba_2TiO_4 , $BaZrO_3$). Les séquences réactionnelles d'après quelques chercheurs :

La présence d'une phase intermédiaire de Ba_2TiO_4 a été rapportée par Taibi et Chaguetmi [1] qui a proposé un processus de trois étapes :



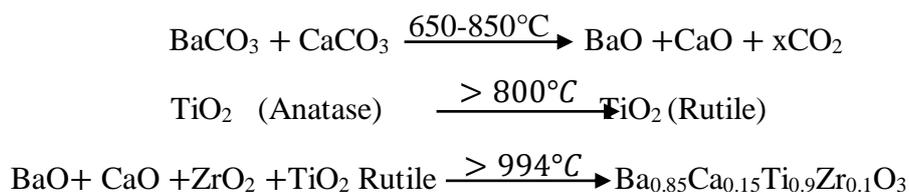
Frattini et Lorito [2] ont proposés une séquence réactionnelle qui ne diffère qu'aux températures des étapes de la réaction pour celui de Taibi. Ils ont montré aussi que la

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

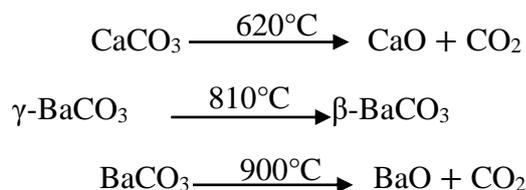
crystallisation commence à des températures plus basses si plus d'énergie du broyage est fournie. C'est-à-dire en augmentant la durée de broyage, les poudres BZT auront plus de réactivité en raison de leur plus petite taille de particules et donc leur surface spécifique plus élevée.

Récemment, plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme réactionnel de formation de la solution solide BZT, et ils ont rapporté l'effet de l'ajout de l'oxyde dopant ($CaCO_3$) sur les séquences de réaction. Nous mentionnons certaines de ces recherches :

Z. Wang et J. Wang [3] ont proposé le processus:



Louaer et S. Chaguetmi ont suggéré un processus similaire à celui de Z. Wang et J. Wang:



P. Mishra et P. Kumar [4] ont confirmé que le processus de cristallisation des compositions x BZT-(1-x)BCT n'aurait lieu qu'à partir de température de $1012^\circ C$ par l'apparition d'un pic exothermique dans les courbes de DSC [5, 6] à la même température mentionnée.

IV.1. caractérisation des phases par ATG/DSC

Nous avons suivi la formation de la phase BZT, ainsi que les réactions intermédiaires (décomposition, oxydation, ...etc.) par calorimétrie différentielle à balayage DSC couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG de l'ambiante jusqu'à $1360^\circ C$. Cette analyse apporte un complément d'information sur la synthèse et ces conditions thermiques (température de formation de la phase désirée). La Figure IV.1. a et b montre les résultats de cette analyse pour les poudres choisies BZZT-4Y et BZTW2 respectivement.

Un pic endothermique moyennement large a été observé dans les deux courbes DSC à 115 et $140^\circ C$, et qui correspond à une perte de masse d'environ 2.9 et 0.8% au dessous de $450^\circ C$. Cela peut être attribué à la décomposition de l'eau lors de la décomposition thermique des précurseurs [7] et de certaines humidités et impuretés absorbées de l'atmosphère pendant le processus de synthèse [8].

Le deuxième pic large exothermique vers 650 et $730^\circ C$ correspond au début de la réaction entre $BaCO_3$ et TiO_2 pour former la phase $BaTiO_3$ et libération de CO_2 [9] selon la réaction suivante :

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**



Où l'émission de CO_2 provoque une perte de masse d'environ 4.5 et 2.7 % au dessus de 500°C sur les courbes TG. Des travaux antérieurs suggèrent que la température de début de formation du $BaTiO_3$ est inférieure à 600°C [10, 11], ainsi inférieure à celle du $BaZrO_3$ [12]. En outre, aucune perte de poids n'a été enregistrée au dessus de la température de 1130 et 1330 °C pour BZZT-4Y et BZTW2 respectivement.

Il est à signaler que les deux pics ; endothermique et exothermique ; de décomposition de $BaCO_3$ (environ 830°C) qui n'ayant pas encore réagit [2, 13] et la formation du matériau $BaZrTiO_3$ (environ 1012) [14] n'ont pas été enregistrés à cette vitesse de chauffage utilisée dans cette expérience. La dernière réaction de formation de la phase BZT peut être exprimée comme suit :



Enfin, en comparant la variation des deux courbes DSC, il est clair que l'échantillon dopé en yttrium a complètement cristallisé à 1200°C tandis que l'échantillon non dopé semble être totalement cristallisé à $T > 1300$ °C.

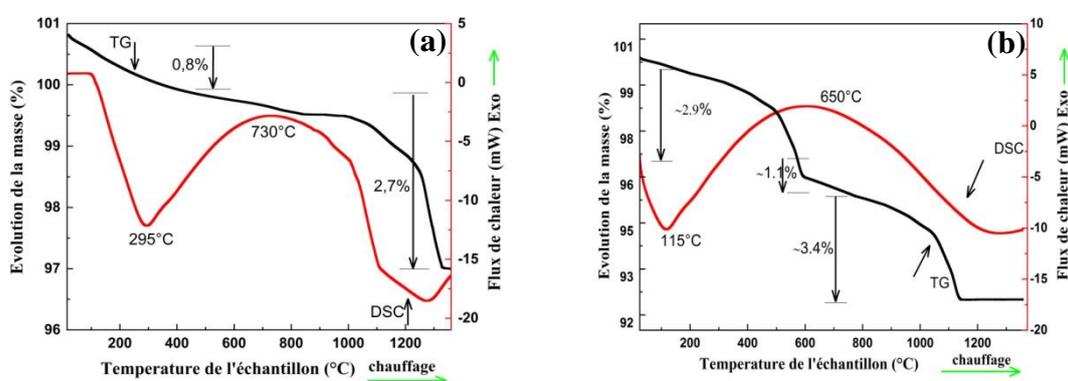


Figure IV.1. Courbes TG-DSC de la poudre non calcinée de mélange.
(a) BZTW2, (b) BZZT-4Y

IV.2. Etude structurale des matériaux synthésés

IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La caractérisation du matériau par diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier la structure cristalline des phases préparées et de s'assurer de leur pureté. Les diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante des poudres BZZT-2Y, BZZT-4Y, BZTW1 et BZTW2 frittées à 1300°C pendant 3 heures sont représentés sur la figure IV.2.

La substitution de l'élément Ti^{4+} par l'élément Zr^{4+} ayant un rayon ionique plus grand 0.605 Å et 0.72 Å respectivement [15] conduit à une augmentation des paramètres cristallins

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

de la maille, par conséquent le déplacement des positions des réflexions vers les angles les plus bas (2θ) avec l'augmentation du taux de zirconium pour la composition BZTW2. En revanche, la position des pics se déplace légèrement vers les hauts angles (2θ) lorsque le taux de Y augmente dans la composition BZZT-4Y (Fig.IV.2.b). Quantitativement, ce déplacement est dû à la taille de l'ion Y^{3+} (0.86 Å) qui est inférieure à celle de l'ion Ba^{2+} (1.61 Å) [16]. Qualitativement, en se basant sur la loi de Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$, le paramètre 2θ évolue avec la diminution des paramètres de la maille, ce qui cause la diminution du volume et la distorsion de la structure cristalline [17].

Ce résultat est en bon accord avec les travaux antérieurs de Liang et al. [18], de Sun et al. [19], de Dobal et al. [20], ainsi que les travaux de Zhang et al. [21] sur l'effet du Co sur le système $BZ_{0.05}Ti_{0.95}O_3$. Ils ont rapporté que les pics de diffraction se déplacent vers les angles les plus élevés lorsque le taux de dopage atteint 0.8 mol%. Ce phénomène imprévu peut être attribué à deux raisons, d'une part, à cause de la solubilité limitée de Co^{2+} l'excès en ions Co^{2+} va s'accumuler aux joints de grains. Par conséquent, le réseau cristallin n'augmenterait plus avec une nouvelle augmentation de concentration en Co^{2+} . En revanche, un excès de charges négatives va se générer au fur et à mesure que les ions Co^{2+} s'introduisent dans BZT, en raison de la valence inférieure de Co^{2+} par rapport à Zr^{4+}/Ti^{4+} . Ainsi, des lacunes d'oxygène vont se générer pour maintenir l'équilibre électrique, qui entraîne une distorsion et contraction de la maille [22, 23]. Néanmoins, l'effet de lacune d'oxygène semble être le facteur principal à ce taux élevé de dopage en Co^{2+} .

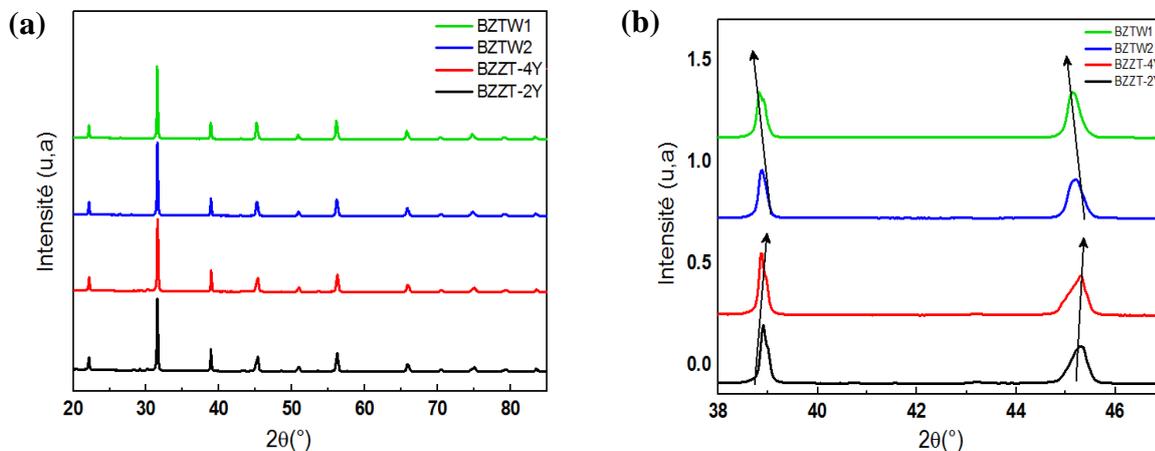
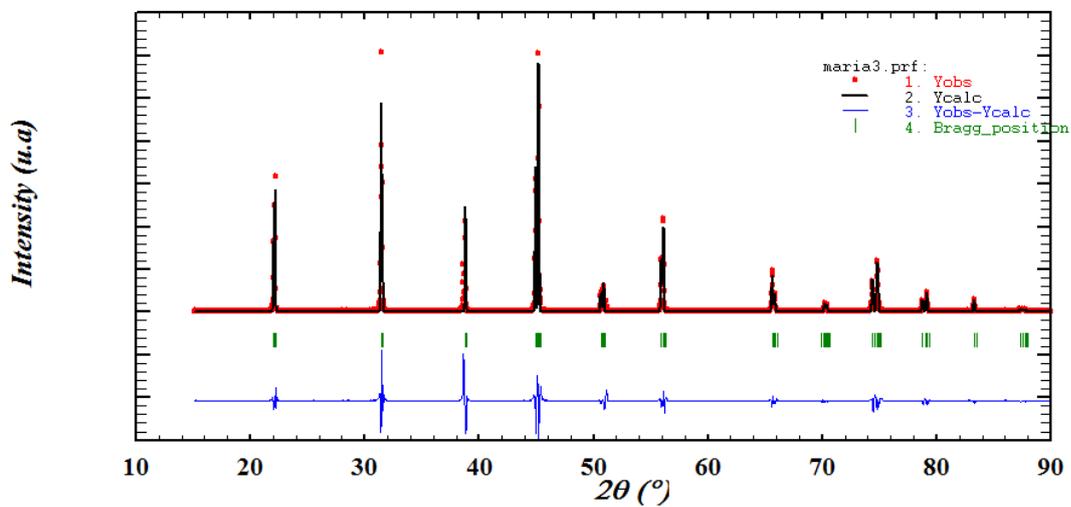
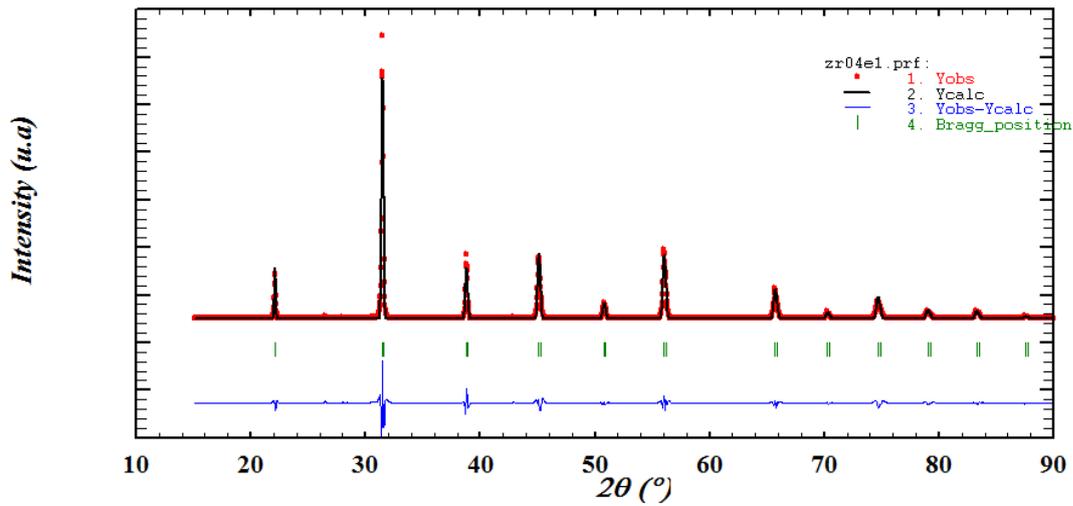
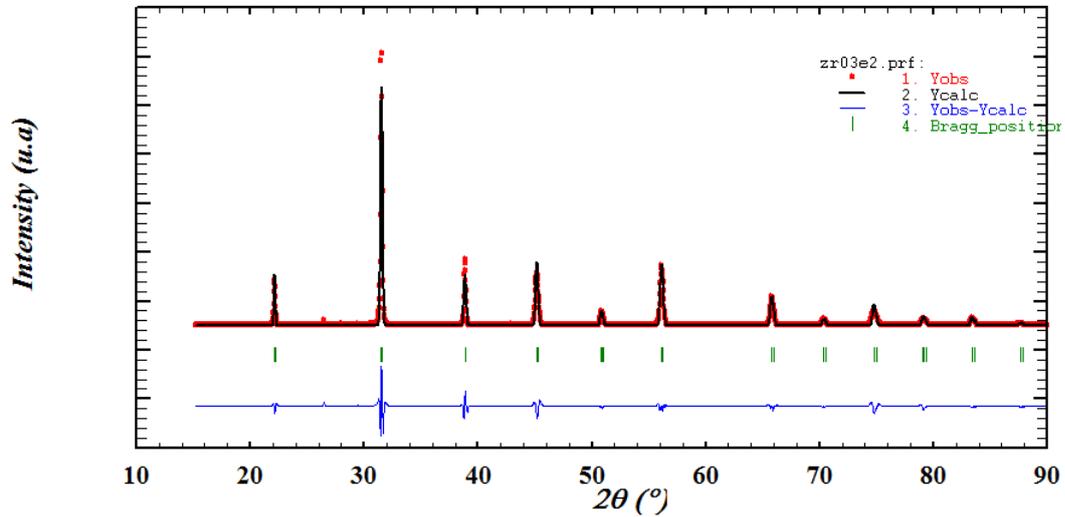


Figure IV.2. (a) Diffractogrammes X correspondant aux solutions solides BZTW1, BZTW2 et BZZT-xY à la température ambiante. (b) Elargissement d'une raie de diffraction enregistré à partir de mêmes solutions étudiées

Pour avoir une idée sur l'évolution des paramètres cristallins et confirmer ces hypothèses, nous avons entrepris un ajustement de profil en utilisant les deux programmes Diffrac Eva et Full Prof [24]. La figure IV.3 montre les diffractogrammes X affinés pour les quatre phases. En effet, il a été annoncé dans la littérature que BZT cristallisé dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3m$ à la température ambiante [25, 26], sur cette base nous avons entrepris notre affinement des paramètres cristallins des phases préparées.

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

Nous avons pu obtenir un facteur d'accord satisfaisant (χ^2) pour l'affinement des phases BZZT-2Y, BZZT-4Y dans le groupe d'espace $Amm2$, et qui sont indexées par les plans: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310) et (311) confirmés par le fichier ICDD (International Center Diffraction Data) Réf. 04-023-7376.



**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

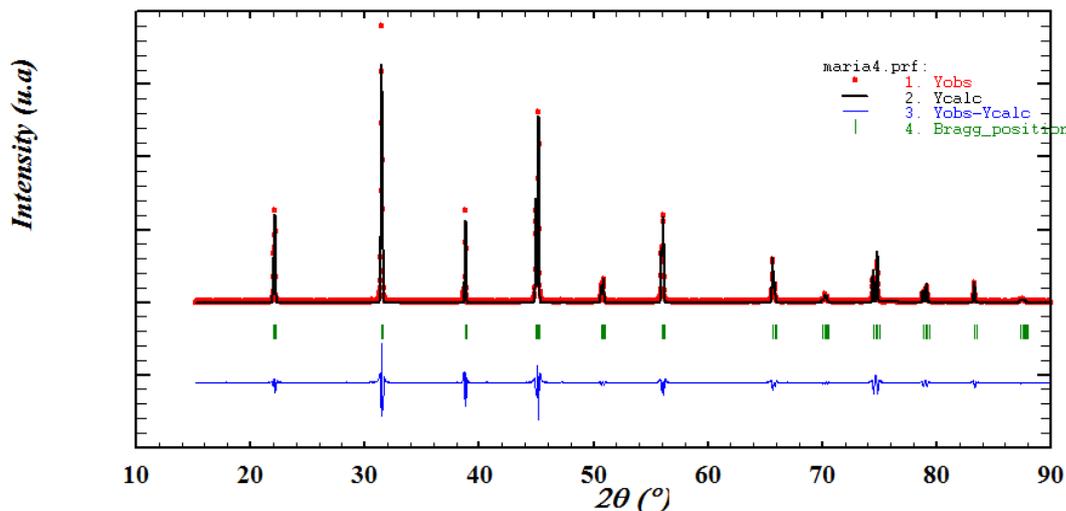


Figure IV.3. Diffractogrammes X enregistrés et calculés par la méthode de Rietveld pour les compositions BZTW1, BZTW2 et BZZT-xY. Les symboles représentés par des carrés rouges illustrent les données observées et le trait plein en noir le modèle calculé. Les marqueurs verticaux en vert montrent les positions des réflexions de Bragg calculées. Le résidu entre les deux diffractogrammes est représenté en bleu

Dans le cas de composés BZTW1 et BZTW2, Les affinements réalisés avec une structure tétragonale ont convergé vers des résultats présentant de petit écart d'intensité entre le diffractogramme simulé et celui obtenu expérimentalement, et l'affinement dans le groupe d'espace $P4mm$ a permis d'obtenir des paramètres de reliabilité plus faible que dans le cas d'une symétrie orthorhombique et cubique, en bon accord avec le fichier ICDD Réf. 01-083-8301. Néanmoins, la présence d'un mélange de deux phases à température ambiante (orthorhombique, quadratique) dans ces quatre compositions est probable (Fig IV.4). La variation des paramètres de maille, déterminés à l'aide de la méthode Rietveld, des quatre céramiques est présentée dans le tableau IV.1. Comme on peut le voir, les données obtenus semblent en accord avec les diagrammes de diffraction et confirment les hypothèses précédentes.

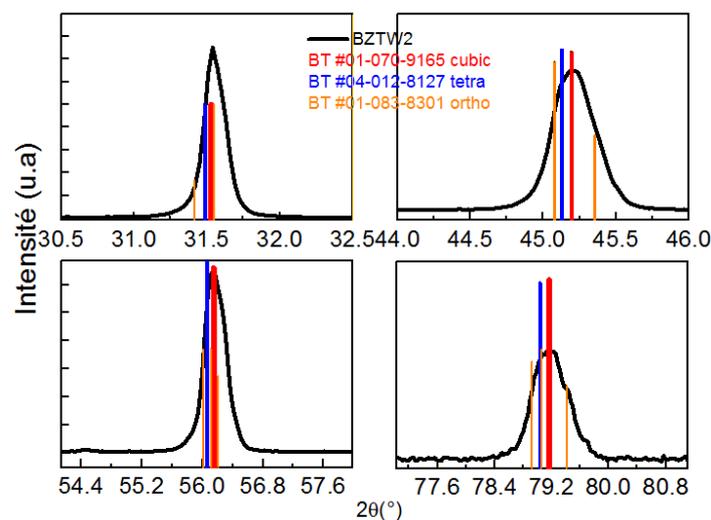


Figure IV.4. Concordance des positions de pics de diffraction pour BZTW2 avec celles des fiches JCPDS de référence

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

En deuxième approximation, le frittage à 1300°C des quatre compositions BZTW1-2 et BZZT-xY a permis d'obtenir une phase isostructurale à la pérovskite $BaTiO_3$ possédant un groupe d'espace $P4mm$ et $Amm2$ respectivement. Néanmoins, dans le cas d'une phase quadratique/orthorhombique pure telle que $BaTiO_3$, une seule réflexion (222) doit être observée dans le diagramme de diffraction des rayons X. En réalisant un zoom sur le pic situé à 83,4° pour BZTW1 et BZTW2 et à 65.8° pour BZZT-2Y et BZZT-4Y (réflexion (222)) sur les diffractogrammes (Fig.IV.5), il est possible d'observer deux pics particuliers intéressants dus à la réflexion (222) induits par les radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de l'anticathode de cuivre ($K_{\alpha 2}$).

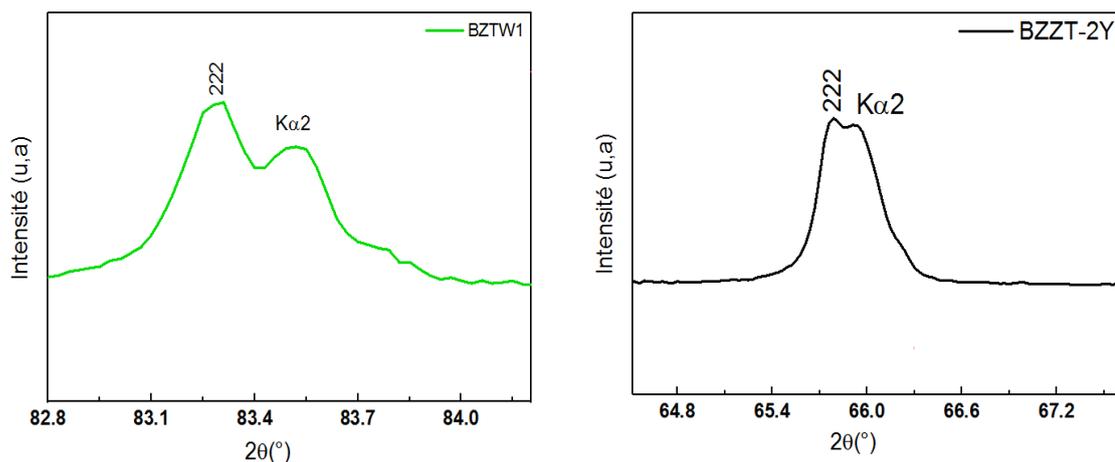


Figure IV.5. Diffractogrammes de rayons X avec un zoom sur la réflexion (222) des pastilles frittées à 1300°C

D'autre part, la synthèse de ces composés à cette température de frittage a conduit à la présence de phases secondaires en faibles quantités qui ont pu être identifiées pour BZTW1 et BZTW2, et dont les pics principaux sont localisés dans la plage angulaire 26°-30°, correspond au composé $BaWO_4$. La phase secondaire dans le cas des céramiques dopées à Y^{3+} s'agit de $BaZrO_3$, JCPDS 00-006-0399 [20].

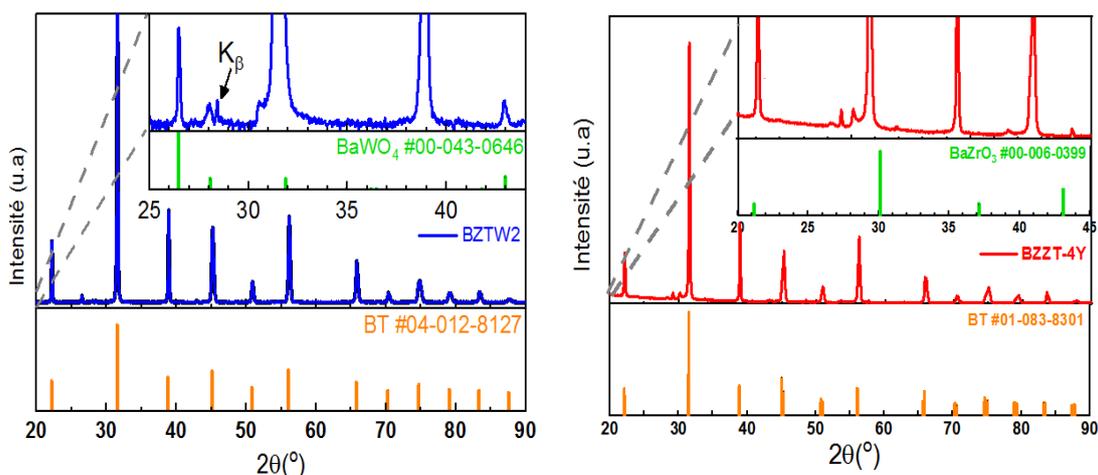


Figure IV.6. Comparaison des diffractogrammes des pastilles BZTW2 et BZZT-4Y frittés à 1300 °C avec des fiches JCPDS appropriés à la phase pérovskite et secondaire

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

D'après le tableau, on constate généralement que la densité mesurée des quatre échantillons est acceptable, qui prouve la bonne densification de ces composés dopé et non dopé à l'yttrium. Toutefois, pour les compositions BZTW1 et BZZT-4Y avec une teneur importante en Ti et Y respectivement, qui possèdent la valeur la plus basse de (V) et la plus élevée de (d_r), ces variations sont sans doute liées à la taille de ces ions comme il a été expliqué précédemment dans le chapitre III.1.2.3.

Tableau IV.1. Données cristallographiques et densités des différentes compositions

Paramètres	BZTW1	BZTW2	BZZT-2Y	BZZT-4Y
a (Å)	4.0112	4.0152	4.0044	4.0063
b (Å)	4.0112	4.0152	5.6693	5.6637
c (Å)	4.0071	4.0083	5.6755	5.6712
V (Å ³)	64.47	64.62	128.84	128.68
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	P4mm	P4mm	Amm2	Amm2
χ^2	9.81	10.86	3.63	4.21
R_{Bragg}	2.73	2.26	0.72	0.89
Rwp (%)	5.67	5.70	2.63	2.75
Rexp	1.81	1.73	1.38	1.34
Porosité	0.020	0.030	0.031	0.018
ρ_m (g/cm ³)	5.92	5.87	5.85	5.89
ρ_{th} (g/cm ³)	6.04	6.05	6.04	6.00
d_r (%)	98.0	97.0	96.9	98.2

IV.2.2. Etude du spectre vibrationnelle par spectroscopie Raman

Afin de compléter l'étude structurale sur ces quatre systèmes et déterminer les distorsions structurales locales, nous les avons analysés par spectroscopie Raman. Les résultats de l'analyse Raman mesurés à la température ambiante en fonction de la composition, présentés sur la figure IV.7, affirment que les spectres de deux compositions dopées à l'ion terre rare Y^{3+} ne sont pas significativement différents de ceux non dopés. Toutefois, quelques évolutions remarquables en fonction du taux de substitution par rapport aux BZT non dopés peuvent être observées. Comme il a été signalé dans la littérature [27], les différents modes actifs Raman impliqués dans les spectres sont dû à l'écart par rapport à la structure idéale de la pérovskite (cubique). Toutes les bandes à basse fréquence s'élargissent et se décalent vers les basses fréquences avec l'introduction de Y^{3+} dans la matrice de BZT traduisant l'augmentation de degré de symétrie ou la contraction du volume de la maille [28].

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

Comme le montre la figure IV.7, ces spectres sont composés de six bandes, qui peuvent être divisées en deux catégories, à savoir mode LO (Longitudinal Optique) et mode TO (Transversale Optique). Les principales caractéristiques spectrales des céramiques BZT sont : (a) deux bandes larges à 520 cm^{-1} [$A_1(\text{TO})$] et 252 cm^{-1} [$A_1(\text{TO})$], (b) une large et faible bande à 720 cm^{-1} [$A_1(\text{LO})/\text{E}(\text{LO})$], (c) une bande pointue et nette à 300 cm^{-1} [$B_1, \text{E}(\text{TO}+\text{LO})$], (d) une bande faible à 169 cm^{-1} [$A_1(\text{TO})$], représentant la phase orthorhombique. Enfin, une bande fine vers 70 cm^{-1} [$\text{E}(\text{TO})$]. Avec l'augmentation du taux Y^{3+} , un élargissement des pics avec augmentation de l'intensité est observé. Ainsi, le changement le plus notable est la persistance progressive de la bande à 252 cm^{-1} et le déplacement du pic à 300 cm^{-1} avec diminution d'intensité de cette bande caractéristique de la présence de la phase quadratique. Les bandes à $170, 252$ et 300 cm^{-1} étant visibles dans tous les spectres et à cause des instabilités structurales au voisinage de la T_{amb} induites par la présence d'une région de convergence de phases, les céramiques présentent donc un mélange de structure cristalline (orthorhombique quadratique) difficilement quantifiables.

De plus, ces échantillons sont caractérisés dans la région de nombre d'onde faible à moyen, par une bande fine vers 70 cm^{-1} [$\text{E}(\text{TO}_1)$] assigné à la vibration du site A de la pérovskite ($\text{Ba}-\text{O}/\text{Y}-\text{O}$) [29]. Les modes $A_1(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_2)$ observé respectivement à 169 cm^{-1} et 252 cm^{-1} sont attribués à la présence des octaèdres non polaire de ZrO_6 (clusters) [30]. selon les travaux antérieurs [31, 32], la bande nette à 300 cm^{-1} [$B_1, \text{E}(\text{TO}+\text{LO})$] correspond à la distorsion dans le site tétraédrique (B^{4+}), car le rayon ionique de $\text{Zr}^{4+}/\text{Zn}^{2+}/\text{W}^{6+}$ est différent de celui de Ti^{4+} et cela se traduit par la distorsion de la position central de la structure cubique. En outre, le mode [$A_1(\text{TO}_3)$] à 520 cm^{-1} est à cause de vibration d'élongation/étirement symétrique $\text{O}\rightarrow\text{B}\rightarrow\text{O}$ des sites octaédriques (BO_6) (clusters) [33]. Ce mode est commun à tous groupe de matériaux pérovskites. Le dernier mode [$A_1(\text{LO}_3)/\text{E}(\text{LO}_4)$] à 720 cm^{-1} confirme la distorsion d'une grande concentration des octaèdres polaires [BO_6] dans la phase ferroélectrique [34-36].

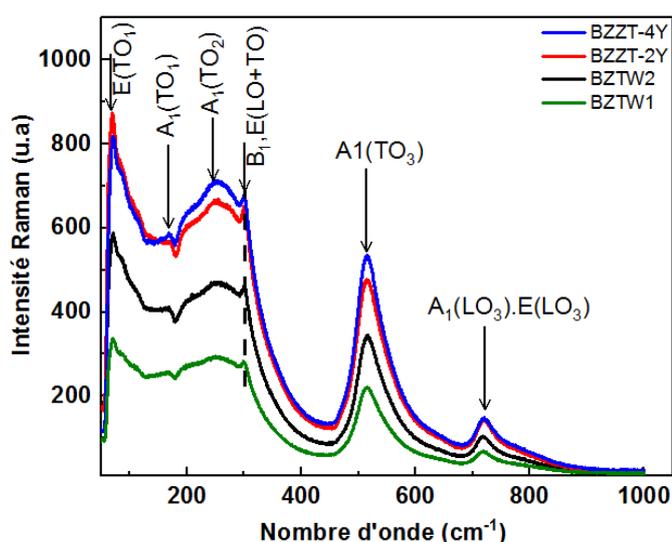


Figure IV.7. Spectre Raman des échantillons BZZT-4Y, BZZT-2Y, BZTW2 et BZTW1 analysés à température ambiante

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

Les déplacements et les modes Raman de la composition $BaTiO_3$ mesuré dans une gamme de fréquence de $100-740\text{ cm}^{-1}$ à température ambiante sont rassemblés dans le Tableau A. 3. b (Annexe).

IV.3. Etude microstructurale

IV.3.1. Morphologie des pastilles

Les images MEB en électrons secondaires réalisées sur des pastilles de céramiques étudiées sont présentées sur la figure IV.8 et 9. Celles-ci confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. Cependant, on remarque que leurs morphologies varient systématiquement d'une composition à l'autre avec la présence de plusieurs populations de grains de taille assez importante mais réparties de façon aléatoire et inhomogène.

Pour les échantillons BZTW1 et BZTW2, Les grains formés ont une taille assez régulière et relativement homogène. Leur forme est quasi sphérique avec la présence d'agglomérations. Ils grossissent significativement quand le rapport cationique en site B (Zr/Ti) diminue. Toutefois, il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour la composition BZTW2, ce qui pourra influencer les propriétés électriques et électromécaniques de ces matériaux pérovskites lesquelles sont très dépendantes de leurs microstructures.

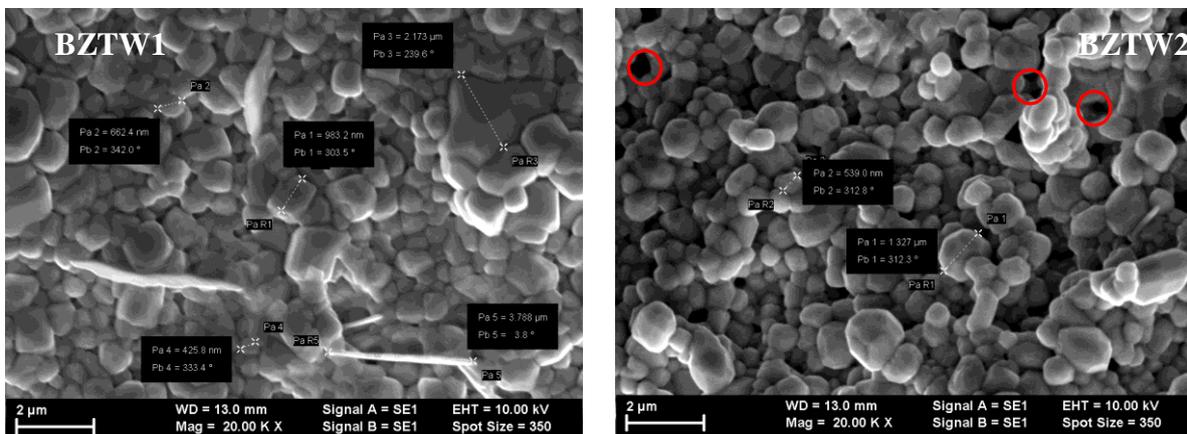


Figure IV.8. Micrographes de MEB des céramiques BZTW1 et BZTW2

Pour les échantillons BZZT-2Y et BZZT-4Y, Les micrographes montrent des tailles de grain grandes sous forme polygonale. Toutes les céramiques présentent une microstructure dense, avec une bonne qualité de joints de grains et pratiquement moins de porosité. Ainsi les grains présentent de belles facettes de croissance avec l'apparition des motifs décoratifs aux caractéristiques lamellaires [37-39], et qui sont plus persistants pour BZZT-4Y.

La cristallisation de la phase pérovskite s'effectue avec la formation de phases secondaires indésirables qui n'ont pas été détectées sur les micrographes.

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

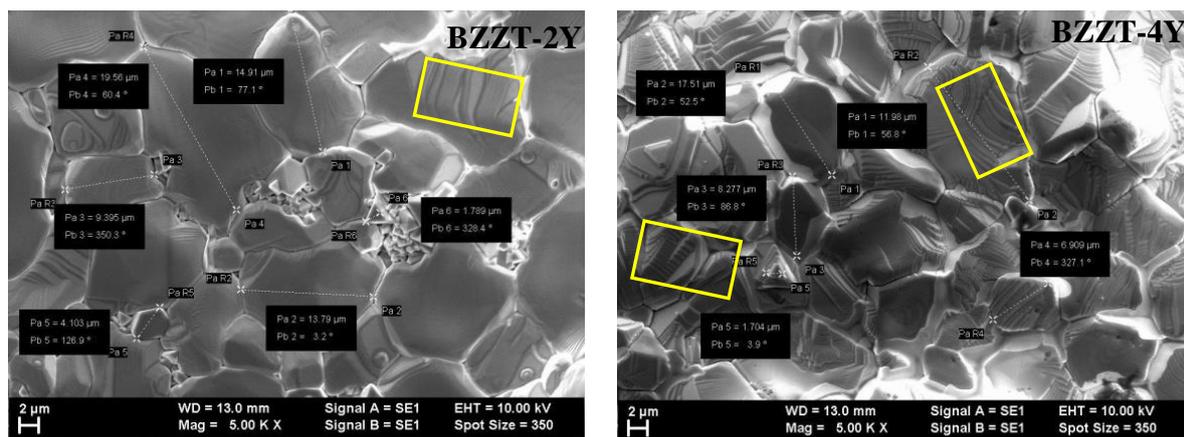


Figure IV.9. Micrographes de MEB des céramiques BZZT-2Y et BZZT-4Y.

Les résultats du Tableau IV.2 ci-dessous, révèlent une évolution de la taille moyenne des cristallites des composés dopés par le cation de terre rare. Ce dopage a montré une croissance significative des grains par rapport aux échantillons BZTW1 et BZTW2, et l'effet évident sur la réduction de leur taille du système BZZT-xY n'a pas été observé dans cet intervalle de concentration. Un comportement similaire a été rapporté sur le système $(Ba_{1-x}La_x)Zr_{0.2}Ti_{0.8-x/4}O_3$ lorsque la concentration en cation La^{3+} est supérieure à 4 at.% [40] et sur le système $Ba_{0.90}Ln_{0.067}Zr_{0.09}Ti_{0.91}O_3$ avec des cations de la même famille ($Ln=La, Pr, Nd$) [41].

Tableau IV.2. Taille moyenne des cristallites des compositions BZZT-4Y, BZZT-2Y, BZTW2 et BZTW1

Composition	Taille moyenne des cristallites τ (Å)
$Ba_{0.99}(Zr_{0.05}Ti_{0.94}W_{0.01})O_3$	105
$Ba_{0.99}(Zr_{0.03}Ti_{0.96}W_{0.01})O_3$	248
$Ba_{0.98}Y_{0.02}(Zr_{0.05}Ti_{0.94}Zn_{0.01})O_3$	756
$Ba_{0.95}Y_{0.04}(Zr_{0.05}Ti_{0.94}Zn_{0.01})O_3$	923

IV.3.2 Contrôle et quantification des compositions par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde

L'analyse EDX réalisée au cœur des échantillons révèle une bonne réactivité des poudres de départ et une homogénéité de la dispersion de différents éléments à l'échelle micrométrique. Ces constatations sont confirmées d'une manière qualitative par les cartographies X des éléments Ba, Y, Ti, Zr, Zn, W et O obtenues par spectroscopie à dispersion d'énergie sur les solutions solides étudiées (Fig.IV.10-13).

Lors des mesures EDX, les pastilles ont été fixées sur un support perforé dont ce dernier est recouvert de carbone. Ensuite leur surface étant isolantes, il est nécessaire de l'attacher à un ruban (électrode en cuivre) qui sert à la décharger pendant l'acquisition des

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

images MEB. Ce qui a provoqué l'apparition de leur pic approprié sur le domaine des particules.

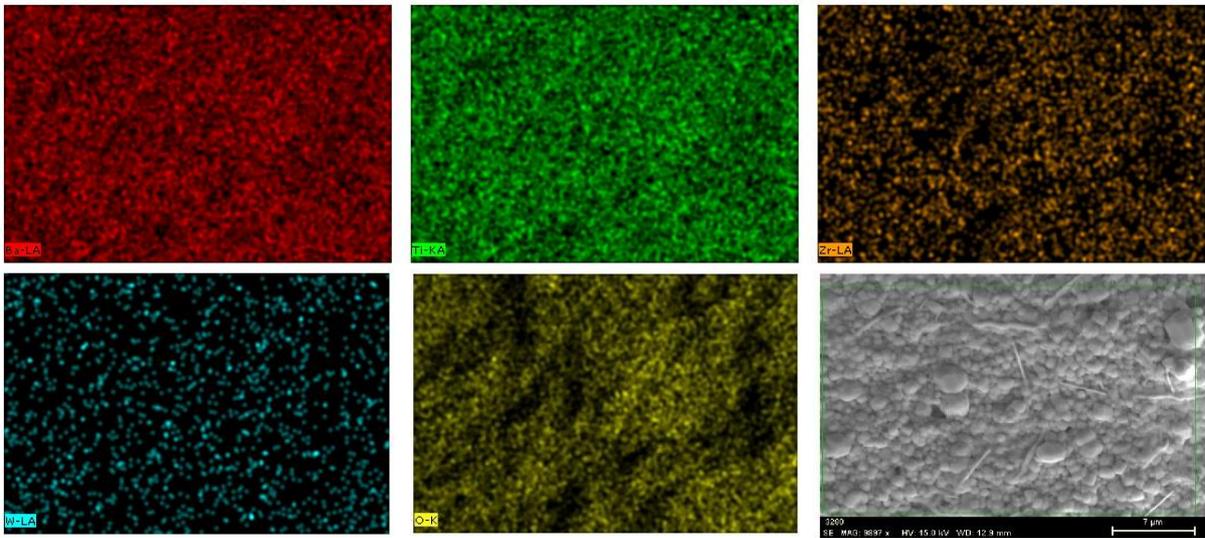


Figure IV.10. Cartographies X des éléments Ba, Ti, Zr, W et O obtenues à la surface de la céramique BZTW2.

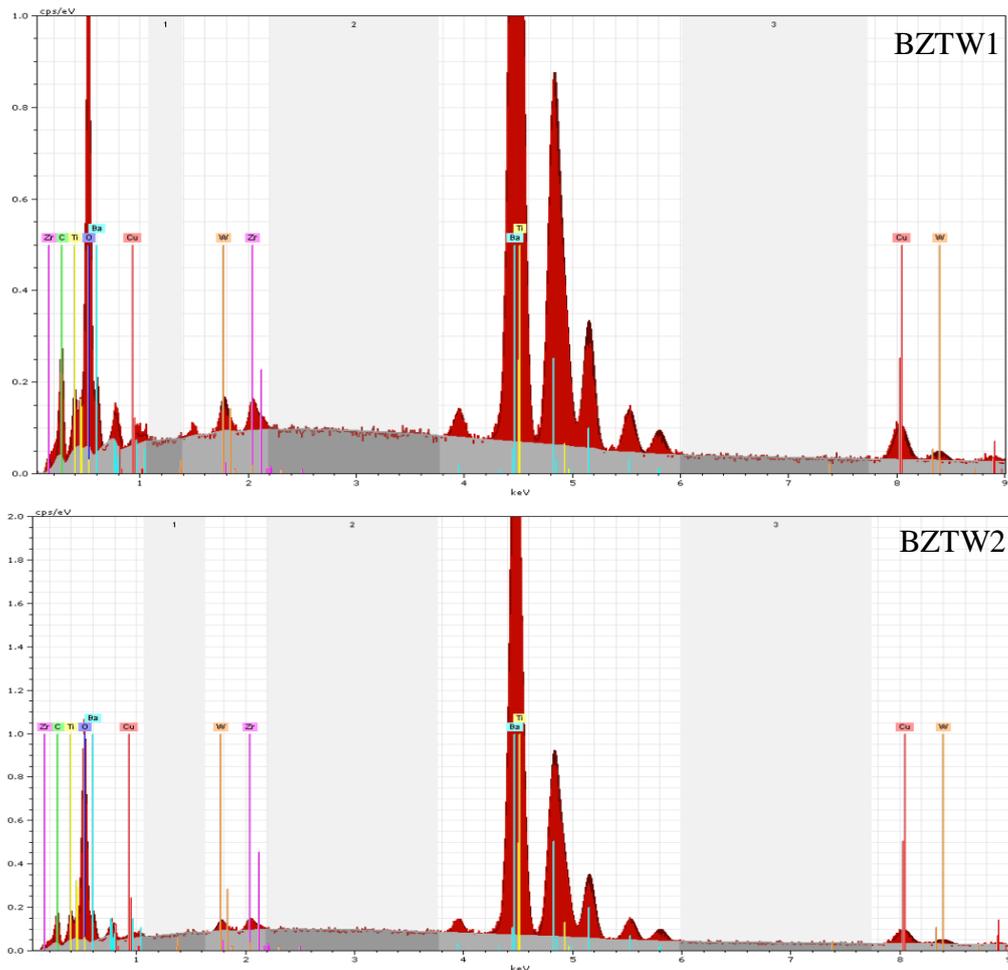


Figure IV.11. Spectres d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de BZTW1 et BZTW2

***Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}***

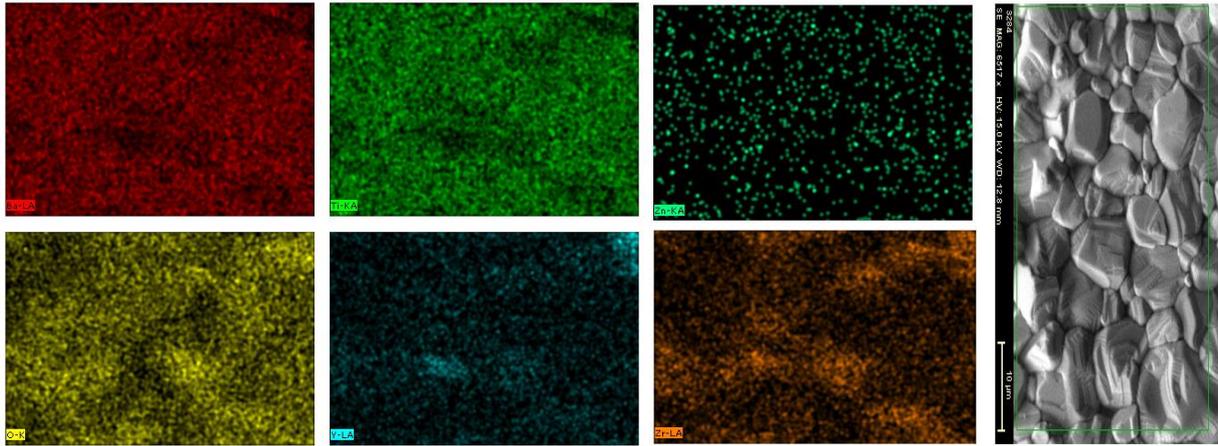


Figure IV.12. Cartographies X des éléments Ba, Ti, Zn, O, Y et Zr obtenues à la surface de la céramique BZZT-4Y

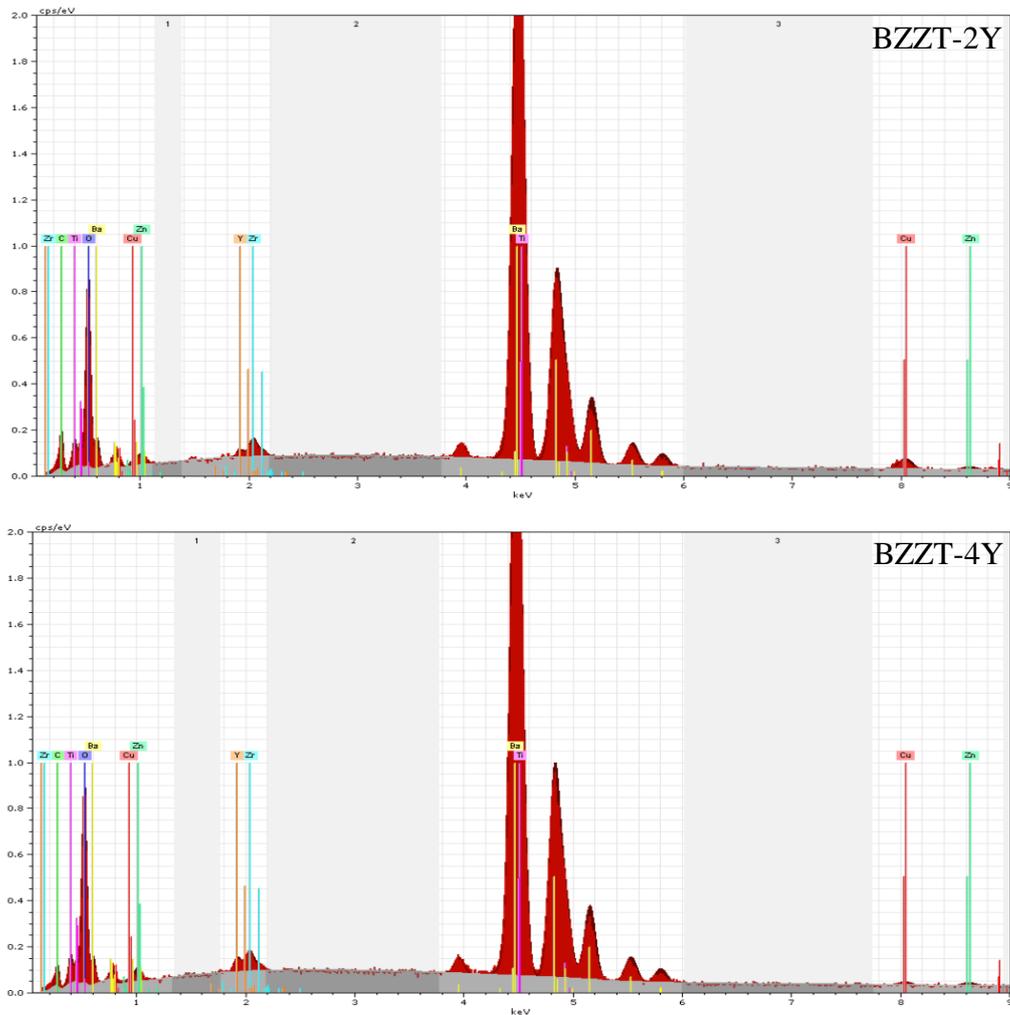


Figure IV.13. Spectres d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de BZZT-2Y et BZZT-4Y

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

Les différentes analyses EDS quantitatives sont regroupées dans le tableau IV.3. Celles ci sont faites sur une surface parfaitement plane de l'échantillon afin de limiter au maximum les marges d'erreur de quantification. La présence de 1% mol de $BaTiO_3$ lors du frittage entraîne un ajustement infime des rapports cationiques (Y^{3+}/Ba^{2+}) et (Zr^{4+}/Ti^{4+}) respectivement en site A et B de la structure pérovskite des compositions élaborées: plus explicitement et par comparaison avec les matériaux standards ciblés, on remarque d'un coté un enrichissement léger en zinc et tungstène et un appauvrissement en titane, zirconium, yttrium et baryum de l'autre coté. D'une part cela peut être justifié par la ségrégation des phases enrichies en Ti et Zr aux joints de grains. Cependant, ces traces de pyrochlore indésirables restent loin d'être détectables par la microsonde X et on peut considérer dans ce cas que la phase pérovskite est la phase unique stable dans le matériau. D'autre part tous les écarts par rapport à la composition ciblée pourraient s'expliquer par les erreurs commises lors de la pesée des matières premières. De plus, dans ce travail la voie de synthèse utilisée pour obtenir ces matériaux implique des réactions entre des oxydes métalliques à haute température. Cependant, cette technique souffre d'un certain nombre d'incertitudes et d'inconvénients qui se traduisent par de graves écarts de stœchiométrie.

Tableau IV.3. Evolution des taux d'occupations atomiques des sites A et B de la structure pérovskite pour différentes compositions : les calculs sont faits à partir des analyses EDS réalisées sur les surfaces des céramiques élaborées

Composition (at. %)	Atome (%)	Ba	Ti	Zr	W	O
BZTW1	initiale	19.83	18.84	0.99	0.20	60.12
	analysée	16.43	12.95	0.56	0.68	69.37

Composition (at. %)	Atome (%)	Ba	Ti	Zr	W	O
BZTW2	initiale	19.83	19.23	0.60	0.20	60.12
	analysée	18.25	14.39	0.51	0.79	66.06

Composition (at.%)	Atome (%)	Ba	Ti	Zr	Zn	Y	O
BZZT-2Y	initiale	19.60	18.81	0.99	0.20	0.40	60.00
	analysée	18.09	14.88	0.76	0.59	0.36	65.30

Composition (at.%)	Atome (%)	Ba	Ti	Zr	Zn	Y	O
BZZT-4Y	initiale	19.03	18.84	0.99	0.20	0.80	60.12
	analysée	19.31	15.47	0.70	0.52	0.65	63.33

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

IV.4. Propriétés diélectriques

Après avoir décrit les matériaux diélectriques à base de baryum et leur mise en forme précédemment, nous allons à présent nous intéresser aux propriétés électriques à ce type de matériaux. Ainsi, nous cherchons à obtenir des valeurs de permittivités élevées pour fabriquer des condensateurs présentant une large gamme de capacité et des pertes acceptables. Pour cela, la permittivité ϵ_r et les pertes diélectriques $\tan(\delta)$ sont évaluées dans une gamme de fréquence définie. Ensuite, à l'issue de cette étude, le comportement ferroélectrique est évalué. Enfin, deux compositions sont sélectionnées pour la mesure piézoélectrique.

IV.4.1. Etude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr et Ba/Y sur les propriétés diélectriques du BZT

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques ont été réalisées entre la température ambiante 25 K et 460 K environ, à diverses fréquences (1 KHz, 100 KHz) pour BZTW1 et BZTW2 ; (1 KHz, 100 KHz, 200 KHz) pour BZZT-2Y et BZZT-4Y. Les résultats sont présentés sur les figures IV.14 ci-dessous.

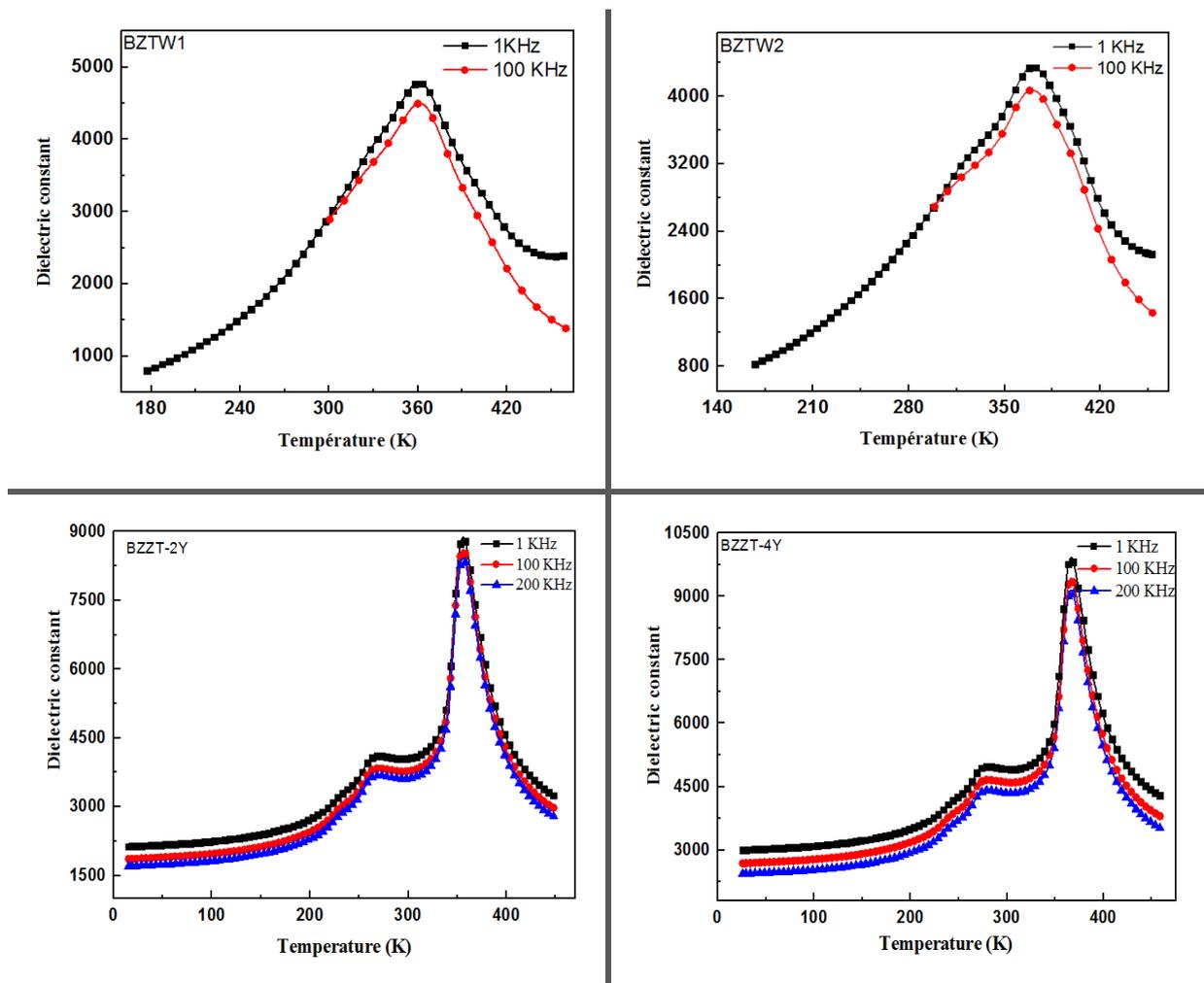


Figure IV.14. Evolution de la permittivité diélectrique des céramiques BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y et BZZT-4Y en fonction de la température à 1 KHz, 100 KHz et 200 KHz

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

En couplant les données du diagramme de phase (Température = f (composition)) proposé par Alshoabi [42] avec les informations cristallographiques récoltées à partir de la diffraction, il est possible de noter ces constatations :

Pour les compositions BZZT-2Y et BZZT-4Y la dépendance en température de ϵ_r présentent trois anomalies correspondant aux changements de structure cristalline, à l'origine du comportement électrique du matériau. Il s'agit de la transition Rhomboédrique-Orthorhombique observée à la température $T_{R-O} = 230$ K ; $T_{R-O} = 239$ K, de la transition Orthorhombique-Quadratique observée à la température $T_{O-Q} = 263$ K ; $T_{O-Q} = 277$ K, et de la transition quadratique-cubique estimées à la température de Curie $T_{Q-C} = 356$ K ; $T_{Q-C} = 366$ K respectivement (Fig.IV.14). Ces évolutions sont convergentes à celles rapportées par Ganguly et al. [43] pour un système $BaTiO_3$ dopé à faible teneur en élément Yb terre rare. La dernière transition correspond au passage du matériau de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. Ainsi, la permittivité diélectrique ϵ_r y est maximale et autour de ~ 8875 et 9915 pour les deux compositions étudiées.

Il est à noter que l'ion Y affecte la température de transition des deux céramiques en déplaçant le T_c de 10 K vers les hautes températures. Il est très intéressant de souligner que ces résultats ne sont pas conformes à l'effet habituel attendu par la substitution de Ba^{2+} dans la matrice $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ par les éléments de terre rare [44]. Cela peut être justifié par des contraintes internes développées dans les céramiques qui sont dû à la substitution. Hiroshima et al. [45] ont mentionné une relation étroite entre la température de Curie et les contraintes internes générées dans les grains contraints à la température de transition de phase. Les contraintes internes déplacent T_c vers les températures les plus élevées en raison de l'effet de taille non uniforme des grains [46]. Ce résultat est en bon accord avec les micrographies SEM. Notons qu'une augmentation de T_c a également été signalée dans quelques céramiques $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ dopées au site A avec terres rares [47-50].

D'autre part, la figure IV.15. (a) et (b) montre la représentation schématique de $Ba_{0.99}^{2+}V_{Ba}''(Zr_{0.05}^{4+}Ti_{0.94}^{4+}W_{0.01}^{6+})O_3$ et $Ba_{0.95}^{2+}V_{Ba}''Y_{0.04}^{3+}(Zr_{0.05}^{4+}Ti_{0.94}^{4+}Zn_{0.01}^{2+})O_3$ supercell ($1 \times 2 \times 2$), obtenue en utilisant les paramètres structuraux (paramètres de mailles, positions des cations affinés) représentés dans le tableau IV.1 et annexe A.4 à l'aide de Vesta software. Dans ces supercell, les atomes de Ti et de Zr sont liés à 6 atomes O, formant des $[TiO_6]$ et $[ZrO_6]$ (Fig IV.15). Cependant, il existe une nette différence entre ces deux. Les atomes Zr sont situés dans une position centrosymétrique dans l'octaèdre, alors que dans le $[TiO_6]$ les atomes Ti sont légèrement déplacés comme c'est déjà expliqué dans le chapitre précédent. En analysant uniquement les modificateurs du réseau cristallin, chaque atome de Ba est lié à 12 atomes O (orientation radiale) dans une configuration cuboctaédrique $[BaO_{12}]$ (Fig IV.15). en se référant à la littérature, le mécanisme de polarisation dans les matériaux céramiques BZT est lié à la distorsion des groupes $[TiO_6]$ en plus des $[BaO_{12}]$ [51], ainsi, la substitution des ions Ba^{2+} par les Y^{3+} fait apparaître un autre octaèdre au lieu des cuboctaèdre $[BaO_{12}]$, c'est $[YO_6]$ qui crée non seulement des lacunes V_{Ba}'' mais aussi des contraintes internes sur les sites octaédriques $[TiO_6]$ et/ou $[ZrO_6]$ [16].

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}

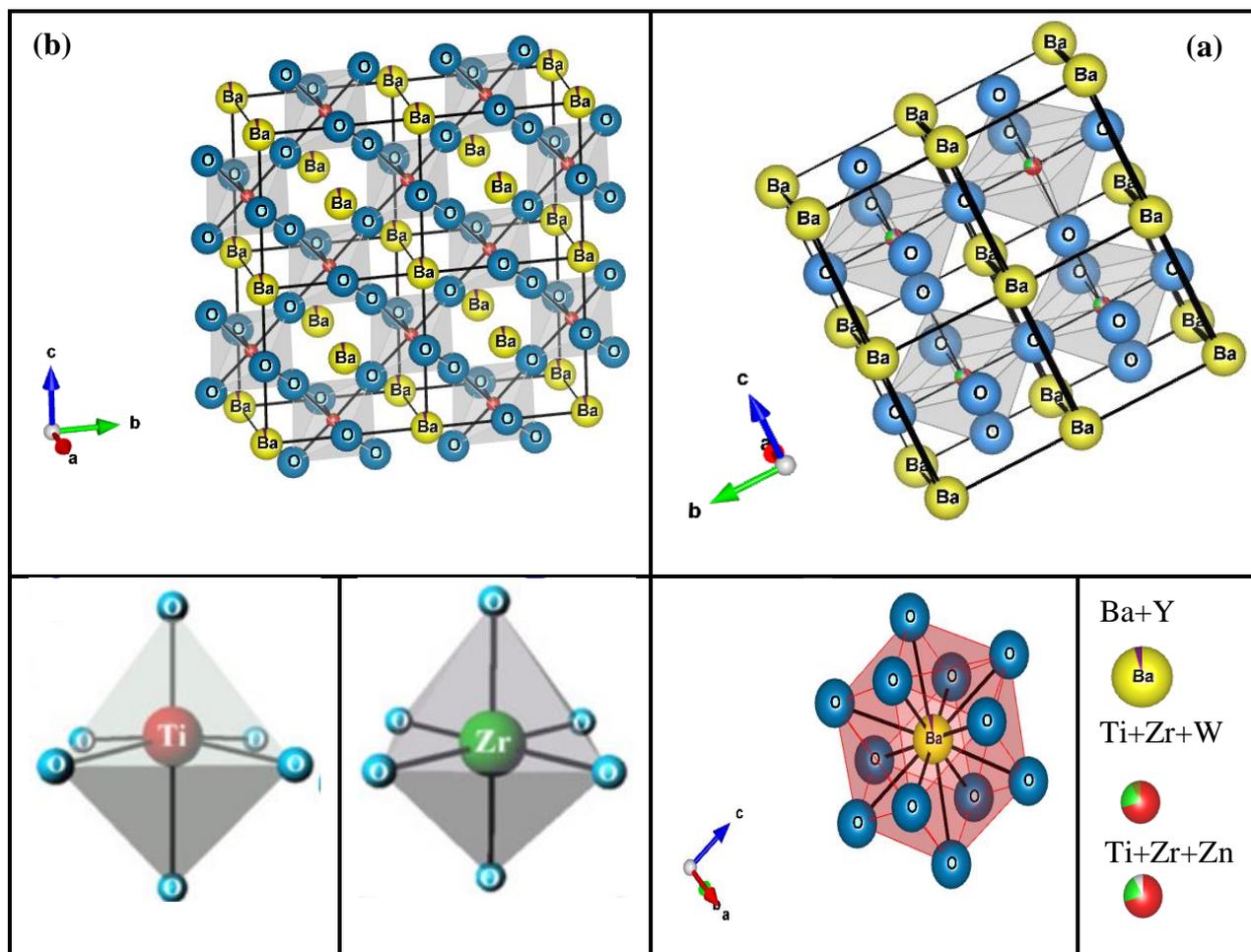


Figure IV. 15 : représentation schématique des supercell ($1 \times 2 \times 2$) (a) BZTW2 et (b) BZZT-4Y illustrant le $[TiO_6]$, $[ZrO_6]$ et $[BaO_{12}]$.

Les changements de phases cristallines de BZZT-2Y et BZZT-4Y sont également mis en évidence par l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température (Fig. IV.16). En effet, les pics correspondant aux transitions de phase se produisent à des températures un peu inférieures à celles observées pour la permittivité diélectrique (Fig. IV.14).

Comme on peut retirer de la figure. IV.16, la valeur de $\tan(\delta)$ pour les deux échantillons est comprise entre 0,005 et 0,07, ce qui est considéré faible dans le cas de matériaux ferroélectriques sans plomb.

Pour les compositions BZTW1 et BZTW2, quand le rapport cationique en site B (Zr/Ti) augmente nous avons relevé des faibles pertes diélectriques et une légère augmentation de la permittivité diélectrique avec un élargissement, mais sans influence sur la température de transition. Cette évolution peut être attribuée à la contribution des ions Zr^{4+} à la permittivité diélectrique du matériau en raison de leur rayon ionique supérieur que celui des ions Ti^{4+} . Les résultats de DRX confirment cette interprétation. L'élargissement de la transition de phase observé dans notre étude peut être attribué à un désordre structural et à la fluctuation de composition dans la solution solide [52]. Notons que pour BZTW2 une

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

anomalie a été détecté à $T=321K$ et qui est attribuée à une transition orthorhombique-tétragonale, en bon accord avec les travaux antérieurs sur des systèmes équivalents [53].

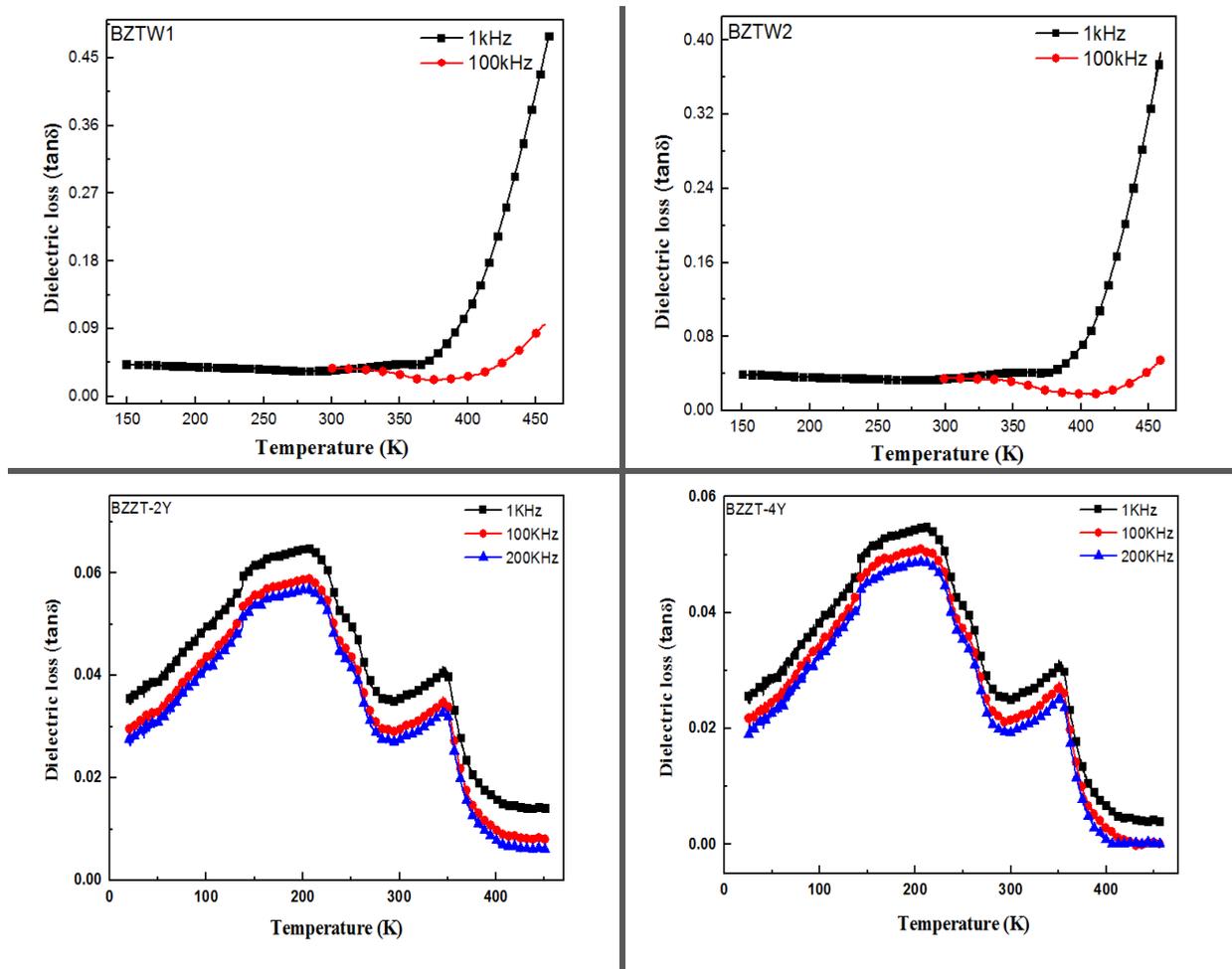


Figure IV.16. Evolution de la tangente de pertes des céramiques BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y et BZZT-4Y en fonction de la température à 1 KHz, 100 KHz et 200 KHz

Par ailleurs, la tangente de pertes diélectriques est stable en fonction de la température à une fréquence de 1 KHz. En effet, à une fréquence de 100 KHz $\tan(\delta)=0.02$ jusqu'à $T \approx 385$ K pour la céramique BZTW1 et $\tan(\delta)=0.01$ jusqu'à $T \approx 407$ K pour la céramique BZTW2. On peut attribuer les faibles pertes diélectriques dans les céramiques BZT à l'apparition de lacunes de Ti, qui inhibe la formation de lacunes d'oxygène conduisant à l'augmentation du $\tan(\delta)$ [54]. Il est certain que ces faibles valeurs de pertes sont très intéressantes pour l'amélioration du facteur de qualité des céramiques pour le développement de condensateurs céramiques sans plomb, et qui sont destinés à des applications nécessitant des températures élevées. Notons que les pertes diélectriques augmentent après la température de transition FE-PE surtout à faible fréquence, signe de présence de la conductivité électrique dans ce matériau.

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

IV.4.2. Comportement de Curie Weiss

Les variations de l'inverse de la permittivité ($1/\epsilon_r$) en fonction de la température à 1KHz pour les quatre céramiques permettant d'étudier le comportement de Curie Weiss, sont présentées sur la Figure IV. 17 et le tableau IV.4 récapitule les différents paramètres calculés. Lorsque la température est supérieure à T_c , l'inverse de la constante diélectrique doit suivre la loi de Curie Weiss (Eq.I.3) des ferroélectriques classiques.

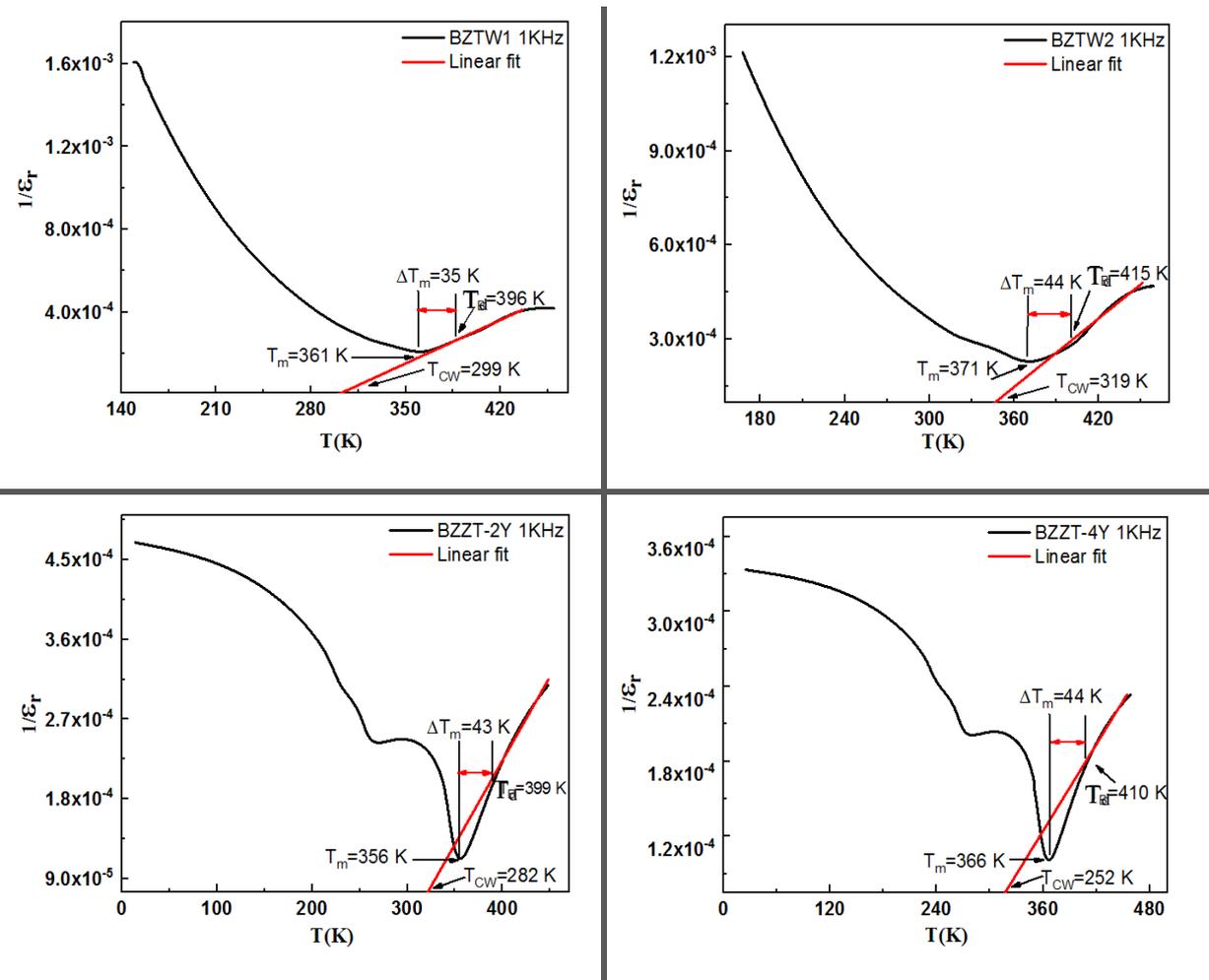


Figure IV.17. Inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique avec le fit Curie-Weiss extrapolant la température T_{cw} caractéristique, et la température de déviation T_d pour les compositions BZTW1, BZTW2, BZTZ-2Y et BZTZ-4Y

Pour les compositions BZTW1 et BZTW2, on constate que le maximum de la permittivité (minimum de son inverse) observé à 361 K et 371 K 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 396K et 415K respectivement (Fig IV.17) c'est-à-dire bien au delà de la température à laquelle la constante diélectrique atteint la valeur maximale (T_m). Ainsi, pour toutes les compositions étudiées on remarque que la température de Curie T_{cw} est différente de la température de transition $T_{cw} < T_m$.

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

En outre, la valeur de la constante de Curie de BZZT-4Y est liée au caractère d'ordre polaire à longue distance (ferroélectricité plus forte), et qui est bien corrélée à la T_m élevée obtenue et à sa distorsion polaire structurale plus élevée qui résulte de l'incorporation de Y^{3+} sur les sites Ba^{2+} . Les données diélectriques et les analyses Curie Weiss soutiennent les résultats des analyses structurales.

Tableau IV.4. Résumé de quelques paramètres extraits de l'ajustement par Curie Weiss à 1KHz

composition	T_{CW} (K)	T_{dev} (K)	T_m (K)	ΔT_m	C (K)	ϵ_m
BZTW1	299	396	361	35	3.33×10^5	4784.73
BZTW2	319	415	371	44	2.74×10^5	4351.27
BZZT-2Y	282	399	356	43	5.27×10^5	8874.57
BZZT-4Y	252	410	366	44	8.64×10^5	9915.89

Dans le but d'étudier les caractéristiques de la transition de phase ferroélectrique paraélectrique et de confirmer le caractère diffus, nous avons calculé le paramètre ΔT_m (Eq.III.6), et ajusté la variation thermique de la partie réelle de la permittivité par la loi de Curie-Weiss modifié (Eq.III.7) à différentes fréquences. Les valeurs des paramètres ϵ_m , T_m , ΔT_m , et γ ainsi obtenus de l'ajustement de ϵ_r à l'aide de cette loi, sont regroupées dans les tableaux IV.5-8. Pour BZZT-2Y et BZZT-4Y. D'une part, les résultats obtenus de l'ajustement, montrent que ϵ_m diminue lorsque la fréquence augmente, cependant, T_m reste pratiquement constante, ce qui confirme le caractère non relaxeur du ferroélectrique. D'autre part, pour BZTW1 et BZTW2 leur comportement diélectrique n'a pas été déterminé car les mesures diélectriques réalisées en fonction de la fréquence sont incomplètes.

Les valeurs du paramètre γ trouvées sont comprises entre 1,1 et 1,8. Elles sont similaires à celles trouvées par S.R. Shannigrahi et al. ($1,40 < \gamma < 1,92$), en étudiant le système $(Pb_{0.92}R_{0.08})(Zr_{0.60}Ti_{0.40})_{0.98}O_3$ (R=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb [55]. Ce résultat indique le caractère diffus de la transition de phase ferroélectrique - paraélectrique induit par le désordre cationique dans le système [56]. Les valeurs de ΔT_m sont comparables à celles des autres composés ferroélectriques présentant des transitions incomplètes [57] où les interactions entre les régions dipolaires sont prises en compte.

Tableau IV.5. Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZTW1)

Fréquence	ϵ_m	T_m (K)	T_{dev} (K)	ΔT_m (K)	γ
1KHz	4784.73	361	396	35	1.54
100KHz	4498.53	360	390	30	1.58

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

Tableau IV.6. Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZTW2)

Fréquence	ϵ_m	T_m (K)	T_{dev} (K)	ΔT_m (K)	γ
1KHz	4351.27	371	415	44	1.73
100KHz	4075.60	372	407	35	1.80

Tableau IV.7. Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZZT-2Y)

Fréquence	ϵ_m	T_m (K)	T_{dev} (K)	ΔT_m (K)	γ
1KHz	8874.57	356	399	43	1.23
100KHz	8602.91	355	393	38	1.20
200KHz	8408.90	356	386	30	1.21

Tableau IV.8. Paramètres diélectriques obtenus de l'ajustement par la relation de Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiée (BZZT-4Y)

Fréquence	ϵ_m	T_m (K)	T_{dev} (K)	ΔT_m (K)	γ
1KHz	9915.89	366	410	44	1.18
100KHz	9429.56	367	402	35	1.17
200KHz	9149.13	366	405	39	1.18

IV.5. Etude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr et Ba/Y sur les propriétés ferroélectriques du BZT

La mesure d'hystérésis standard met en évidence la réponse de polarisation totale, rémanente et non rémanente, à la tension appliquée (Fig.IV.18). La polarisation réversible (non rémanente) peut être obtenue à partir d'une courbe intégrée de capacitance – voltage (C–V) et qui exprime les dipôles commutés qui reviennent après suppression du champ électrique. Tandis que, la polarisation rémanente est donnée par les dipôles commutés sous la tension appliquée, et qui conservent leur orientation même après la suppression du signal électrique. La polarisation rémanente peut être dérivée pour chaque valeur de la tension appliquée, résultant en une boucle d'hystérésis uniquement rémanente, qui est différente de la polarisation rémanente « P_r » bien connue mesurée sur une boucle d'hystérésis standard, uniquement à champ électrique nul et qui inclut également les effets de pertes diélectriques. Les boucles d'hystérésis rémanente ont été obtenues au moyen d'une routine de mesure fournie par l'équipement Ferrotester.

Sur la figure suivante, nous effectuons une comparaison entre les deux matériaux BZZT-2Y et BZZT-4Y et la différence entre les polarisations rémanentes, non rémanentes et totales est assez proche. Remarquons qu'en régime de saturation la polarisation réversible avait la même pente que l'hystérésis de la polarisation totale enregistré dynamiquement. Cela

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

peut être pris comme preuve que la courbe C–V intégrée exprime les processus de $P_{\text{rév}}$ puisque dans ce régime, seuls les processus de $P_{\text{rév}}$ se produisent principalement le processus de polarisation ionique et électronique.

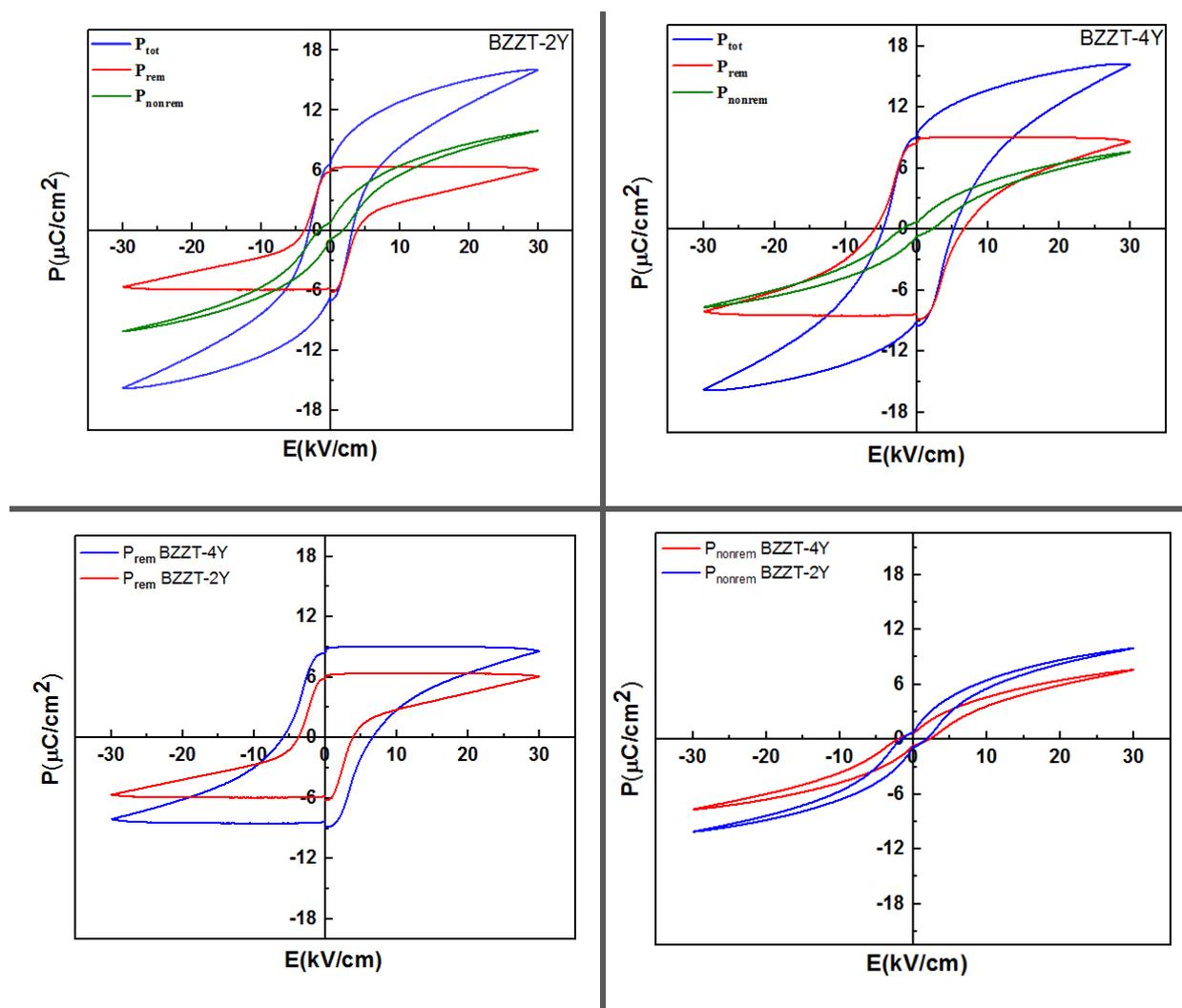


Figure IV.18. Comparaison entre courbes d’hystérésis de polarisation totale, de polarisation irréversible et de polarisation réversible des échantillons BZZT-2Y et BZZT-4Y

Afin d’explorer le caractère ferroélectrique des céramiques étudiées, des mesures des cycles d’hystérésis $P = f(E)$ à la température ambiante, à une fréquence de 3 Hz et en fonction de la tension appliquée ont été effectuées. Par soucis de simplification seuls les tracés des cycles hystérésis pour les compositions BZTW1 ; BZTW2 ; BZZT-4Y sont présentés sur la figure IV.19.

Les boucles d’hystérésis obtenues sur les céramiques frittées sont saturées, et ont montré un caractère ferroélectrique d’un comportement non linéaire. On constate que la surface du cycle d’hystérésis augmente lorsque le champ électrique appliqué maximal augmente. Ainsi, les valeurs de polarisation obtenues montrent qu’un champ électrique faible pourrait à peine polariser les dipôles. Cependant, lorsque le champ électrique est suffisamment élevé pour orienter les grains, la polarisation des dipôles se retrouve

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

considérablement améliorée dans les céramiques. De ce fait, les grains interviennent dans le processus de polarisation. Cette polarisation élevée des dipôles engendre l'augmentation de la polarisation rémanente P_r du matériau, et le cycle d'hystérésis devient de plus en plus large.

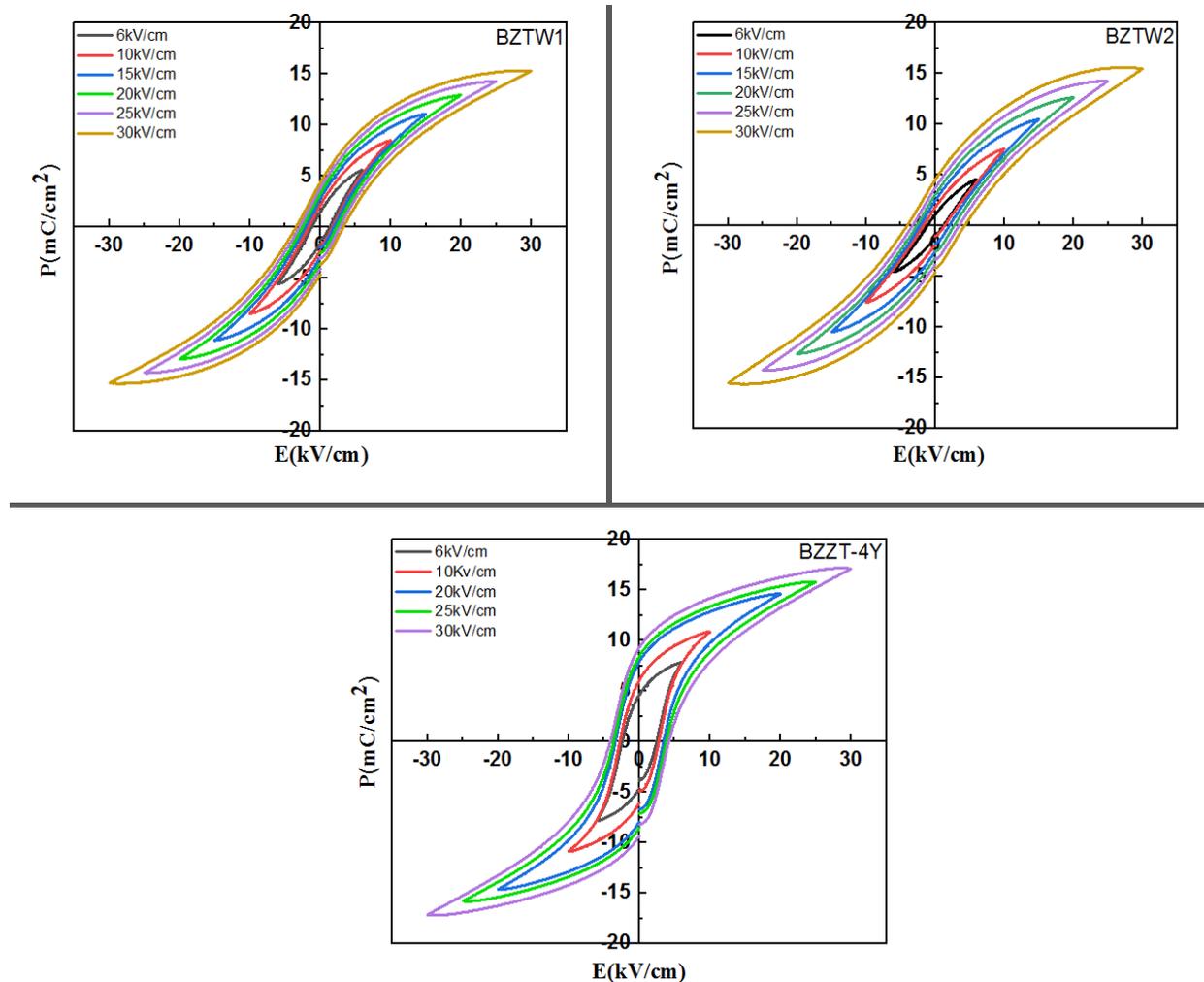


Figure IV. 19. Boucles d'hystérésis P-E des céramiques BZTW1, BZTW2 et BZZT-4Y à différents champs électriques appliqués

La comparaison des cycles d'hystérésis des céramiques faisant l'objet de cette étude à la température ambiante, et sous un champ électrique maximum à l'ordre de 30 KV/cm est représentée sur la Figure IV.20. Les caractéristiques ferroélectriques telle que la polarisation rémanente (P_r); à saturation (P_s), ainsi que le champ électrique coercitif (E_c) sont regroupés sur le tableau IV.9.

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

Tableau IV.9. Polarisation rémanente (P_r) et champ électrique coercitif (E_c) des céramiques à température ambiante

Compositions	P_r ($\mu C/cm^2$)	P_s ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)
BZTW1	4.35	15.31	3.26
BZTW2	4.52	15.48	4.27
BZZT-2Y	6.77	15.77	3.04
BZZT-4Y	9.29	16.60	4.21

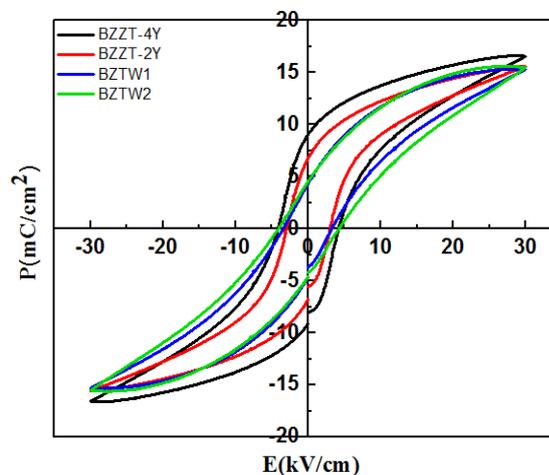


Figure IV.20. Cycles d'hystérésis réalisés à 30 kV/cm pour les échantillons dont le ratio Ti/Zr et Ba/Y a été modifié

La substitution du baryum par l'yttrium et du titane par le zirconium dans le matériau $BaZrTiO_3$, présente une tendance croissante à la polarisation à saturation P_s ainsi que la polarisation rémanente P_r . Ce qui est en bon accord avec des résultats déjà obtenu sur des céramiques BZT-xRE [58]. La polarisation rémanente obtenue pour la BZZT-4Y est plus élevée que celle rapportée dans la littérature [59]. Tous les matériaux étudiés montrent un champ coercitif faible. Ceci est très favorable pour des applications électroniques à température ambiante, tel que les condensateurs de stockage d'énergie électrique.

Les propriétés ferroélectriques dépendent profondément de facteurs tels que la polarisabilité, la taille des particules, la température et les défauts du réseau cristallin [60, 61]. Ce phénomène peut être expliqué par les points suivants. En premier lieu, dans les ferroélectriques doux, l'incorporation de substituant à valence supérieure provoque l'apparition des lacunes cationiques pour compenser le désordre de charge, ce qui rend le mouvement de domaine moins compliqué [58]. Dans notre étude, comme examiné à l'aide de l'analyse DRX, le site A (Ba^{2+}) est remplacé par Y^{3+} via la génération de lacunes cationiques (V_{Ba}'') pour $0.02 \leq x \leq 0.04$. Ces lacunes ont tendance à se comporter comme des sites de

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

nucléation pour de nouveaux domaines lors de la commutation de polarisation, augmentant ainsi les valeurs de polarisation [62].

En deuxième lieu, il est bien connu que la taille des cristallites (ou des grains) a une forte influence sur la structure, la nucléation et la mobilité des domaines ferroélectriques, et joue donc un rôle important dans la détermination des propriétés ferroélectriques d'un matériau. Arlt et al. [63] ont montré que la largeur du domaine d'équilibre dépend de la taille des grains et diminue pour les tailles de grains qui sont $<10\mu\text{m}$, et est effectivement constant pour une taille de grain $>10\mu\text{m}$.

Dans le présent travail, la valeur minimale de P_r a été observée dans BZTW1 où la taille des cristallites montre un minimum. Le comportement ferroélectrique dans les cristallites de petite taille est fortement masqué par la forte contribution des effets de joints des cristallites qui entravent la commutation de polarisation. Avec l'augmentation de la taille des cristallites, la barrière d'énergie pour la commutation de domaine ferroélectrique diminue. En conséquence, l'inversion du sens de polarisation d'un domaine ferroélectrique se produit avec beaucoup de facilité dans une large cristallite par rapport à celle dans une petite cristallite [64]. Plus généralement, l'existence d'un effet de taille dans les ferroélectriques a également été observé dans différents systèmes céramiques [65-68].

IV.6. Etude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Y sur les propriétés piézoélectriques du BZT

- **Mode fondamental radial**

Compte tenu des résonances piézoélectriques pour lesquelles les ondes acoustiques de compression se propagent perpendiculairement à l'axe de polarisation, il nous apparaît intéressant de comprendre le comportement des structures de forme massive. En première approximation, nous supposons que le mode de résonance présent dans notre structure ressemble au mode radial fondamental rencontré dans les disques minces, où le vecteur de polarisation P est toujours perpendiculaire à la surface plane de l'échantillon ayant la forme d'un disque mince (champ d'excitation électrique E parallèle) alors que les ondes mécaniques générées grâce au couplage électromécanique se propagent dans un plan suivant les directions radiales (Figure IV.21).

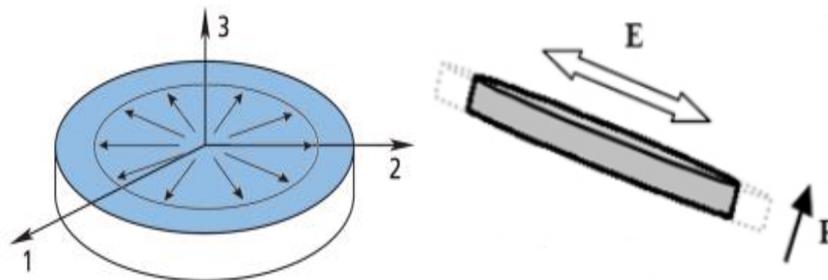


Figure IV.21. Illustration du mode fondamental radial de vibration

Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3 dopée au terre rare Y^{3+}

Pour les différentes conditions testées, les céramiques sont polarisées à 40 kV/cm pendant 30 minutes dans un intervalle contrôlé de température. Les constantes piézoélectriques sont mesurées 24 heures après la polarisation pour chacune des céramiques. Afin d'obtenir les paramètres piézoélectriques et électromécaniques des échantillons, la première mesure est la mesure du module de l'impédance $|Z|$ et de la phase θ . La Figure IV.22. (a) présente deux spectres de résonance ($\text{Log } |Z|$ en fonction de la fréquence), qui renseigne sur la fréquence de résonance f_r et sur la fréquence d'antirésonance f_a . La mesure de la phase θ (b) renseigne sur les pertes diélectriques et mécaniques du matériau. Ensuite, nous avons tracé l'évolution de la conductance G et la susceptance B (c-d) en fonction de la fréquence. Tous les calculs se basent sur le modèle standard du circuit équivalent et les coefficients piézoélectriques sont déterminés à partir des équations mentionnées dans le paragraphe II.6.3.

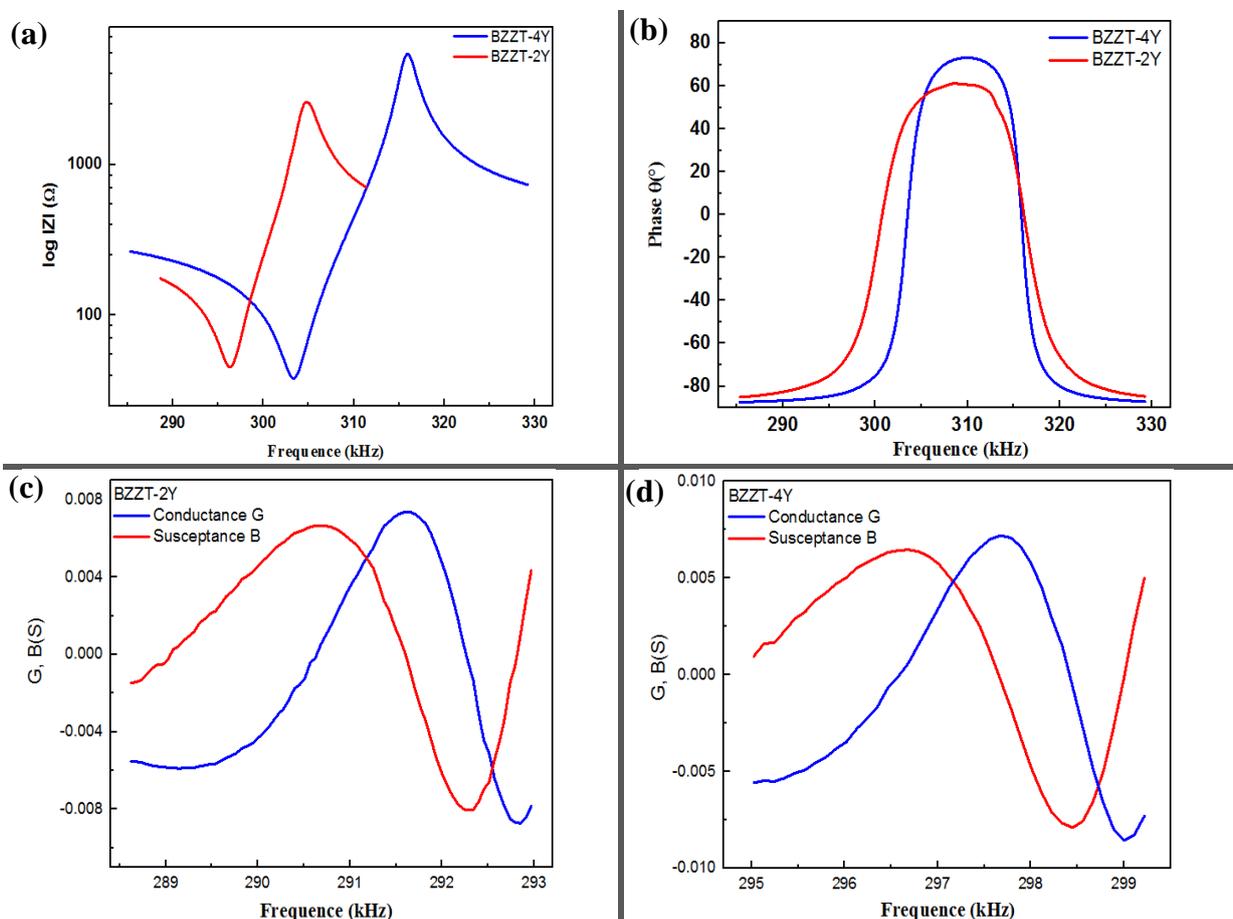


Figure IV.22. (a) Comparaison de spectres de résonance impédance Z et (b) angle de la phase θ , (c-d) la conductance G et la susceptance B , en fréquence, des céramiques BZZT-2Y et BZZT-4Y à l'ambiante

La première remarque notable sur la Figure IV.22. (a) est que la résonance n'a pas lieu à la même fréquence pour les deux céramiques testées BZZT-2Y et BZZT-4Y. La vitesse de propagation du son est différente selon les compositions. Ceci est dû au pourcentage d'yttrium dans les BZZT qui est différents et à la nature des BZT : « doux » ou « dur ».

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

On remarque que la courbe de l'angle de phase (b) n'atteint jamais $+90^\circ$. Au maximum de la courbe θ , une valeur inférieure à $+90^\circ$ est due au fait que le matériau présente des pertes mécaniques. En comparant les deux matériaux, la figure IV.22. (b) montre que la céramique BZZT-2Y a des pertes mécaniques plus élevées que les BZZT-4Y. En revanche, hors résonance les BZZT-2Y et BZZT-4Y étudiés ont des courbes de phases proches de -90° . Cela signifie que les pertes diélectriques sont faibles. Ces dernières (notées $\tan \delta$ calculées à partir de la phase θ relevée à 1 kHz) sont très proches 0.022 et 0.023 respectivement.

Le BZZT-4Y a une meilleure résonance (plus grand Δf) à l'ambiante que le BZZT-2Y, par conséquent, on suppose que cette composition possède un Q_m inférieur et le plus élevé k_p . Cependant, il convient de pondérer ce dernier point puisque l'amplitude de la conductance à la résonance est d'un ordre de grandeur plus important.

On constate que les propriétés piézoélectriques sont les plus élevées pour le BZZT-4Y ce qui concorde bien avec les résultats ferroélectriques (Fig.IV.20). Ces valeurs sont bien meilleures que la plupart des autres céramiques piézoélectriques dopées aux terres rares BZT-BCT, systèmes BCST. Généralement, l'amélioration des propriétés piézoélectriques a été attribuée à des parois de domaine légèrement tirées [69] en raison de la diminution des vacances d'oxygène par le dopage d'ions donneurs (Eq.II.6) mentionné dans Chap II.3.1.

De plus, les propriétés piézoélectriques améliorées étaient également corrélés avec les changements d'électronégativité lors de la substitution d'ions dans la structure [70]. Autrement dit, la substitution de Ba^{2+} faiblement électronégatif (0.89) par Y^{3+} (1.22) a entraîné un nombre important de liaisons covalentes avec l'hybridation sp^3 lorsque $x=0.02-0.04$. De plus, elle peut être attribuée à l'apparition d'une transition de phase polymorphe (phase orthorhombique à tétragonale) à température ambiante [71]. Il faut reconnaître que la polarisation devient instable en raison de la transition de phase polymorphe (PPT) et change par conséquent de direction en présence d'un champ électrique. Les résultats de mesure des propriétés piézoélectriques de ces matériaux sont rapportés dans le tableau IV.10

Tableau IV.10. Résultats de mesure des propriétés piézoélectriques pour BZZT-2Y et BZZT-4Y

Compositions	Q_m	k_p (%)	k_{31}	d_{31} (* 10^{-11} C/N)	g_{31} (* 10^{-3} m.V/N)	S_{11} (* 10^{-3} m.V/N)
BZZT-2Y	137.111	26.265	0.140	7.718	2.884	1.12
BZZT- 4Y	136.007	31.549	0.168	8.418	3.847	1.15

**Chapitre IV : Pérovskite sans plomb de formule ABO_3
dopée au terre rare Y^{3+}**

Conclusion

Dans le but de comprendre l'influence des taux d'yttrium et de zirconium sur le développement des structures et microstructures et sur les propriétés électriques du BZT, la composition a été modifiée.

En conclusion, l'yttrium a un effet majeur sur l'amélioration des propriétés diélectrique, piézoélectriques et ferroélectriques (à condition de pas atteindre la limite de solubilité), ainsi que le développement de la structure et la microstructure. Pour le composé avec 0.03 at.% de zirconium (composition de référence), une structure cristalline tétragonale a été mise en évidence à température ambiante par diffraction des rayons X. En substituant avec une quantité de 0.02 at.% yttrium dans le BZZT, la structure cristalline tend vers la phase orthorhombique. Cependant, la légère diminution 0.02 at.% du taux de zirconium dans la composition BZTW2 sur l'évolution du champ coercitif et des polarisations saturante et rémanente a un effet insignifiant. Par ailleurs, le zirconium est connu comme favorisant la diminution de la température de Curie ($T_m=361$ K BZTW1). Une piste d'amélioration du BZT pourrait donc être de formuler des céramiques BZT à faible taux de zirconium avec une température de Curie plus élevée et des caractéristiques piézo/ferroélectriques peu impactées.

Références bibliographiques

- [1] A. Taibi, S. Chaguetmi, A. Louaer, A. Layachi and H. Satha, *Thermochim. Acta.*, 2019, **680**, 178356.
- [2] A. Frattini, A. Di Loreto and O. De Sanctis, *J. Mater.*, 2013, **10**, 393017 (1–7).
- [3] Z. Wang, J. Wang, X. Chao, L. Wei, B. Yang, D. Wang and Z. Yang, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2016, **25**, 5047–5058.
- [4] P. Mishra and S. P. Kumar, *Ceram. Int.*, 2014, **6**, 00873 (1–6).
- [5] P. Gabbott, *The Principles and Applications of Thermal Analysis*. Wiley-Blackwell, London, 2007.
- [6] P. Gill, T.T. Moghadam and B. Ranjbar, *J. Bio. Tech.*, 2010, **21**, 167–193.
- [7] L. Templeton and J. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42**, 212–216.
- [8] L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, R. F. Zhang, and W. X. Que, *J. Alloys Compd.*, 2002, **337**, 226–230.
- [9] V. Berbenni, A. Marini, and G. Bruni, *Thermochim. Acta*, 2001, **374**, 151–158.
- [10] M.T. Buscaglia, M Bassoli and V. Buscaglia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 2374–2379.
- [11] G. Taglieri, M. Tersigni, P.L. Villa and C. Mondelli, *Int. J. Inorg. Mater.*, 1999, **103**, 1–5.
- [12] Y. Wang, B. Cui, L. Zhang, Z. Hu and Y. Wang, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 11681–11688.
- [13] M. Liu, H. Hao, Y. Zhen, T. Wang, D. Zhou, H. Liu, M. Cao and Z. Yao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**, 2303–2311.
- [14] P. Mishra and S. P. Kumar, *J. Alloys Compd.*, 2012, **545**, 210–215.
- [15] S. Mahajan, *Bull. Mater. Sci.*, 2011, **34**, 1483–1489.
- [16] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, T. Badapanda, S.K. Rout, S. Panigrahi, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, M. Siu Li and E. Longo, *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 1160–1167.
- [17] M. Paredes, I.A. Lira, C. Gomez and F. Espino, *Phys. B: Condens. Matter.*, 2013, **410**, 157–161.
- [18] D.Y. Liang, X.H. Zhu, J.L. Zhu, J.G. Zhu and D.Q. Xiao, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 2585–2592.
- [19] Z.X. Sun, Y.P. Pu, Z.J. Dong, Y. Hu, X.Y. Liu and P.K. Wang, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 3589–3594.

- [20] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. App. Phys.*, 2001, **89**, 8085–8091.
- [21] Y. Zhang, H. Sun and W. Chen., *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 8520–8532.
- [22] H.J. Sun, Y. Zhang, X.F. Liu, Y. Liu and W. Chen, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 555–565.
- [23] Q. Xu, M. Chen, W. Chen, H.X. Liu, B.H. Kim and B.K. Ahn, *Acta Mater.*, 2008, **56**, 642–650.
- [24] Roisnel and T. Rodriguez-Carvajal, *J. Mater. Sci. Forum.*, 2001, **118**, 378–381.
- [25] Z. Abdelkafi, O. Bidault, I. Kriaa and H. Abdmouleh., *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **234**, 196–200.
- [26] M. Deluca, A. Vasilescu, C. Ianculescu, C. Berger, E. Ciomaga, P. Curecheriu, L. Stoleriu, A. Gajovic, L. Mitoseriu, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 3551–3566.
- [27] Da-Yong Lu, T. Koda, H. Suzuki and M. Toda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2005, **113**, 721–727.
- [28] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, T. Badapanda, S.K. Rout, S. Panigrahi, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, M. Siu Li and E. Longo, *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 1160–1167.
- [29] M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze and H. Khemakhem, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **134**, 829–833.
- [30] G. N. Bhargavi, A. Khare, T. Badapanda, P. K. Ray and N. Brahme, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 1817–1825.
- [31] S. Smail, M. Benyoussef, K. Taïbi, N. Bensemma, B. Manoun, M. Marssi and A. Lahmar, *Mat. Chem. Phys.*, 2020, **252**, 123462 (1–8).
- [32] T. Mondal, S. Das, T. Badapanda, T.P. Sinha and P.M. Sarun, *Phys B.*, 2017, **508**, 124–135.
- [33] B. Parija, T. Badapanda, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, S. Panigrahi, E. Longo, N.C. Batista and T.P. Sinha, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 4877–4886.
- [34] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 8085–8093.
- [35] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar and A. S. Bhalla, *Thin. Solid. Films.*, 2004, **448**, 284(1–8).
- [36] N. K. Karan, R. S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.*, 2009, **40**, 370–375.
- [37] Y. Wang, B. Cui, L. Zhang, Z. Hu and Y. Wang, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 11681–11688.

- [38] M. Khacheba, N. Abdessalem, A. Hamdi and H. Khemakhem, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2020, **31**, 361–372.
- [39] D. Shan, Y.F. Qu and J.J. Song, *Solid State. Commun.*, 2007, **141**, 65–68.
- [40] X. Chou, J. Zhai and X. Yao, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **109**, 125–131.
- [41] C. Ostos, L. Mestres, M.L. Martinez-Sarrion, J.E. Garcia, A. Albareda and R. Perez., *Solid State. Sci.*, 2009, **11**, 1016–1022.
- [42] A. Alshoaibi, *Electrical Properties of Rare Earth-Doped Barium Titanate*, doctoral thesis, University of Sheffield England, 2017.
- [43] M. Gangulya, S.K. Rout, C.W. Ahn, I.W. Kim and M. Kar, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 9511–9524.
- [44] X. Chou, J. Zhai, H. Jiang and X. Yao, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 084106(1–9).
- [45] C. Ostos, L. Mestres, M.L. Sarrion, J.E. Garcia, A. Albareda and R. Perez, *Solid State. Sci.*, 2009, **11**, 1016–1022.
- [46] R. Sagar, P. Hudge, S. Madolappa, A.C. Kumbharkhane and R.L. Raibagkar, *J. Alloys. Compd.*, 2012, **537**, 197–202.
- [47] S. Mahboob, A.B. Dutta, C. Prakash, G. Swaminathan, S.V. Suryanarayana, G. Prasad and G.S. Kumar, *Mat. Sci. Eng. B.*, 2006, **134**, 36–40.
- [48] B. Li, S. Zhang, X. Zhou, Z. Chen and S. Wang, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 5223–5228.
- [49] P. Ren, Q. Wang, X. Wang, L. Wang, J. Wang, H. Fan and G. Zhao, *Mater. Lett.*, 2016, **174**, 197–200.
- [50] Y. Wang, L. Li, Q. Jianquan and Z. Gui, *Ceram. Int.*, 2002, **28**, 657–661.
- [51] T. Badapanda, S. Rout, L. Cavalcante, J. Sczancoski, S. Panigrahi, E. Longo and M. Siu Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 175414(1–6).
- [52] F. Moura, A.Z. Simoes, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghete, E. Longo and J.A. Varela, *J. Alloys Compd.*, 2008, **462**, 129–134.
- [53] D. Hennings, A. Schnell and G. Simon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**, 539–546.
- [54] G. N. Bhargavi, A. Khare, T. Badapanda, P. K. Ray and N. Brahme, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 1817–1825.
- [55] S.R. Shannigrahi, F.E.H. Tay, K. Yao and R.N.P. Choudhary, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 163–170.
- [56] R. Clarke, J. C. Burfoot, *Ferroelectrics*, 1974, **8**, 505–506.
- [57] I.A. Santos, D. Garcia and J. A. Eiras, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 1701–1706.

- [58] M. S. Alkathy, R. Gayam and K. C. Raju, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2016, **8**, 5714 (1–10).
- [59] Fei Han, Yang Bai, Li-Jie Qiao and Dong Guo, *J. Mater. Chem C.*, 2016, **9**, 1842–1849.
- [60] C.G.F. Stenger and A.J. Burggraaf, *J. Phys. Chem. Solids.*, 1980, **41**, 17–23.
- [61] I. Coondoo, N. Panwar, H. Amorin, V.E. Ramana, M. Alguero, A. Kholkin and S. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**, 3127–3135.
- [62] Y. Noguchi, H. Shimizu and M. Miyayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2002, **110**, 999.
- [63] G. Arlt, D. Hennings and G. de With, *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**, 1619–1625.
- [64] C. Leu, C.Y. Chen and C.H. Chien, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 3493–3499.
- [65] J.S. Liu, S.R. Zhang, H.Z. Zeng, C.T. Yang and Y. Yuan, *Phys. Rev B.*, 2005, **72**, 172101(1–3).
- [66] K. Ishikawa, K. Yoshikawa and N. Okada, *Phys. Rev B.*, 1988, **37**, 5852–5855.
- [67] M.H. Frey and D.A. Payne, *Phys. Rev B.*, 1996, **54**, 3158–3168.
- [68] S. Huo, S. Yuan, Z. Tian, C. Wang and Y. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 1383.
- [69] L. Chen, H.Q. Fan and S.J. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**, 3568–3576.
- [70] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature.*, 2004, **432**, 84–87.
- [71] W.F. Liu and X.B. Ren, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 257602(1–4).

Conclusion et perspectives

Cette étude a trois objectifs. Le premier est de maîtriser la synthèse de matériaux à base de plomb (Pb) et à base de baryum (Ba) sous forme de céramiques classiques, et d'étudier leurs propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques, à l'ambiante. Le deuxième a pour objectif de substituer les matériaux (PZT) par d'autres matériaux alternatifs (BZT) et d'étendre le domaine d'utilisation de ce type de matériau dans les applications sonores et haute température, qui reste un défi de premier ordre, et de faire varier par la suite sa composition par dopage avec des ions alcalin et terre rare, afin qu'il conserve ses propriétés électriques jusqu'à une température limite (température de Curie) plus élevée. Enfin, le dernier objectif est de valoriser le dopage par les ions de la famille terre rare, et de tenter de comprendre le processus de compensation de charge et sa corrélation avec les autres caractéristiques physiques.

Au travers de l'étude bibliographique sur les céramiques de titanate de plomb/baryum, il s'est avéré que ce type de matériaux correspond au mieux à nos exigences. Cependant, les valeurs de permittivités et température de curie demeurent relativement basses. Des chercheurs ont alors proposé de réaliser des céramiques complexes dérivées du matériau ferroélectrique PbTiO_3 et BaTiO_3 , dopées avec plusieurs ions terre rare et alcalin dans les deux sites A et B, dont la température de Curie est supérieure par rapport aux matériaux parent ($T_c=490\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=120\text{ }^\circ\text{C}$), et qui permet d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques. Toutefois, l'étude bibliographique a révélé une absence d'étude de l'effet du co-dopage par des cations donneurs et accepteurs tels que Y^{3+} et Na^+ sur le même site dans la matrice PbZrTiO_3 , ainsi que le site d'incorporation de Y^{3+} dans la matrice BaZrTiO_3 et le mécanisme de compensation de charge prédominant en présence de site vacant A.

Avant d'étudier le comportement diélectrique des céramiques ferroélectriques, il était impératif de comprendre le mécanisme de compensation de charge qui confère et contribue aux propriétés originales de ces matériaux. La connaissance de la nature de la transition ferroélectrique à la température de Curie et sa corrélation aux phénomènes de relaxations diélectriques sont apparues nécessaires pour expliquer leurs propriétés diélectriques.

En premier lieu, après avoir établi les diverses étapes de préparation des poudres PZT à partir des différents précurseurs. Les analyses thermiques TG-DSC ont montré que la température de début de formation de la phase désirée est vers $580\text{ }^\circ\text{C}$. Par conséquent, nous avons procédé à la calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 2 h dans le but d'obtenir la structure recherchée (Pérovskite). Selon les résultats DRX, la structure cristalline structure pérovskite pure cristallisés dans une phase tétragonale pour tous les échantillons. En plus de la pérovskite, la phase secondaire détectée pour PZT-0NY est causée par une distribution non homogène du composant Pb dans le solide. L'examen des micrographies des céramiques a révélé cette dernière. Les échantillons sont plus ou moins poreux. Les grains sont de taille et de forme différente pour PZT-3NY et PZT-10NY et plus ou moins homogènes sphérique pour PZT-6NY.

L'évolution des grandeurs diélectriques en fonction de la fréquence et température ont permis de conclure que les ions $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ sont remplacés par des ions Y^{3+} dans un premier lieu en créant des lacunes anioniques $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, puis lorsque $x = 10\text{ mol.}\%$, les ions Y^{3+} tendent à

Conclusion et perspectives

occuper les sites Pb^{2+} plutôt que les sites Ti^{4+}/Zr^{4+} en créant des lacunes cationiques V''_{Pb} pour maintenir l'équilibre de charge dans ce système. Le comportement amphotère de l'ion terre rare Y^{3+} est plus explicite tandis que et l'effet accepteur de l'ion Na^+ est implicite dans cette étude.

En outre, une anomalie diélectrique indépendante de la fréquence apparaît dans le domaine ferroélectrique entre 620 et 750°C. Cependant, les interprétations de ce comportement se divergent souvent et l'origine de ce phénomène thermique reste indéterminée dans cette étude.

Par ailleurs, tous nos résultats expérimentaux notamment la non-observation de cycles d'hystérésis saturé à température ambiante, mettent en évidence une cinétique spécifique de la transition ferroélectrique, et cela peut probablement être lié à une polarisation extrêmement faible pour ces compositions ou à la présence d'une importante conductivité électrique au sein du matériau.

En deuxième lieu, en suivant la même voie de préparation mais avec des conditions thermiques différentes nous avons étudié de nouveaux matériaux piézoélectriques à base de Ba, où le plomb a été substitué par le baryum afin de trouver un matériau alternatif possédant des propriétés équivalentes voir supérieures. Chaque paramètre d'élaboration a été choisi afin d'obtenir un protocole de synthèse donnant lieu à des céramiques à hautes constantes piézoélectriques. Le frittage, effectué à une température de 1300 °C, a permis d'obtenir des céramiques denses avec des densités relatives supérieures à 96 %. Les propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques ont permis de conclure que la composition BZZT dopée avec 4mol.% d'oxyde de Y_2O_3 , offrent des performances remarquables. Les résultats de mesure des différentes propriétés des deux échantillons BZZT-4Y et PZT-10NY sont résumés dans le tableau ci-dessous.

paramètres	BZZT-4Y	PZT-10NY
ρ_m (g/cm ³)	5.89	7.51
ρ_r %	98.2	98.3
P	0.018	0.017
ϵ_{RT}	4921.71	236.23
ϵ_m	9915.89	10400
$\tan\delta_{RT}$	0.025	0.079
$\tan\delta_m$	0.032	0.032
T_m (K)	366	749
C. diffusivité (δ)	1.18	1.47
P_s ($\mu C/cm^2$)	16.60	/
P_r ($\mu C/cm^2$)	9.29	/
E_c (kV/cm)	4.21	/
d_{31} (*10 ⁻¹¹ C/N)	8.418	/
k_p (%)	31.549	/
k_{31}	0.168	/
g_{31} (*10 ⁻³ m.V/N)	3.847	/

Conclusion et perspectives

$S_{11}(*10^{-3} \text{ m.V/N})$	1.15	/
Q_m	136.007	/

La comparaison des résultats obtenus a montré que la composition de titanate de plomb dopée à un taux de 10 at.% NY présente des pertes identiques à celles de céramique de titanate de baryum dopé à un taux de 4 at.% Y. Toutefois, les valeurs des permittivités des échantillons à base de plomb sont meilleures que celles trouvées pour l'autre système modifié BZT qui ont été réduites. Bien que les valeurs obtenues pour les permittivités diélectriques, les facteurs de pertes, la polarisation rémanente et le facteur de qualité mécanique soient conformes aux normes des diélectriques, ces paramètres trouvés sont assez importants et doivent être améliorés encore avant que ces nouvelles céramiques alternatives aux matériaux à base de plomb ne trouvent leurs applications dans la fabrication des condensateurs.

En conclusion, l'ensemble des résultats révèlent que nous avons pu atteindre notre objectif en élaborant des matériaux dopés PZT et BZT avec une structure pérovskite, mais le travail effectué doit être complété et approfondi pour essayer d'améliorer les propriétés des nouveaux matériaux exempt de plomb. Dans cette optique, nous proposons des perspectives comme :

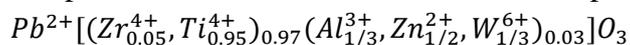
- des améliorations sur les conditions opératoires et de frittage.
- Réaliser des analyses de la diffraction des RX à haute température en conjonction avec des mesures diélectriques en refroidissement et réchauffement à basse et haute température pour déterminer l'origine des anomalies diélectriques décelées dans les céramiques PZT-xNY.
- approfondir la caractérisation ferroélectrique dans un large domaine de température, notamment le domaine au sein duquel la polarisation devient non nulle et recouvre celui situé avant la transition A et jusqu'à la fin de la transition ferroélectrique B pour PZT-xNY .
- Il est envisagé d'une part de modifier plus finement la composition et optimiser le taux d'éléments de terre rare, et d'autre part à réaliser une substitution au site B de la pérovskite BZT afin d'obtenir un matériau présentant le meilleur compromis entre température de Curie et propriétés électriques. Le frittage par micro-ondes pourra être par ailleurs envisagé pour les nouvelles compositions, dopées ou non, présentant les meilleures caractéristiques.
- Exploitation des cristaux biomoléculaires qui sont respectueux à l'environnement (Amino acide et les dérivés de peptide) nanostructures comme composants piézoélectriques à faible coût et hautes performances.

Annexe

Annexe

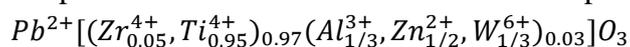
A.1. Analyse chimique par EDX

- Exemple de calcul de concentration atomique de la composition initiale pour comparaison avec la composition analysée PZT-0NY:



Elements	Calcul en at. %	
Pb	$1/5.005=0.1998=19.98$	$\sum i = 1 + (0.05 + 0.95)0.97 + \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3}\right)0.03 + 3 = 5.005$
Zr	$0.05 \times 0.97 / 5.005 = 0.0096 = 0.96$	
Ti	$0.95 \times 0.97 / 5.005 = 0.1841 = 18.41$	
Al	$(1/3) \times 0.03 / 5.005 = 0.0019 = 0.19$	
Zn	$(1/2) \times 0.03 / 5.005 = 0.0029 = 0.29$	
W	$(1/3) \times 0.03 / 5.005 = 0.0019 = 0.19$	
O	$3 / 5.005 = 0.5994 = 59.94$	
$\sum \approx 100\%$		

- Exemple de calcul de concentration massique de la composition initiale pour comparaison avec la composition analysée PZT-0NY:

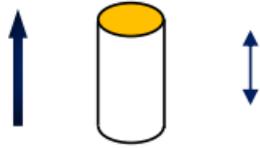
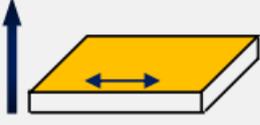
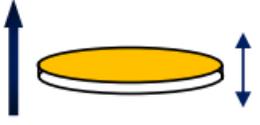


Elements	Calcul en m. %	
Pb	$207.2/306.82=0.6753=67.53$	$\sum M_i * i = M_{Pb} + (M_{Zr} * 0.05 * 0.97) + (M_{Ti} * 0.95 * 0.97) + (M_{Al} * 1/3 * 0.03) + (M_{Zn} * 1/2 * 0.03) + (M_W * 1/3 * 0.03) + M_O * 3 = M$ $\sum M_i * i = 306.82 \text{ g/mol}$
Zr	$91.22 \times 0.0485 / 306.82 = 0.0144 = 1.44$	
Ti	$47.84 \times 0.9215 / 306.82 = 0.1437 = 14.37$	
Al	$26.98 \times 0.01 / 306.82 = 0.0008 = 0.08$	
Zn	$65.38 \times 0.015 / 306.82 = 0.0032 = 0.32$	
W	$183.84 \times 0.01 / 306.82 = 0.0059 = 0.59$	
O	$16 \times 3 / 306.82 = 0.1564 = 15.64$	
$\sum \approx 100\%$		

A.2. paramètres électromécaniques

La mise en forme des matériaux céramiques piézoélectriques sous forme de pastilles ou autre forme permet d'étudier les différents modes de vibration, et puis de calculer les coefficients du couplage pour juger la performance des matériaux élaborés.

Tableau A.2. Présentations de différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique [1, 2]. ϕ est le diamètre, t l'épaisseur, L la longueur, l la largeur et h la hauteur. Les modes de couplage sont définis par deux indices : le premier correspond à la direction du champ électrique et le second à celle de la déformation

Mode de vibration	Forme de l'échantillon	Conditions	Coefficient du couplage
Longitudinal		$\phi < h/2,5$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^E}}$
Transversal		$t, l < L/5$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$
épaisseur		$\frac{\phi}{t} > 10$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^S c_{33}^D}}$
radial		$\frac{\phi}{t} > 10$	$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}}}$
			

A.3. Analyse Raman

- Optimisation des mesures

L'une des principales questions au moment de choisir le système Raman le plus approprié est de déterminer quelle est la longueur d'onde la plus adaptée pour l'analyse. Le signal Raman (la position spécifique des pics observés sur le spectre Raman d'un matériau) est uniquement dépendant de la structure chimique de ce matériau et est indépendant de la longueur d'onde d'excitation. La "signature spectrale" Raman ne changera donc pas en fonction du choix de la longueur d'onde du laser utilisé. Cependant, chaque longueur d'onde d'excitation présente des avantages et des inconvénients pour une application donnée et il est essentiel de bien choisir le laser le plus adapté au besoin pour optimiser la mesure. Dans la pratique le choix de la longueur d'onde laser a une influence importante sur les résultats de l'expérience, pour cela deux longueurs d'onde laser l'ultraviolet 325 nm et lumière visible 633 nm ont été utilisées pour la spectroscopie Raman.

Ci-dessous, les spectres Raman de BZZT-2Y comparés entre une mesure avec une excitation à 325 et 633 nm. La mesure à 633 nm montre plus de détails en raison de la meilleure résolution mais elle présente aussi une ligne de base (liée à une fluorescence) plus élevée, ainsi, les radiations de longueurs d'onde UV inférieures à celles du rayonnement visible n'ont pas permis d'obtenir des signaux bien définies et nécessitera un temps d'intégration plus important pour générer assez de signal Raman. Par conséquent, l'excitation retenue pour cette analyse est 633 nm.

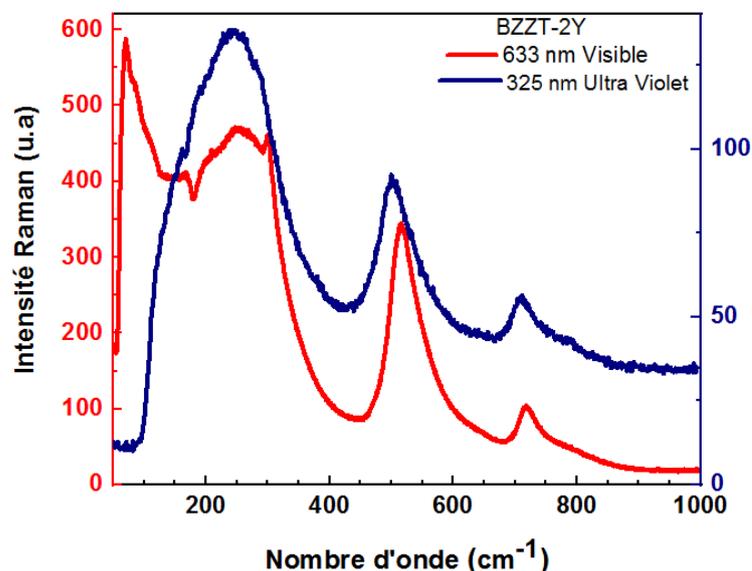


Figure A.3. Spectres Raman collectés avec une excitation à 325 nm et 633 nm

- Déplacements et mode Raman de la céramique BT sont comparés avec ceux des monocristaux et couche minces (Tableau A.3). En raison des orientations aléatoires des grains dans la céramique, les directions des vecteurs d'onde phonon sont réparties aléatoirement d'un grain à l'autre par rapport aux axes cristallographiques. En

conséquence, les raies Raman dans les céramiques résultant du mélange de mode A1 et E, et les effets de force électrostatique sont relativement plus larges que celles trouvées dans les monocristaux de BT. Les fréquences Raman de la céramique BT sont comparables à celles des monocristaux, ce qui suggère un effet faible de contrainte mécanique et la plus grande taille de la céramique. Par rapport à la céramique, les films minces de BT-Ce se sont avérés présentés des contraintes importantes dans le matériau en raison des différences dans les paramètres de réseau et les coefficients de dilatation thermique du matériau en couche mince et du substrat [3].

Tableau A.3. a. Comparaison des fréquences de mode Raman (cm^{-1}) observées à partir de monocristal, céramique et couche mince de BaTiO_3

Mode	monocristal			céramique	Couche mince
	[4]	[5]	[6]	[3]	[7]
A ₁ (TO ₁)	178	180	165	180	/
A ₁ (TO ₂)	267	278	270	270	282
E(TO)	308	305	305	305	307
A ₁ (LO ₂)	473	470	465	471	488
A ₁ (TO ₃)	512	520	515	516	529
A ₁ (LO ₃)	740	727	720	719	728

(TO) : mode transverse optique ; (LO) : mode longitudinal optique.

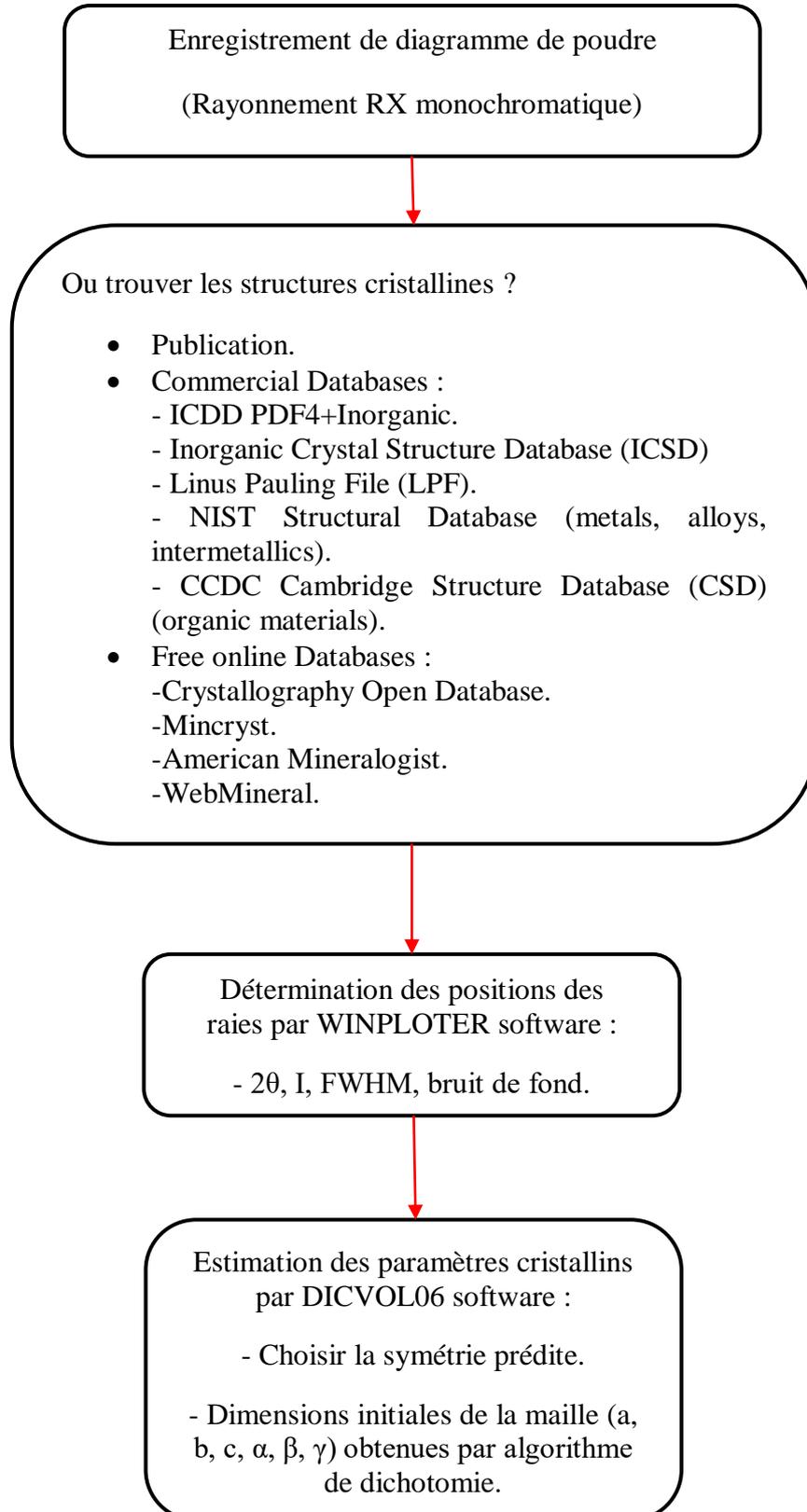
Tableau A. 3. b. Assignation des modes vibrationnels pour les céramiques BZTW1, BZTW2, BZZT-2Y et BZZT-4Y ainsi que le matériau de référence BaTiO_3 .

Les structures cristallines dont les bandes sont caractéristiques sont indiquées dans la dernière colonne

Indice	Nombre d'onde (cm^{-1})					Modes	Phases
	BaTiO ₃	BZTW1	BZTW2	BZZT-2Y	BZZT-4Y		
1	/	70	70	69	69	E(TO)	
2	180	167	167	169	170	A ₁ (TO)	O/R
3	270	252	252	253	253	A ₁ (TO)	O/R
4	305	298	399	301	301	B ₁ ,E(TO+LO)	Q
5	516	513	516	516	516	A ₁ (TO)	
6	719	718	718	720	720	A ₁ (LO)/E(LO)	

A.4. Affinement de Rietveld par Fullprof software

La figure A.4 représente la succession des étapes intervenant lors de l'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme théorique par Rietveld en utilisant Fullprof software.



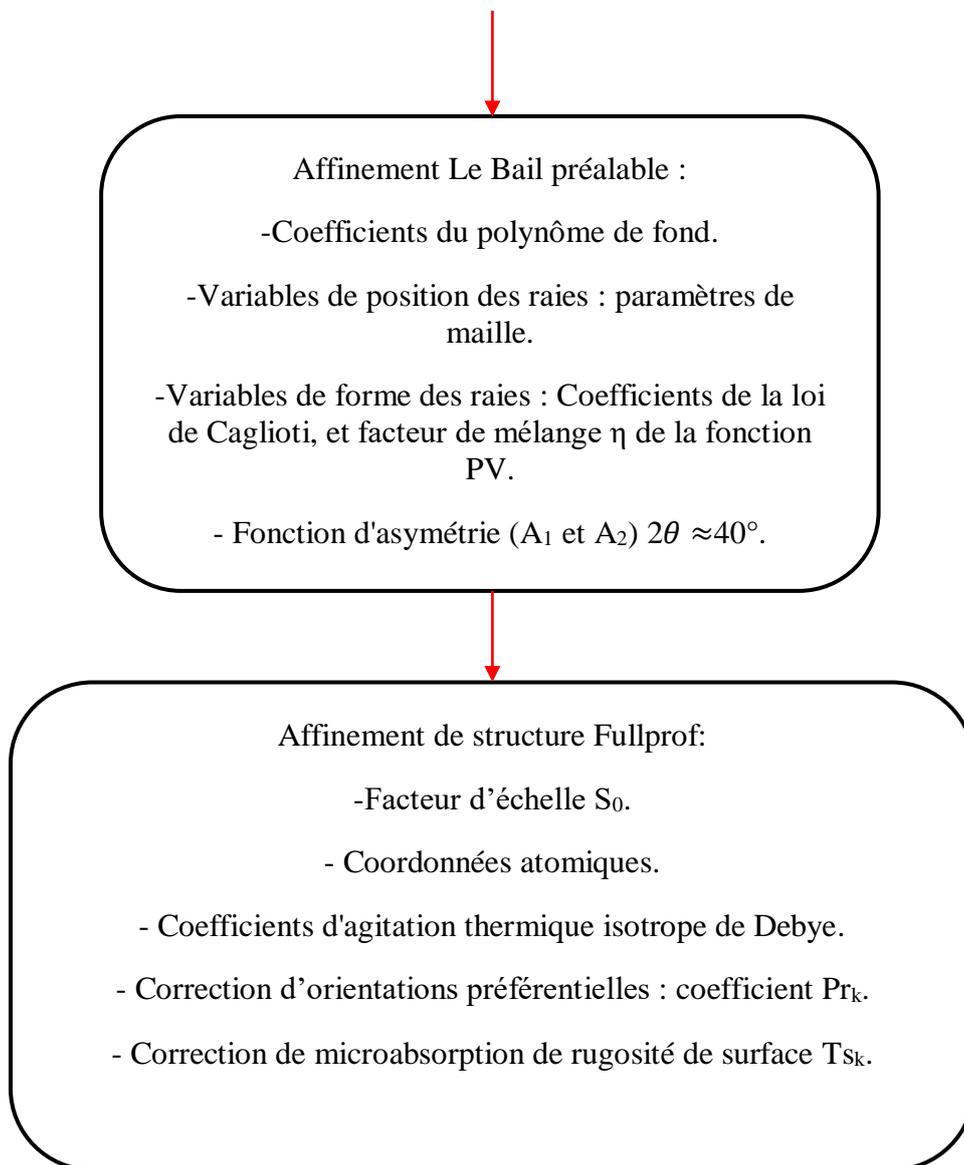


Figure A.4. Stratégie d'affinement Rietveld

Les tableaux A.4 (a) et (b) regroupe les coordonnées atomiques obtenues après l'acquisition de toutes les étapes de la résolution structurale dans les symétries quadratique et orthorhombique affinées ainsi que les conditions d'affinement pour les solutions solides BZTW1 ; BZTW2 ; BZZT-2Y ; BZZT-4Y à température ambiante.

Tableau A.4.a. Coordonnées des positions atomiques et paramètres de Caglioti obtenus après affinement structurale de la composition BZTW1 et BZTW2

Composition	BZTW1	BZTW2
$\lambda\kappa\alpha 1$ et $\lambda\kappa\alpha 2$ (Å)	1.54060	1.54442
Intervalle 2θ (°)	15,18 – 89,99	
Nombre de paramètres affinés	23	25
U	0.249712	-0.247876
V	0.348489	0.337159
W	-0.042286	-0.038150
x(Ba)	0.0	0.0
y(Ba)	0.0	0.0
z(Ba)	0.0	0.0
x(Zr)	0.50000	0.50000
y(Zr)	0.50000	0.50000
z(Zr)	0.48542	0.53369
x(Ti, W)	0.50000	0.50000
y(Ti, W)	0.50000	0.50000
z(Ti, W)	0.48542	0.53369
x(O1)	0.50000	0.50000
y(O1)	0.50000	0.50000
z(O1)	0.0	0.0
x(O2)	0.50000	0.47928
y(O2)	0.0	0.0
z(O2)	0.48732	0.47928

Tableau A.4.b. Coordonnées des positions atomiques et paramètres de Caglioti obtenus après affinement structurale de la composition BZZT-2Y et BZZT-4Y

Composition	BZZT-2Y	BZZT-4Y
$\lambda\alpha 1$ et $\lambda\alpha 2$ (Å)	1.54060	1.54442
Intervalle 2θ (°)	15,18 – 89,99	
Nombre de paramètres affinés	7	9
U	0.143326	0.139940
V	-0.062513	-0.054519
W	0.018618	0.017539
x(Ba, Y)	0.0	0.0
y(Ba, Y)	0.0	0.0
z(Ba, Y)	0.0	0.0
x(Zr)	0.50000	0.50000
y(Zr)	0.0	0.0
z(Zr)	0.48195	0.47900
x(Ti, Zn)	0.50000	0.50000
y(Ti, Zn)	0.0	0.0
z(Ti, Zn)	0.48195	0.47900
x(O1)	0.50000	0.50000
y(O1)	0.25602	0.25600
z(O1)	0.23600	0.23600
x(O2)	0.0	0.0
y(O2)	0.0	0.0
z(O2)	0.50000	0.50000

B.1. Caractérisation diélectrique des composés PZT-xNY

Les résultats de caractérisations diélectriques pour les différentes compositions PZT-xNY sont rassemblées dans les tableaux B.1(a-c) respectivement.

Tableau B.1.a. Permittivité relative (ϵ_r) à 298 K des différentes compositions dans la gamme de fréquence de 1kHz à 1MHz

Compositions	Permittivité diélectrique relative (ϵ_r) à 298K								
	1kHz	5kHz	10kHz	20kHz	50kHz	100kHz	200kHz	500kHz	1MHz
PZT-0NY	335.39	328.93	327.05	325.47	323.73	322.52	321.31	319.36	316.82
PZT-3NY	329.26	296.78	289.11	283.60	278.70	276.13	274.08	271.12	266.54
PZT-6NY	200.17	193.68	192.04	190.80	189.59	188.89	188.26	187.46	186.66
PZT-10NY	236.23	224.30	221.03	218.45	215.86	214.28	212.72	209.21	202.41

Tableau B.1.b. Angle de perte diélectrique ($\tan\delta$) à 298 K des différentes compositions dans la gamme de fréquence de 1kHz à 1MHz

Compositions	Angle de pertes diélectriques ($\tan(\delta)$) à 298K								
	1kHz	5kHz	10kHz	20kHz	50kHz	100kHz	200kHz	500kHz	1MHz
PZT-0NY	0.0299	0.0168	0.0138	0.0120	0.0114	0.0125	0.0158	0.0262	0.0436
PZT-3NY	0.1747	0.0879	0.0646	0.0481	0.0348	0.0311	0.0341	0.0544	0.0913
PZT-6NY	0.0567	0.0276	0.0205	0.0155	0.0114	0.0094	0.0082	0.0077	0.0077
PZT-10NY	0.0768	0.0439	0.0352	0.0295	0.0266	0.0296	0.0402	0.0748	0.1239

Tableau B.1.c. Caractéristiques diélectriques des différentes compositions à T_c : Permittivité relative (ϵ_r) et Angle de perte ($\tan\delta$)

Compositions		Caractéristiques diélectriques à T_c								
		1kHz	5kHz	10kHz	20kHz	50kHz	100kHz	200kHz	500kHz	1MHz
PZT-0NY	ϵ_{max}	8585	5962	5324	4832	/	/	/	/	/
	T_c	795	795	796	798	/	/	/	/	/
	$\tan\delta$	0.0299	0.0106	0.0069	0.0046	/	/	/	/	/
PZT-3NY	ϵ_{max}	5727	4923	4610	4337	4047	3852	3650	3295	2812
	T_c	777	778	778	778	779	779	779	779	779
	$\tan\delta$	0.037	0.0101	0.0612	0.0383	0.0244	0.0205	0.0212	0.0304	0.0477
PZT-6NY	ϵ_{max}	3035	2627	2454	2307	2156	2068	1997	1921	1871
	T_c	761	763	763	763	763	764	764	764	764
	$\tan\delta$	0.0324	0.0924	0.0558	0.0350	0.0204	0.0144	0.0109	0.0086	0.0084
PZT-10NY	ϵ_{max}	10400	5014	4450	3874	3382	3151	3007	2848	2666
	T_c	749	749	764	765	764	766	767	768	768
	$\tan\delta$	0.0279	0.0165	0.0559	0.0419	0.0281	0.0205	0.0168	0.0188	0.0279

B.2. Caractérisation diélectrique des composés BZTW1-2 et BZZT-xY

Tableau B.2. Permittivité relative (ϵ_r) et angle de pertes diélectriques à 298 K des différentes compositions

Compositions	Permittivité diélectrique relative (ϵ_r) à 298K			Angle de pertes diélectriques ($\tan(\delta)$) à 298K		
	1kHz	100kHz	200kHz	1kHz	100kHz	200kHz
BZTW1	3075	2890	/	0.0347	0.0366	/
BZTW2	2687	2691	/	0.0345	0.0347	/
BZZT-2Y	4044	3774	3615	0.0353	0.0291	0.0275
BZZT-4Y	4922	4616	4366	0.0250	0.02167	0.0193

Références bibliographiques

- [1] : T. IKEDA, Fundamentals of piezoelectricity, New York: Oxford University Press, 1996, 261.
- [2] : Y. XU, Ferroelectric materials and their applications, Amsterdam: North-Holland, 1991, 391.
- [3] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla, J. App. Phys., 2001, **89**, 8085.
- [4] J. D. Freire and R. S. Katiyar, Phys. Rev. B., 1988, **37**, 2074.
- [5] M. D. Domenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Buman, Phys. Rev., 1968, **174**, 522.
- [6] A. Pinczuk, W. Taylor and E. Burstein, Solid State Commun., 1967, **5**, 429.
- [7] M. S. Chen, Z. X. Shen, S. H. Tang, W. S. Shi, D. F. Cui and Z. H. Chen, J. Phys. Condens. Matter., 2000, **12**, 7013.