

*N° d'ordre 65-2002*

# THESE

*Présentée à*

**L'Université de Limoges**

*pour l'obtention du grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

**Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

*Par*

**Jean-Richard GOMAH-PETTRY**

**PROPRIETES DIELECTRIQUES ET TRANSITIONS DE PHASES DE COMPOSES FERROELECTRIQUES EXEMPTS DE PLOMB:  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{MTiO}_3$  (M = Ba, Sr, Ca).**

*Soutenue le 19 décembre 2002 devant la commission d'examen:*

**Président: J.F. BAUMARD** Professeur, SPCTS, ENSCI, Université de Limoges

**Rapporteurs: J.M. HAUSSONNE** Professeur, Ecole d'Ingénieurs de Cherbourg

**R. VON DER MÜHLL** Chargé de Recherche, ICMCB - CNRS, Bordeaux

**Examineurs: J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD**  
Professeur, SPCTS, Université de Limoges

**P. MARCHET** Maître de Conférences, SPCTS, Limoges

**J.P. MERCURIO** Professeur, SPCTS, Université de Limoges

**A LA MEMOIRE DE**

**MON PERE**

**G.E. GOMAH**

**A MES FILLES**

**AUDREY SORELLE**

**ALEXANDRA SYNTICHE**

**A MA MERE**

**A. KPIAKO**

**A M.E. MELEBO**

**A MES SOEURS ET FRERES**

**A TOUS CEUX QUI ME SONT CHIERS**

Ce travail a été réalisé au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S.) – UMR 6638 de l'Université de Limoges, dirigé par Monsieur le Professeur **J.F. BAUMARD** que je remercie à la fois pour m'avoir accepté au sein de son unité de recherche depuis 2000 et pour sa participation en tant que président du jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **J.P. MERCURIO**, Professeur à l'Université de Limoges pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé, pour l'attention avec laquelle il a dirigé ces recherches et en a suivi la progression, pour ses remarques avisées et son expérience dont il m'a fait bénéficier. Je le remercie en particulier pour la liberté d'initiatives et pour la confiance qu'il a toujours manifestée à mon égard au fil de ces années ainsi que pour l'aide précieuse et efficace qu'il m'a apportée depuis mon arrivée au laboratoire. Travailler dans son équipe a été pour moi un grand plaisir et je lui exprime mon plus profond respect.

Je remercie vivement Monsieur, **J.M. HAUSSONNE**, Professeur à L'Ecole d'Ingénieurs de Cherbourg et Monsieur **R.VON DER MÜHLL**, Chargé de Recherche à l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) -CNRS, tous deux rapporteurs, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce travail et apporter leurs appréciations.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur **J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD**, Directeur de l'Institut des Procédés Appliqués aux Matériaux de Limoges d'avoir accepté de participer à ce jury et pour l'aide efficace qu'il m'a apportée tout le long de mon séjour au laboratoire.

Monsieur **P. MARCHET**, Maître de Conférences à l'Université de Limoges a su m'encourager à entreprendre ce travail et a largement contribué à son avancement par la pertinence et la richesse de ses observations. Les échanges et les discussions que nous avons eu ensemble ont beaucoup participé à ma réflexion personnelle sur la caractérisation des céramiques massives. Je le remercie pour tous les conseils qu'il m'a prodigués mais aussi pour sa patience, sa bonne humeur et sa sympathie.

J'exprime également mes profonds remerciements à Monsieur **L. MARBOUA**, Recteur de l'Université de BANGUI, Monsieur le Professeur **J. MABINGUI**, Vice-Recteur de l'Université de BANGUI et à Monsieur le Professeur **N.M. NALI**, ancien Recteur de l'Université de BANGUI, Monsieur le Professeur **J. KOUDOU**, Directeur du Centre Africain et Malgache pour l'Enseignement Supérieur et à Monsieur **J.M. BASSIA**, Professeur à l'Université de BANGUI pour leurs précieux conseils et encouragements.

Je remercie sincèrement la Mission de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France en Centrafrique et le laboratoire S.P.C.T.S. de l'Université de Limoges qui ont financé cette thèse par l'octroi d'une allocation de recherche. Je suis très reconnaissant à tous les permanents du laboratoire S.P.C.T.S. de m'avoir apporté cette aide précieuse qui m'a permis de terminer cette étude.

J'exprime toute ma reconnaissance et adresse mes vifs remerciements à Monsieur **B. FRIT**, Professeur à l'Université de Limoges, Madame **D. MERCURIO**, Professeur à l'Université de

Limoges, Monsieur **M. MANIER**, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, et à Monsieur **J.P. LAVAL**, Ingénieur de Recherche à l'Université de Limoges.

Une attention toute particulière va à Monsieur **P. THOMAS**, Chargé de Recherche au CNRS qui m'a fait partager ses connaissances dans le domaine de l'analyse de diffraction des rayons X en température. Je le remercie pour tous les conseils qu'il m'a prodigués et surtout pour sa générosité, sa bonne humeur et sa sympathie.

Je tiens à remercier Monsieur **M. MAGLIONE**, Directeur de Recherche à l'I.C.M.C.B, Madame **C. ELISSALDE**, Chargée de Recherche à l'I.C.M.C.B et Madame **A. SIMON**, Ingénieur de Recherche à l'I.C.M.C.B. pour l'accueil cordial qu'ils m'ont réservé pendant mon séjour à Bordeaux, ainsi que pour l'appareillage de caractérisation diélectrique à basse température qu'ils ont mis à ma disposition.

J'associe à ses remerciements Monsieur **B. SOULESTIN**, Ingénieur d'étude SPCTS - CNRS, **G. TROLLIARD**, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, **P. BOULAY** Chargé de Recherche - CNRS à l'Université de Limoges, **O. MASSON**, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, Monsieur **P. CARLE** au service de microscopie électronique à balayage et Monsieur **N. TENEZE** qui m'ont apporté de près ou de loin leur collaboration et leur aide dans la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement, Monsieur **J. ROUAULD**, Directeur de l'Institut de Science Technique de l'Université de BANGUI, Monsieur **M. SISSA**, Vice Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de BANGUI, Monsieur **S. OUYA**, Chef de Département de génie informatique à l'école polytechnique de l'Université Cheik Anta Diop de DAKAR, Monsieur **J.B. SONGUELE**, Chef de Département de Physique à l'Université de BANGUI, les collègues, **F. KOYAMET**, **A. BELEKE**, **T. ZOUMA**, **MBONGO**, **A. NDOYEMET**, **I. GOTOUAS**, pour le soutien qu'ils m'ont apporté, sans oublier **L.M SONGUELE**, Ingénieur à l'Enerca.

Merci à l'ensemble de l'équipe, chercheurs, techniciens et personnel administratif du laboratoire pour leur aide occasionnelle, leur sympathie, leur bienveillance à mon égard. Je pense notamment à Monsieur **PESTOURIE**, Madame **E. MEMY**, Madame **S. PESCHIERAS** et **V. MAGLIULO**.

Je ne saurais oublier mes amis thésards et les D.E.A qui ont contribué à l'excellente ambiance présente au laboratoire pendant mon séjour en Limousin : Mademoiselle **S. COSTE**, Monsieur **O. NOGUERA**, Monsieur **R. BENMECHTA**, Mademoiselle **C. LASBRUGNAS**, **A. NTIFI**, **J. TELLIER**, **O. DURAND**, **F. REMONDIERE** et **B. DORRA**.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à **J.C. MONDO**, Eudoxie, **A. COLOMBE**, **F. TERRIOUX**, **C. COLOMBE**, Anatole et Mathurin, tous à Limoges qui m'ont apporté leur soutien moral.

Enfin, j'adresse ici mes remerciements les plus profonds à toute ma famille, amis et connaissances, plus particulièrement, à mes neveux **G. GODIAN**, **N. DAMANGO**, **M. GODIAN**, **J.D. KOMBO LARRA**, ma nièce **E. MOKOLA** et son époux, Mr **R.M. POGUY** et Marie-Paule, Mr **A. MOUBARAK**, Mr **P. MALITOVO** et son épouse, Madame **B. OUNDAGNON** et son époux pour le soutien et la confiance qu'ils m'ont témoigné à tout moment, je suis heureux et fier de leur dédier ce travail.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	9
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite de type <math>\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3</math> ( NBT ), <math>\text{BaTiO}_3</math> ( BT ) <math>\text{SrTiO}_3</math> ( ST ) et <math>\text{CaTiO}_3</math> ( CT ).....</b>	<b>13</b>
I.1. Piézoélectricité .....	16
I.2. Relations entre les propriétés polaires et symétrie.....	16
I.3. Effet pyroélectrique .....	17
I.4. Ferroélectricité.....	17
I.4.1. Domaines ferroélectriques.....	18
I.4.2. Cycle d'hystérésis.....	18
I.5. Transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.....	19
I.6. Types de transition de phase ferroélectrique - paraélectrique.....	20
I.6.1. Critère cristallographique.....	20
I.6.2. Théories thermodynamiques.....	21
I.7. Composés à structure pérovskite.....	22
I.7.1. Description de la structure pérovskite.....	22
I.7.2. Critère de stabilité de la structure pérovskite.....	23
I.8. Etude bibliographique.....	25
I.8.1. Pérovskites ferro-piézoélectriques exemptes de plomb.....	25
I.8.2. Caractéristiques structurales et diélectriques des phases pures.....	25
I.8.2.1. Le titanate de bismuth et de sodium : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT).....	25
I.8.2.2. Le titanate de strontium: $\text{SrTiO}_3$ (ST).....	27
I.8.2.3. Le titanate de calcium: $\text{CaTiO}_3$ (CT).....	27
I.8.2.4. Le titanate de baryum: $\text{BaTiO}_3$ (BT).....	28
I.8.3. Caractéristiques des systèmes binaires NBT - MT (M = Ba, Sr, Ca).....	28
I.8.3.1. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ .....	29
I.8.3.2. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ .....	29
I.8.3.3. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{CaTiO}_3)_x$ .....	30
Bibliographie.....	31
<b>CHAPITRE II : Synthèse des poudres et élaboration des céramiques.....</b>	<b>35</b>
II.1. Synthèse des poudres.....	38
II.2. Contrôle des poudres par Diffraction des rayons X.....	39
II.3. Domaine et paramètres de maille des solutions solides .....	39
II.3.1. Système $(1 - x)$ NBT – $x$ BT.....	39
II.3.1.1. Domaine d'existence des solutions solides et paramètres de maille....	40
II.3.1.2. Etude par diffraction des rayons X à température variable.....	42
II.3.1.3. Contrôle de la morphologie des poudres synthétisées.....	51

II.3.2. Système (1 - x) NBT – xST.....	52
II.3.2.1. Domaine d'existence des solutions solides.....	52
II.3.2.2. Variation des paramètres de maille en fonction de la composition.....	55
II.3.2.3. Observation de la morphologie des poudres.....	55
II.3.3. Système (1 - x) NBT – xCT.....	56
II.3.3.1. Domaine d'existence des solutions solides.....	56
II.3.3.2. Influence du taux de Ca <sup>2+</sup> sur les paramètres de maille.....	58
II.3.3.3. Analyse par MEB des poudres polycristallines.....	59
II.4. Elaboration des céramiques massives.....	60
II.4.1. Mise en forme des poudres.....	60
II.4.2. Conditions opératoires du frittage.....	60
II.5. Caractérisation des céramiques.....	61
II.5.1 Contrôle des matériaux frittés par diffraction des rayons X.....	61
II.5.2. Densité des céramiques frittées et observation au MEB des échantillons.....	61
II.5.2.1. Système (1 - x) NBT – xBT.....	62
II.5.2.1.a. Densité.....	62
II.5.2.1.b. Analyse par MEB des échantillons.....	63
II.5.2.2. Système (1 - x) NBT – xST.....	63
II.5.2.2.a. Densification.....	64
II.5.2.2.b. Contrôle de la morphologie des céramiques.....	64
II.5.2.3. Système (1 - x) NBT – xCT.....	65
II.5.2.3.a. Densité.....	65
II.5.2.3.b. Contrôle de la morphologie des matériaux frittés.....	66
Bibliographie.....	67
<b>CHAPITRE III : Etude des propriétés diélectriques.....</b>	<b>69</b>
III.1. Méthodes expérimentales.....	72
III.1.1. Analyse par spectrométrie d'impédance complexe.....	72
III.1.1.1. Méthode de mesure.....	72
III.1.1.2. Principe de mesure.....	73
III.1.2. Mesure des grandeurs diélectriques des céramiques étudiées.....	74
III.1.2.1. Préparation des échantillons.....	74
III.1.2.2. Dispositifs de mesure.....	75
III.1.2.2.a Mesures à haute température.....	75
III.1.2.2.b Mesures à température ambiante.....	75
III.1.2.2.b Mesures à basse température.....	75
III.1.3. Mesure des grandeurs électromécaniques.....	76
III.1.3.1. Polarisation des céramiques.....	77
III.1.3.2. Mesure de l'effet piézoélectrique.....	78
III.1.3.2.a. Méthode de résonance-antirésonance.....	78
III.1.3.2.b. Mesure de d <sub>33</sub> .....	80

III.2. Résultats expérimentaux.....	81
III.2.1. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ .....	83
III.2.1.1. Permittivité à la température ambiante.....	83
III.2.1.2. Caractéristiques diélectriques à température variable.....	84
III.2.1.3. Caractéristiques électromécaniques.....	87
III.2.2. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ .....	89
III.2.2.1. Caractéristiques diélectriques à température ambiante.....	89
III.2.2.2. Permittivité diélectrique à température variable.....	90
III.2.2.3. Caractéristiques électromécaniques.....	94
III.2.3. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{CaTiO}_3)_x$ .....	96
III.2.3.1. Permittivité diélectrique à température ambiante.....	96
III.2.3.2. Caractéristiques diélectriques à température variable.....	97
Bibliographie.....	98
<b>CHAPITRE IV: Discussion générale.....</b>	<b>99</b>
IV.1. Aspects structuraux.....	102
IV.2. Propriétés diélectriques et transitions de phase.....	103
IV.2.1. Le système NBT - BT.....	105
IV.2.1.a. Les phases à symétrie rhomboédrique.....	105
IV.2.1.b. Les phases à symétrie quadratique.....	106
IV.2.2. Le système NBT - ST.....	108
IV.2.2.a. Les phases à symétrie rhomboédrique.....	108
IV.2.2.b. Les phases à symétrie cubique.....	109
IV.2.2.c. Etude à fréquence variable.....	110
IV.2.3. Le système NBT - CT.....	113
IV.3. Transition de phase diffuse et/ou relaxation.....	113
Bibliographie.....	117
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>119</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>123</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis un demi-siècle environ, les matériaux à structure de type pérovskite ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur intérêt à la fois scientifique et technologique. Ce dernier provient surtout de la découverte de la ferroélectricité et des propriétés connexes dans  $\text{BaTiO}_3$ , puis dans  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ou  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  par exemple [Gal-69]. Dans ces matériaux, ce sont à la fois les cations en site A (par ex.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) et en site B (par ex.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) qui ont un rôle prépondérant dans l'établissement d'une polarisation spontanée. Parmi les matériaux de type pérovskite qui présentent le phénomène de ferroélectricité (et donc de pyroélectricité et de piézoélectricité), nombreux sont ceux qui possèdent sur le site A un cation fortement polarisable comme  $\text{Pb}^{2+}$ . La grande polarisabilité de  $\text{Pb}^{2+}$  est certainement liée à la présence d'une paire électronique non liée. Le fait que l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ , isoélectronique de  $\text{Pb}^{2+}$ , soit lui aussi porteur d'une paire non liée, a conduit les chercheurs à s'intéresser aux pérovskites contenant l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  en tant que matériaux ferro/piézoélectriques exempts de plomb et donc susceptibles de remplacer à terme - pour des raisons de santé et d'environnement - les matériaux actuellement utilisés.

Cependant, les composés de type pérovskite contenant l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  sur le site A sont très peu nombreux. Les seuls connus sont  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  et  $\text{Ag}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , ce dernier ne pouvant d'ailleurs être obtenu que par synthèse sous forte pression [Smo-60, Par-99].

Parmi eux, c'est  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transitions de phase qu'il présente [Smo-61 et réf. Ch. I]. Si l'évolution avec la température de sa structure cristalline ménage encore quelques zones d'ombre, son comportement diélectrique est assez bien caractérisé. Les fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un excellent candidat potentiel pour le remplacement des pérovskites contenant du plomb. Les applications visées, en particulier dans le domaine des dispositifs piézoélectriques, ont provoqué une forte motivation pour la recherche d'analogues isostructuraux. Comme les propriétés diélectriques sont très certainement liées à la présence du bismuth, il était intéressant d'étudier l'évolution structurale et diélectrique de composés dérivés de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  par le biais de substitutions sur le site A. Des travaux de ce type ont débuté il y a une dizaine d'années (réf. Ch. I). Au laboratoire, les

recherches ont été menées sur les solutions solides  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ou  $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3$  [Elk-95, Saïd 01].

Le présent travail se situe dans la continuité de ces recherches et se focalise sur des matériaux dérivés de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  et exempts de plomb, dans lesquels les cations  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont substitués au pseudo-cation  $(\text{Na}, \text{Bi})^{2+}$ . Ce type de substitution était susceptible de modifier à la fois la structure cristalline et les propriétés diélectriques dans la mesure où, à la température ambiante,  $\text{BaTiO}_3$  est quadratique et ferroélectrique,  $\text{SrTiO}_3$  cubique et paraélectrique et  $\text{CaTiO}_3$  orthorhombique et paraélectrique.

Bien que les systèmes binaires NBT - BT et NBT - ST aient été étudiés pour des taux inférieurs à 40 % de substituants ces dernières années [Sak-74, Tak-91], il n'existe quasiment pas de données sur les caractéristiques structurales (diffraction des rayons X) et les propriétés diélectriques ou piézoélectriques de ces systèmes dans un large domaine de compositions intermédiaires.

Le mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à quelques considérations sur la ferroélectricité et la piézoélectricité suivie d'un rappel sur les propriétés structurales et diélectriques des phases extrêmes des systèmes envisagés. Le deuxième chapitre décrit le procédé de synthèse des poudres, expose les résultats structuraux des solutions solides et l'élaboration des échantillons céramiques. La détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques et leur évolution thermique en fonction de la composition font l'objet du troisième chapitre. Dans un dernier chapitre, l'ensemble de ces propriétés est discuté à la lumière de résultats déjà publiés sur des systèmes analogues.

---

Références

- [Gal-69]: F.S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds, Pergamon Press, Oxford, (1969).
- [Smo-60]: G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaia et N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State, 2, p.2982-2985 (1960)
- [Par-99]: J.H. Park, P.M. Woodward, J.B. Parise, R.J. Reeder, I. Lubomirski et O. Staffsud, Chem. Mater., 11, p.177-183 (1999).
- [Smo-61]: G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaia et N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State, 2, p.2651-2655 (1961)
- [Elk-95]: O. Elkechaï, thèse Université de Limoges, 1995, n° d'ordre 30 - 95.
- [Sai-01]: S. Saïd, thèse Université de Limoges, 2001, n° d'ordre 18/2001.
- [Sak-74]: K. Sakata and Y. Masuda, "Ferroelectric and antiferroelectric properties of NBT - ST solid solution ceramics", Ferroelectrics, vol. 7, p. 347-349, (1974).
- [Tak-91]: T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, "NBT - BT System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics", Japanese J. of Appl. Phys, vol.30, n° 9B, p. 2236-2239, (1991).

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES**

Ce chapitre regroupe des généralités sur la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité et sur les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite. Il comprend également une étude bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de type  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( NBT ),  $\text{SrTiO}_3$  ( ST ),  $\text{CaTiO}_3$  ( CT ),  $\text{BaTiO}_3$  ( BT ) et les solutions solides des systèmes  $(1 - x)$  NBT - x BT,  $(1 - x)$  NBT - x ST et  $(1 - x)$  NBT - x CT.

### I.1. Piézoélectricité

Le phénomène de piézoélectricité a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie [Cur-880] dans le sel de la Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [Val-21], la blende ( $\text{ZnS}$ ), le quartz [Cad-46], etc. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie "presser" ou "serrer" et elektron qui signifie "ambre". En effet, la piézoélectricité est le phénomène de polarisation sous l'action d'une contrainte mécanique.

Un certain nombre de cristaux possèdent la propriété de pouvoir se charger électriquement s'ils sont soumis à une contrainte mécanique. C'est *l'effet piézoélectrique direct*. Il provient de la formation dans un cristal contraint de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés dans la maille par la séparation du centre de gravité des charges négatives de celui des charges positives sous l'effet d'une contrainte externe. Lorsqu'on applique une tension à un cristal de ce type, il se contracte ou s'étire, suivant le sens de la tension par rapport à l'orientation de la polarisation. C'est *l'effet piézoélectrique inverse* suggéré par Lippmann.

Un cristal non polarisé peut être considéré comme un ensemble d'ions chargés positivement ou négativement en équilibre électrique. L'application d'une contrainte mécanique (pression) à ce cristal provoque des petits déplacements d'atomes les uns par rapport aux autres. Si la maille du cristal possède un centre de symétrie, la répartition des ions reste symétrique après déformation. Un tel cristal ne présente pas de moment dipolaire et la polarisation est donc nulle. Par contre, si la maille du cristal est dépourvue de centre de symétrie, les barycentres respectifs des charges positives et négatives ne coïncident plus. La répartition des dipôles, après déformation n'est plus symétrique. Ceci implique la présence d'un moment dipolaire, d'où l'apparition d'une polarisation dans le cristal.

### I.2. Relations entre propriétés polaires et symétrie

Les tables internationales de cristallographie annoncent 32 classes cristallines (groupes ponctuels), dont 10 possèdent un centre de symétrie (centrosymétriques) et 21 sont dépourvues de centre de symétrie (non centrosymétriques). Sur les 21 groupes non centrosymétriques, 20 (à l'exception du groupe 432), permettent un effet piézoélectrique. Parmi ces 20 groupes, 10 seulement présentent un axe polaire unique (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6 et 6mm) [Kyn-69], donnant la possibilité d'une polarisation spontanée le long de l'axe polaire, qui est en général un axe de symétrie principal du cristal (par exemple pour le quartz, les axes polaires sont les axes 2 et non l'axe 3!).

Un cristal piézoélectrique peut être le siège d'une polarisation spontanée à la seule condition que la somme de moments dipolaires le long de l'ensemble des axes polaires ne soit pas nulle. La polarisation spontanée est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume, ou la charge par unité de surface d'un plan perpendiculaire à l'axe polaire [Fee-870].

### I.3. Effet pyroélectrique

Le mot pyroélectricité provient de l'étymologie grecque pyros, désignant "feu" et elektron, désignant "ambre". Il s'agit d'un cristal qui se charge sous l'effet de la chaleur. Les cristaux spontanément polarisés présentent, en général, un moment dipolaire spontané relativement petit. Lorsque l'amplitude de ce moment dipolaire varie en fonction de la température, on parle d'*effet pyroélectrique*. Le coefficient pyroélectrique  $p$  est, par définition, la variation de la polarisation spontanée  $P_s$  en fonction de la température:

$$p = - \frac{dP_s}{dT} \quad \text{I.1.}$$

### I.4. Ferroélectricité

Certains cristaux pyroélectriques possèdent une polarisation spontanée dont le sens peut être modifié sous l'influence d'un champ électrique appliqué. Ces cristaux sont appelés *ferroélectriques*. Cette propriété particulière montre que la structure des cristaux ferroélectriques ne possède pas de centre de symétrie.

Au voisinage d'une température critique, dite température de Curie ( $T_c$ ), la polarisation spontanée décroît au fur et à mesure que la température augmente, puis disparaît au-delà de  $T_c$ . La gamme de température supérieure au point de Curie, dans laquelle la polarisation du cristal est nulle, est appelée état paraélectrique. Les études structurales montrent que l'apparition du phénomène de ferroélectricité correspond souvent à un changement de structure cristalline entre une phase centrosymétrique non polaire (phase paraélectrique) et une phase non-centrosymétrique polaire (phase ferroélectrique). La figure I.1. résume succinctement les relations entre propriétés polaires des cristaux et symétrie.

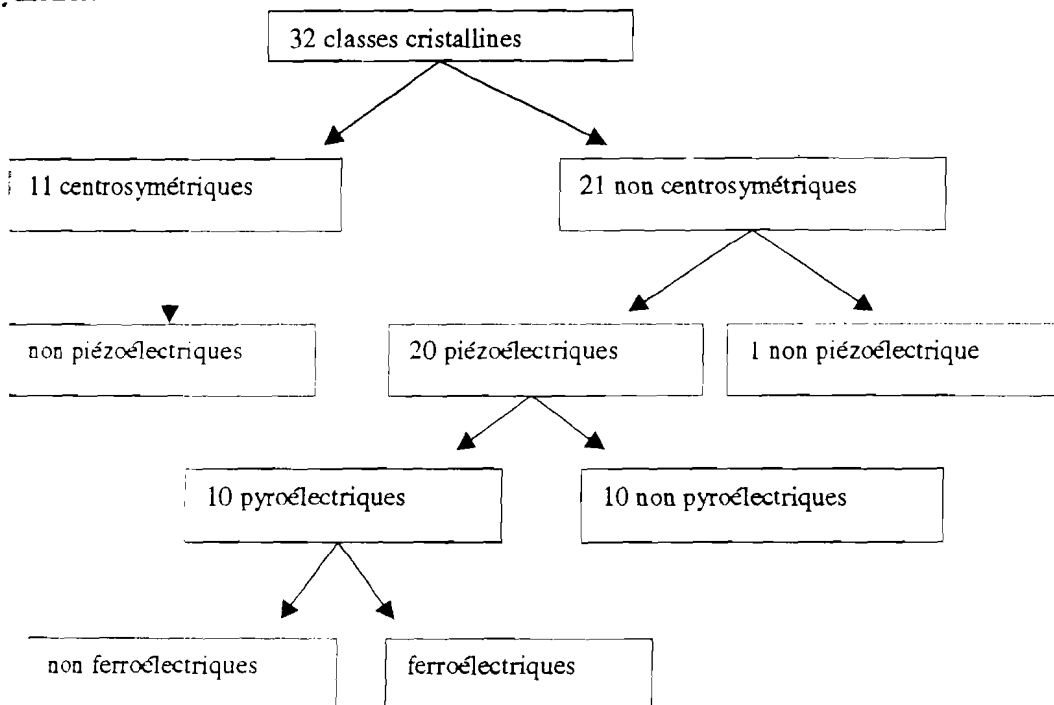


Fig.I.1 : Organisation des différentes classes cristallines



### I.4.1. Domaines ferroélectriques

Dans l'état ferroélectrique, un cristal ferroélectrique se structure en domaines appelés domaines ferroélectriques. Ces derniers correspondent à une région du cristal caractérisée par une polarisation spontanée homogène et uniforme, avec une direction déterminée.

Deux domaines voisins sont séparés par une paroi, appelée paroi de domaine. L'épaisseur d'une paroi est de l'ordre de quelques distances interatomiques. Les axes de polarisation des domaines voisins forment entre eux des angles bien définis ( $180^\circ$  ou  $90^\circ$ ). On parlera de domaine à  $180^\circ$  pour les domaines dont les directions de polarisation sont opposées et ceux à  $90^\circ$  pour les directions perpendiculaires.

Cependant, il y a très peu d'explications satisfaisantes sur les causes de la structuration en domaines ferroélectriques. La plus plausible est que la polarisation spontanée, qui s'est produite lors de la transition de phase paraélectrique - ferroélectrique, implique une modification des forces électrostatiques sur les faces du cristal, ce qui favoriserait l'apparition de ces domaines. Comme la répartition des domaines est aléatoire, le cristal ferroélectrique est, globalement, non polaire en absence de champ électrique. Lorsqu'on applique un champ externe, la polarisation spontanée  $P_s$  se réoriente, en modifiant la structure en domaines. Le changement de direction de  $P_s$  résulte du déplacement des parois de domaines ferroélectriques, de la nucléation - croissance de nouveaux domaines, dont la polarisation spontanée est orientée dans une direction privilégiée, la plus proche du champ électrique appliqué.

Le basculement des domaines dépend de leur configuration de départ. D'après Berlincourt [Ber-59], la réorientation des domaines à  $180^\circ$ , dans les cristaux de structure pérovskite, n'affecte pas la maille, contrairement à celle des domaines à  $90^\circ$  qui entraîne des distorsions importantes de la structure cristalline. Une représentation schématique des domaines ferroélectriques est proposée dans les figures I.2.a. et I.2.b.

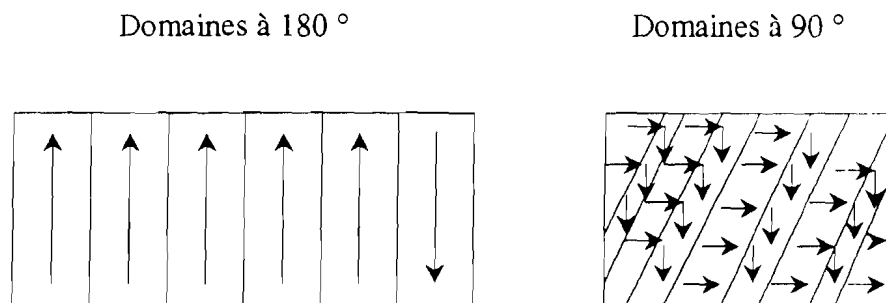


Fig.I.2. : Représentation des domaines ferroélectriques dans un cristal ferroélectrique

### I.4.2. Cycle d'hystérésis

Une propriété particulière et importante des ferroélectriques est le cycle d'hystérésis que présente la variation de la polarisation en fonction du champ. Il décrit la réorientation de la polarisation spontanée et son changement de direction selon le champ électrique. La figure I.3. présente la variation de la polarisation spontanée en fonction du champ électrique extérieur.

Lorsque le champ appliqué n'est pas suffisamment intense pour modifier plusieurs domaines, le déplacement des parois est plus ou moins réversible. Pour un champ appliqué



La transition de phase de l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) vers l'état paraélectrique ( $T > T_c$ ) se manifeste par un maximum de la courbe de permittivité diélectrique en fonction de la température. Les matériaux ferroélectriques ont un comportement particulier près de la température de Curie : fortes valeurs des constantes diélectriques et piézoélectriques, des coefficients piézoélectriques et pyroélectriques, etc. Au-delà de la température de Curie, la polarisation spontanée disparaît, le matériau devient paraélectrique (phase prototype) et la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  obéit à la loi de Curie-weiss.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}, \text{ pour } T > T_0 \quad 1.2$$

C: constante de Curie

T: température

$T_0$ : température de Curie-Weiss.

En général, pour  $T > T_0$ ,  $\epsilon_0$  est négligeable devant  $\frac{C}{T - T_0}$  ( $\epsilon_0 \ll \frac{C}{T - T_0}$ )

et la loi devient:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad 1.3.$$

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

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \text{ avec } 1 < \gamma < 2 \quad 1.4.$$

$\epsilon_m$  et  $T_m$  : permittivité et température au maximum de la courbe, C': constante

## 1.6. Types de transition de phase ferroélectrique - paraélectrique

La transformation de phase, réversible, entre l'état ferroélectrique et paraélectrique, peut être décrite à l'aide de différents critères cristallographiques et thermodynamiques.

### 1.6.1. Critères cristallographiques

On distingue deux types de transitions de phase.

### - Transition du type displacif

Ce type de transition correspond au déplacement d'un ou plusieurs types d'atomes ou ions dans le cristal, accompagné d'une modification des longueurs et/ou des directions des liaisons, sans qu'il y ait rupture de celles-ci.

L'état ferroélectrique apparaît donc lorsque les ions de la maille cristalline s'écartent de la position d'équilibre occupée dans l'état paraélectrique. Ce déplacement provoque une faible variation des paramètres cristallins (déformation) par rapport à la phase paraélectrique (haute symétrie), qui se manifeste par une distorsion relativement faible de la structure cristalline. Au cours d'un changement de type displacif, les effets thermiques sont plus ou moins importants. La figure I.4. montre le déplacement des ions lors de la transition dans la structure pérovskite de  $\text{BaTiO}_3$ .

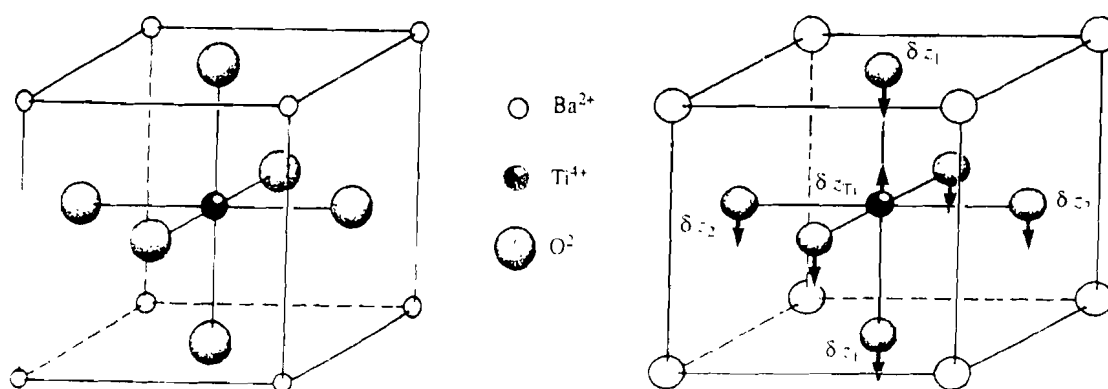


Fig.I.4. : Mouvements atomiques dans la maille de  $\text{BaTiO}_3$

### - Transition du type ordre-désordre

Il s'agit d'une transition dans laquelle il y a changement du degré d'ordre du système (désordre de position dans le solide, désordre d'orientation statique ou dynamique, désordre associé aux états de spin électroniques ou nucléaires). Dans l'état paraélectrique, la polarisation globale est nulle en raison de la présence de dipôles permanents orientés de manière aléatoire.

La diminution de la température favorise l'alignement de ces dipôles, qui s'orientent selon certaines directions préférentielles des éléments de symétrie de la structure basse température. La structure cristalline, dans le cas d'une transition ordre-désordre, est donc peu affectée et les effets thermiques sont faibles.

#### I.6.2. Théories thermodynamiques

Selon les critères thermodynamiques, il existe principalement deux types de transitions de phase: transition du premier ordre et transition du deuxième ordre correspondant à des discontinuités respectives des dérivées premières ou secondes de l'enthalpie libre  $G$ , alors que les dérivées d'ordre inférieur à celui de la transition sont continues.

Dans le premier cas, la polarisation spontanée, l'entropie et le volume (paramètres cristallins) varient de façon discontinue à la température de Curie. Dans le second cas, les variations de ces grandeurs sont continues et les dérivées premières par rapport à la température du coefficient pyroélectrique, du coefficient de dilatation et de la chaleur

spécifique présentent une discontinuité. La figure I.5 présente les deux types de transition de phases par rapport à la constante diélectrique.

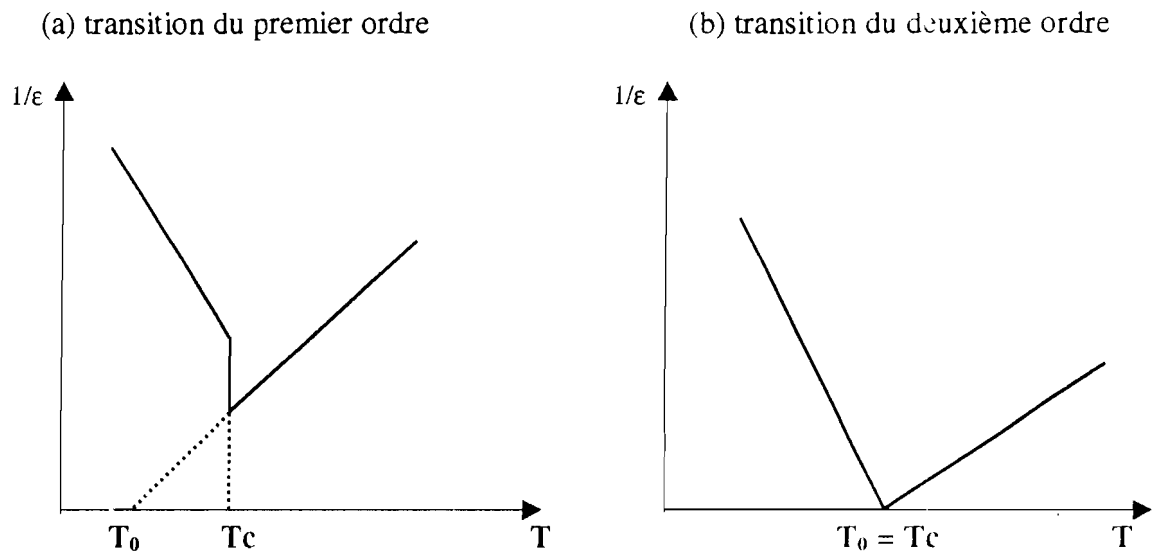


Fig.I.5. : Variation de la susceptibilité diélectrique ( $1/\epsilon$ ) en fonction de la température

## I.7. Composés à structure pérovskite

Depuis la découverte en 1839 du minéral  $\text{CaTiO}_3$  (pérovskite) par le minéralogiste russe Rose, le nom pérovskite est couramment employé pour désigner un groupe des matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle de  $\text{CaTiO}_3$ .

### I.7.1. Description de la structure pérovskite

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions  $\text{O}^{2-}$  sont en CFC. Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $\text{BO}_6$  liés par leurs sommets, le cation A occupant la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaèdres (figure I). Les cations A ont un grand rayon, une faible valence avec un nombre de coordination 12 ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , ...). B représente les cations de rayon plus faible, de charge plus élevée, avec un nombre de coordination 6 (Ti, Nb, Ta, ...).

La structure pérovskite cubique est centrosymétrique, de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Les composés qui appartiennent à cette structure ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ...) ne sont pas ferroélectriques. La phase ferroélectrique apparaît dans les composés qui possèdent une structure pérovskite distordue (faible variation des paramètres cristallins par rapport à la phase cubique: abaissement de symétrie).

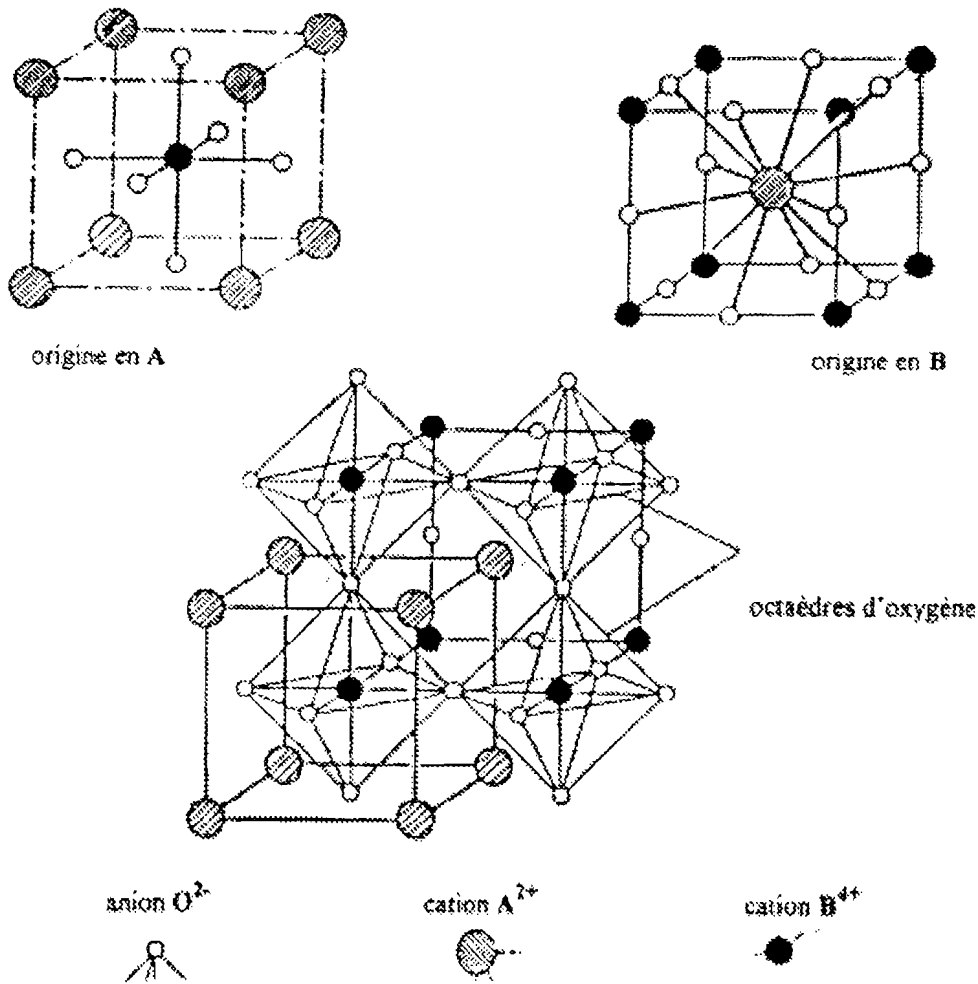


Fig.I.6. : Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$

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

- les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atome :  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $NaTaO_3$ , ...
- les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes :  $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$  (NBT),  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN),  $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$  (KBT), les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :  $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$  (PLZT)...

### I.7.2. Critère de stabilité de la structure pérovskite

Deux paramètres permettent de rendre compte de la stabilité de la structure pérovskite: le facteur de Goldsmidt et l'ionicité de la liaison anion-cation.

#### Facteur de tolérance de Goldsmidt

Le facteur de tolérance  $t$ , défini par Goldsmidt [Gol-27], permet d'expliquer la stabilité de la structure pérovskite et de prévoir les distorsions dues aux mouvements des ions  $A^{2+}$  et  $B^{4+}$ .

$$t = \frac{R_A - R_O}{(R_B - R_O)\sqrt{2}} \quad \text{I.5.}$$

où  $R_A$ : rayon de  $A^{2+}$   
 $R_B$ : rayon de  $B^{4+}$   
 $R_O$ : rayon de  $O^{2-}$

$t = 1$  correspond à une pérovskite cubique idéale (tous les ions sont en contact). Pour  $0,88 < t < 1,09$ , la maille subit une faible déformation et la structure peut être considérée comme stable. La structure est du type ilménite stable pour  $t < 0,88$ . Pour  $t > 1$ , l'ion  $B^{4+}$  possède un grand espace libre au centre de l'octaèdre d'oxygène. Cette liberté de mouvement du cation  $B^{4+}$  dans l'octaèdre d'oxygène provoque une faible distorsion de la maille.

### L'ionicité des liaisons anion-cations

D'après l'échelle de Pauling [Pau-60], la différence d'électronégativité entre les ions  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$  et  $O^{2-}$  d'une pérovskite ( $ABO_3$ ) permet de rendre compte de la stabilité de la structure. La différence d'électronégativité moyenne entre  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$  et  $O^{2-}$  est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2} \quad \text{I.6.}$$

avec  $X_{A-O}$  : la différence d'électronégativité entre  $A^{2+}$  et  $O^{2-}$   
 $X_{B-O}$  : la différence d'électronégativité entre  $B^{4+}$  et  $O^{2-}$

La différence d'électronégativité entre les cations et les anions est proportionnelle au taux d'ionisation. La structure pérovskite est stable lorsque la différence d'électronégativité  $\delta$  est élevée. C'est le cas des pérovskites ioniques simples telles que  $SrTiO_3$  et  $BaTiO_3$  [Shr-87], Celles – ci possèdent une structure plus stable que celle de certaines pérovskites simples de type covalent, à base de plomb ( $PbTiO_3$ , ...), qui présentent une différence d'électronégativité  $\delta$  relativement faible.

La structure pérovskite complexe est souvent moins stable, en raison du caractère covalent des liaisons cation-anion [Saf-87]. Celui-ci joue un rôle primordial d'un point de vue stabilité de la structure pérovskite. Son augmentation implique une modification importante des forces de liaisons interatomiques, favorisant ainsi les mouvements du cation B dans l'octaèdre d'oxygène. Le déplacement du cation  $B^{4+}$  au sein de l'octaèdre d'oxygène se produit suivant certaines directions cristallographiques préférentielles (les axes de symétrie d'ordre 2, 3, ou 4). Ces mouvements conduisent à deux types de déformations de la structure pérovskite:

- décentrage du cation  $B^{4+}$  dans l'octaèdre d'oxygène :

Cette catégorie de déformations est due aux déplacements, à basse température, de l'ion  $B^{4+}$  hors du centre de l'octaèdre selon les axes de symétrie.

- tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygènes :

Ce type de déformation apparaît lorsque la taille du cation A ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) ne permet pas de remplir convenablement la cavité cuboctaédrique. Pour combler l'espace libre, les octaèdres ont tendance à pivoter autour de leur centre de gravité, afin de réduire les liaisons A-O. Cette opération s'accompagne d'un petit déplacement des cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{4+}$  et d'une faible déformation des octaèdres d'oxygènes.

## I.8. Etude bibliographique

### I.8.1. Pérovskites ferro-piézoélectriques exemptes de plomb

Depuis quelques années, la tendance à la protection de l'environnement a entraîné la recherche de nouveaux types de matériaux ferro-piézoélectriques, sans plomb ou à faible teneur en cet élément, susceptibles d'aboutir à des nombreuses applications sous forme de céramiques massives en remplacement de la famille des céramiques à base de plomb (PZT, PMN...). Ces nouveaux types de composés sont souvent à base de titanate de bismuth et de sodium (NBT) [Smo-61, Buc-62, Sak-96] associé à d'autres céramiques parmi lesquelles les ferroélectriques bien connus tels que le titanate de baryum (BT), le titanate de strontium (ST), le niobate de potassium (KN), etc.

Les travaux antérieurs [Rol-89] sur les céramiques ferroélectriques élaborées à base de NBT annoncent certaines propriétés aussi intéressantes que celles des PZT. A titre d'exemple, forte valeur de la résistance mécanique  $\sigma = 200$  MPa (environ le double de celle des PZT), une polarisation rémanente ( $P_r$ ) de l'ordre de  $20 - 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif ( $E_c$ ) relativement élevés de l'ordre de  $73 \text{ kV}/\text{cm}$ .

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

### I.8.2. Caractéristiques structurales et diélectriques des composés purs

#### I.8.2.1. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

En 1960, Smolenski et al [Smo-61] découvrent le composé NBT qui, de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement-substituées en site A par deux cations de valence différente. NBT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante [Kwa-96, Suc-98, Kru-83, Suc-96, Suc-97]. Les mesures sur céramiques ont conduit à une valeur de polarisation rémanente de  $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif de  $73 \text{ kV}/\text{mm}$  relativement élevé [Suc-01]. Les valeurs des coefficients piézoélectriques ont également été déterminées sur échantillon céramique :  $d_{31} = 5.9 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ,  $d_{33} = 8.9 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ,  $d_{15} = 39.1 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ . Sa structure à température ambiante est désormais bien connue (groupe d'espace  $R3c$ ,  $a_{\text{th}} = 3.981 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.6^\circ$ ) [Rol-02, Sak-74, Elk-96, Sai-01].

NBT présente par ailleurs différentes variétés polymorphiques en fonction de la température. Le r structure a été récemment établie avec certitude (diffraction de neutrons en température) par Thomas et Jones [Jon-01]. NBT présente en fonction de la température une symétrie :



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

Ces derniers auteurs ont par ailleurs démontré l'absence d'ordre Nb - Bi à longue distance sur le site A de la pérovskite, ainsi que le caractère non centrosymétrique de la phase quadratique (génération d'un signal de seconde harmonique par mesure optique).

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

En effet, les mesures de constante diélectrique, sur céramique comme sur monocristal, révèlent l'existence de deux anomalies (fig. I.7) [Sch-94, Oku-85, Suc-98]. La première est dépendante de la fréquence et correspond à un épaulement de la courbe permittivité diélectrique / température entre 200 et 250°C ( $T_1$ ) [Sun-97, Smo-85]. La seconde, comme dans le cas du passage du point de Curie dans un ferroélectrique classique, est associée à un maximum de cette courbe vers 320°C ( $T_m$ ). Une seule de ces anomalies ( $\approx 210 - 220^\circ\text{C}$ ) est associée à un effet thermique détectable par calorimétrie différentielle à balayage sur monocristaux [Ego-80, Pro-80], alors que les deux transitions sont décelables par dilatométrie [Ego-80]. Les mesures de coefficient pyroélectrique ont par ailleurs démontré la disparition de la polarisation spontanée au-delà de 220-230°C [Suc-01]. Les études des domaines ferroélectriques et/ou ferroélastiques au microscope optique en température sur monocristaux ont également démontré l'isotropisation optique du matériau entre 240 et 270°C environ [Par-94, Kru-01].

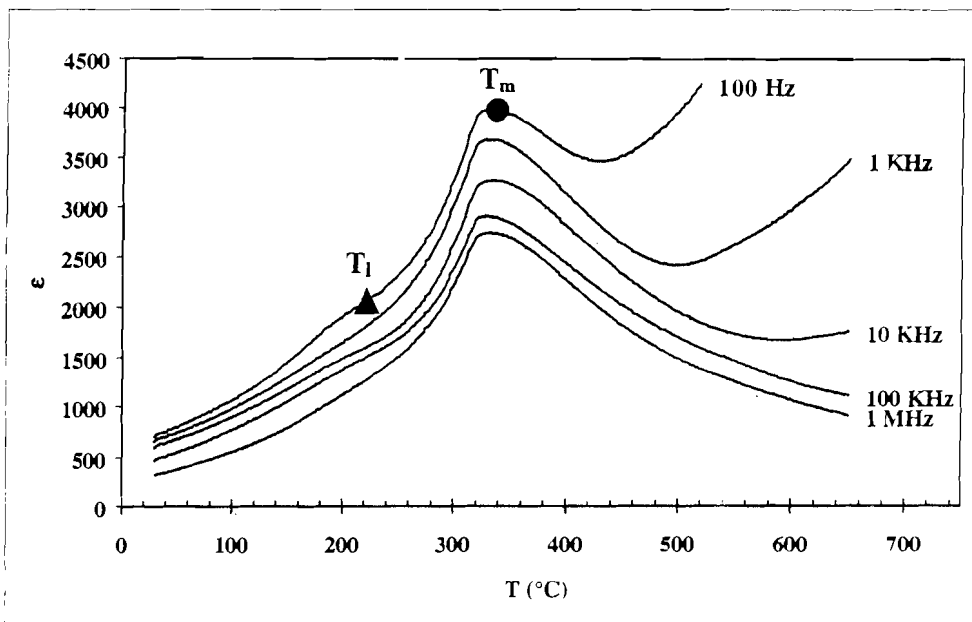
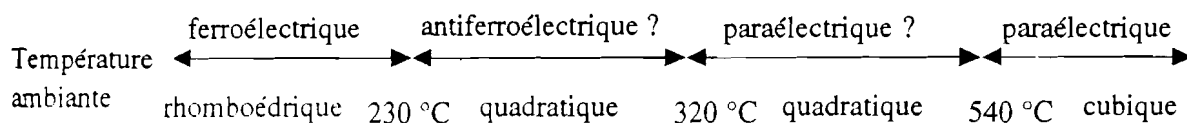


Fig.I.7. : Evolution de la constante diélectrique de NBT en fonction de la température et de la fréquence.

Différents auteurs [Suc-97, Sak-74, Elk-96] ont présumé de l'existence d'une phase antiferroélectrique entre ces deux anomalies. Cependant, des analyses par diffraction de rayons X [Suc-98, Suc-97, Kap-82], dispersion de neutrons [Suc-98, Suc-97, Isu-85 Sco-86], Spectrométrie Raman [Suc-98, Suc-97], remettent en cause l'hypothèse du caractère antiferroélectrique observé dans ce domaine de température.

Les travaux récents, sans résoudre le problème de manière certaine, vont dans le sens d'une explication liée à la cinétique de nucléation – croissance des domaines des différentes phases. Entre 210 et 320°C, les propriétés particulières de NBT seraient liées à la coexistence de deux variétés polymorphiques. Différentes études ont en effet montré ce phénomène. Lors de leur étude structurale, Thomas et Jones [Jon-01] ont confirmé la coexistence des variétés rhomboédriques et quadratiques entre 255 et 400°C d'une part, des variétés quadratiques et cubiques entre 500 et 540°C d'autre part. Le maximum de la courbe permittivité diélectrique / température proviendrait alors d'un effet dynamique lié à la relaxation de microdomaines polaires créés, dans la phase haute température, lors du refroidissement. Toutes les études confirment donc le caractère particulier des transitions de phases dans NBT. Le problème du comportement de NBT entre 200 et 320°C n'est cependant pas encore totalement résolu.



### 1.8.2.2. Le titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub> (ST)

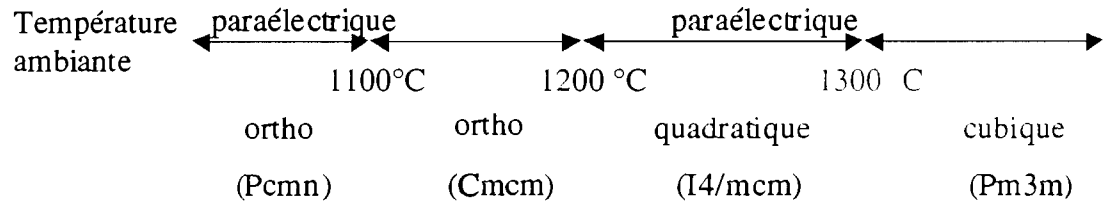
SrTiO<sub>3</sub> cristallise dans une structure pérovskite, de symétrie cubique à température ambiante. Il appartient au groupe d'espace Pm3m et le paramètre de maille est  $a_{\text{cub}} = 3.905 \text{ \AA}$ . Il est centrosymétrique et donc paraélectrique à la température ambiante. Il appartient à la famille des ferroélectriques dits "naissants" ou "quantiques" (incipient ferroelectrics) : bien qu'un mode mou polaire, susceptible de conduire à la ferroélectricité, soit détecté par spectrométrie vibrationnelle, aucune transition paraélectrique – ferroélectrique n'a été détectée. Une tendance asymptotique à la saturation est cependant observée sur la courbe constante diélectrique – température lorsque la température tend vers 0 K et la loi de Curie n'est plus vérifiée dans ce domaine.

### 1.8.2.3. Le titanate de calcium CaTiO<sub>3</sub> (CT)

CaTiO<sub>3</sub> possède une structure pérovskite "idéale", bien que sa structure soit décrite par une maille pérovskite multiple. Il présente une symétrie orthorhombique à température ambiante, de groupe d'espace Pcmn. Ses paramètres de maille sont :  $a_0 = 5.38 \text{ \AA}$  ;  $b_0 = 7.64 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5.44 \text{ \AA}$ . Sa structure est pseudocubique et les paramètres de maille correspondant sont reliés à cause de la maille orthorhombique selon :  $a_p = a_0 / \sqrt{2}$  ;  $b_p = b_0 / 2$  et  $c_p = c_0 / \sqrt{2}$  [Smi-99].

CaTiO<sub>3</sub> est paraélectrique à température ambiante. Ses propriétés à basse température le rattachent au groupe des ferroélectriques naissants. Il présente une forte conductivité à

température élevée [Seu-95]. Trois transitions de phases ont été rapportées pour des températures supérieures à 1000°C, comme le montre la figure ci-dessous.



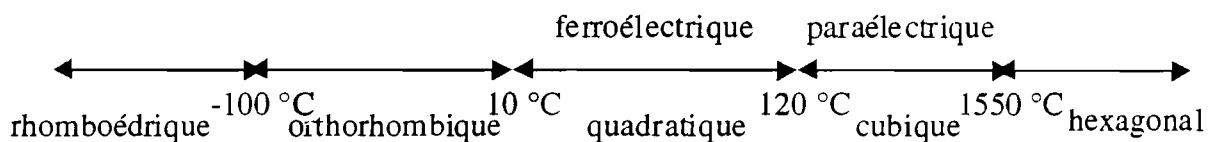
#### I.8.2.4. Le titanate de Baryum BaTiO<sub>3</sub> (BT)

BaTiO<sub>3</sub> est utilisé dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques : céramiques ultrasonores, condensateurs, mémoires, capteurs, positionneurs, etc.

Il est l'un des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite les plus connus. BT est ferroélectrique à température ambiante et possède une symétrie quadratique

(groupe d'espace P4mm) de paramètres de maille  $a = b = 3.98 \text{ \AA}$  et  $c = 4.01 \text{ \AA}$ . Sa transition de phase ferro- paraélectrique est située vers 120 °C.

Il présente trois transitions de phases de premier ordre, qui se manifestent par trois pics de la constante diélectrique, correspondant à trois transitions cristallographiques. Ce composé est très intéressant, aussi bien d'un point de vue théorique (structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques) que d'un point de vue pratique (composé chimiquement et mécaniquement stable qui présente des propriétés ferro-piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante).



#### I.8.3. Caractéristiques des systèmes binaires NBT - MT (M = Ba, Sr, Ca)

Actuellement, les matériaux ferroélectriques-piézoélectriques les plus couramment employés sont des céramiques à base de PZT ou PMN, en raison de leurs propriétés piézoélectriques ou électrostrictives très intéressantes. Cependant, ces matériaux sont nuisibles pour l'environnement, notamment à cause des oxydes de plomb qui s'évaporent (800°C) pendant la fabrication de ces céramiques.

Dans le but d'obtenir des céramiques exemptes de plomb et utilisables en substitution aux PZT, nous avons choisi d'étudier les oxydes à base de NBT qui font partie de la famille des matériaux ferroélectriques sans plomb. Des travaux antérieurs [Sak-96, Elk-96, Tak-91] ont montré que NBT forme des solutions solides avec d'autres composés de structure

pérovskite, en particulier par substitution hétérovalente d'ions tels que  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  au couple (Na, Bi). Les solutions solides des systèmes étudiés possèdent une structure pérovskite et ne sont pas miscibles en toute proportion. Elles présentent des frontières qui séparent les compositions de haute et de basse symétrie. Les travaux récemment effectués par certains auteurs [Sou-98, Sou-00, Chi-98] suggèrent des propriétés piézoélectriques remarquables près des limites de transformation morphotropique des systèmes  $(1 - x)$  NBT -  $x$  BT et  $(1 - x)$  NBT -  $x$  ST.

### 1.8.3.1. Système $(Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$

Les composés extrêmes, NBT et BT, sont respectivement de symétrie rhomboédrique et quadratique. Ces deux composés forment des solutions solides, séparées par un domaine biphasé en raison de la différence de symétrie. Celui-ci est de largeur très faible et peut, comme dans le cas des PZT, être assimilé à une zone de transformation morphotropique. Les compositions intermédiaires en deçà de la zone de transformation morphotropique (MPB: Morphotropic Phase Boundary) présentent une structure rhomboédrique à température ambiante. Au-delà, elles sont quadratiques. La zone de transformation morphotropique est située, selon les auteurs, à  $x = 0.055$  [Tak-91] ou à  $x = 0.06$  [Sou-00].

Les analyses structurales par microscopie optique et par microscopie électronique en transmission en température récemment réalisées par Soukhojak et al. [Sou-00], ont montré l'existence, dans les cristaux de NBT pur comme dans ceux obtenus de part et d'autre de la limite de transformation morphotropique, de taches de surstructure dans les diagrammes de diffraction électronique. Celles-ci ont été attribuées à une distorsion ferroélastique due à un basculement des octaèdres comparable à celui observé par Thomas et Jones dans le cas de NBT pur. Ces solutions solides pourraient donc permettre mieux de comprendre le comportement particulier de NBT.

Toutes les compositions de ce système sont ferroélectriques à température ambiante quel que soit le taux de BT. L'étude des propriétés électriques des céramiques de ce système suggère l'existence d'un comportement antiferroélectrique du côté riche en NBT ( $x < 15\%$  BT) pour les températures supérieures à  $150^\circ C$ . Les coefficients piézoélectriques et les constantes de couplage ont été mesurés sur des échantillons frittés au voisinage de la zone de transformation morphotropique. Elles valent respectivement à leur maximum :  $d_{33} = 125$  pC/N,  $k_{33} = 55\%$ ,  $d_{31} = 40$  pC/N,  $k_{31} = 19\%$ ,  $d_{15} = 194$  pC/N,  $k_{15} \approx 50\%$ ,  $K_p \approx 0.40$  et  $K_t \approx 0.29$  [Chu-02]. Ces valeurs situent ces céramiques un ordre de grandeur en dessous de celui des PZT pour lesquels on mesure au voisinage de la zone de transformation morphotropique  $d_{33} \approx 200$  pC/N,  $k_{33} \approx 65-70\%$ ,  $d_{31} \approx 100$  pC/N,  $k_{31} \approx 30\%$ ,  $d_{15} \approx 500$  pC/N,  $k_{15} \approx 70 - 75\%$ ,  $K_p \approx 50\%$ ,  $K_t \approx 35 - 40\%$ . Des valeurs beaucoup plus élevées ont cependant été mesurées sur monocristaux:  $d_{33} = 450$  pC/N ( $x = 5.5\%$  BT), ce qui laisse suggérer une possible utilisation de tels composés dans des applications faisant appel à la piézoélectricité.

### 1.8.3.2. Système $(Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3)_{1-x} - (SrTiO_3)_x$

Les compositions extrêmes sont de symétries différentes. NBT est rhomboédrique alors que  $SrTiO_3$  est cubique. La zone de transformation morphotropique qui sépare les compositions de symétrie rhomboédrique de celles riches en ST de symétrie cubique a été

---

localisée à  $x = 25-26$  % ST. Toutes les compositions de ce système ne sont ferroélectriques à température ambiante, en raison de la structure centrosymétrique de Seules, les solutions solides rhomboédriques sont ferroélectriques.

Par ailleurs, les études des constantes diélectriques en fonction de la température effectuées par certains auteurs [Sou-00, Yon-97, Chu-02] ont clairement montré un comportement du type relaxeur ferroélectrique pour des compositions proches de la zone de transformation morphotropique.

### I.8.3.3. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x} - (\text{CaTiO}_3)_x$

A l'image des deux systèmes précédents et compte tenu de la différence de structure entre NBT (rhomboédrique) et CT (quadratique), il est possible de supposer l'existence d'un domaine biphasé ou d'une zone de transformation morphotropique séparant deux solutions solides. Ce système n'a pas encore été étudié à notre connaissance.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Ber-59]: D. Berlincourt, H.H.H. Krueger, "Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.*, vol.30, n° 11, p.1804, (1959).
- [Buc-62]: C.F. Bucher, Some properties of bismuth perovskites, *J. Chem. Physics* vol.36, p.798 - 803, (1962).
- [Cur-880]: P. Curie, J. Curie, "Developpement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées", *C.R. Acad. Sci. Paris*, Tome 91, p.294. (1880).
- [Cad-46]: W.G. Cady, Piézoélectricité, M.C. Graw and Hill London, (1946).
- [Chi-98]: Y.M. Chiang, G.W. Farrey and A.N. Soukhojak, "Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline bismuth titanate perovskite family", Dept. of Mat. Science and Engineering, Massachusetts, 02139, (1998).
- [Chu-02]: B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li and Q.R. Yin, "Electrical properties of NBT - BT ceramics", *Journal of the European Ceramics Society* 3837, (2002).
- [Elk-96]: Elkechai. O, Manier. M and Mercurio. J. P., NBT -KBT system: a structural and electrical study. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 157, p.499 - 506, (1996).
- [Ego-80]: V. M. Egorav, P.P. Symnikov, I.P. Pronin, V.A. Isupov and N.V. Zaitseva, "Peculiarities of phase transition in NBT", *Ferroelectrics*, vol.25, p.395 - 397, (1980).
- [Gol-27]: V.M. Goldschmidt, *Shrifter Norske Videnskaps-Akadth. Astol: Matenot. Natured Klasse*, n° 2, (1927).
- [Isu-85]: V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, G.A. Smolensky, I.P. Symnikov, S.B. Vakhrushev, N.M. Okumeva and I.P. Pronin, *Ferroelectrics*, 63, p.153, (1985).
- [Jon-01]: G.O. Jones and P.A. Thomas, "Investigations of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound NBT", *Acta Crystallographica Structural Science*, ISSN 0108-7681, (2001).
- [Kyn-69]: *International tables for X-ray crystallography* vol. I, p.42 - 43 Kynoch Press Birmingham, (1969).
- [Kwa-96]: J. Kwapulinski, I. Jankowska, Sumara, J. Suchanicz, and K. Roleder, "Dielectric and structural relaxation phenomena in NBT single cristal", *phase transitions*, 57, p.173 - 182, (1996).
- [Kru-83]: Kruzina, Isupov and V.A., T.V., (1983), "Some Physics Properties of NBT ferroelectrics", *IZV. AKAD. NAUK SSSR, Series of physics*, 47, p.616.
- [Kru-01]: T.V. Kruzina, V.M. Duda, J. Suchanicz, *Mat. Sci. & Eng.*, B87, p.48-52 (2001).

- [Kap-82]: P.P. Kapostins, A.I., and Zvirgzds, I.V. *Ferroelectrics*, 40, p.75, (1982).
- [Oku-85]: N.M. Okuneva, V.A. Isupov, S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatkovskii and I.P. Pronin "Phase transitions and Soft Modes in NBT", *Ferroelectrics*, vol.63, p.153 - 160, (1985).
- [Pau-60]: L. Pauling, "The nature of chemical bonds", Cornell university, New York, (1960).
- [Pro-80]: I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov, N.Z. Zaitseva, "Peculiarities of phase transitions in sodium – bismuth titanate", *Ferroelectrics*, 25, p.395-397 (1980).
- [Par-94]: S.E. Park, S.J. Chung, I.T. Kim, K.S. Hong, J ; *Am. Ceram. Soc.*, 77 [10], p.24641-2647 (1994).
- [Par-95]: Seung-Eek Park and Kug Sun Hong, "Phase relations in the system of NBT - PbTiO<sub>3</sub> I. Structure", Dept. Of Inorganic Materials Engineering. College of Engineering. Seoul National University. Shinrim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151 p.742, Korea (1995).
- [Rol-02]: K. Roleder, I. Franke, A.M. Glazer, P.A. Thomas, S. Miga and J. Suchanicz, " The piezoelectric effects in NBT ceramics", *J. Physics: Condens Matter* 14, p.5399 - 5406, (2002).
- [Rol-89]: K. Roleder, J. Suchanicz and A. Kania, "*Ferroelectrics*", 1, 89, (1989).
- [Shr-87]: Shrouf. T. R, Halliyal. A. "Preparation of lead based ferroelectric relaxors capacitors" *Am. Ceramics Soc. Bulletin*, 66, 4, p.704 - 711, (1987).
- [Saf-87]: Safari. A, Gururaja. H, Umar. U, Halliyal. A. *Am Ceramics Soc. Bulletin*, 66, 4, p.671 - 676, (1987).
- [Smo-61]: G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N. N. Krainik, "New ferroelectrics composition", *Soviet Physics-solid*, vol.2, 2651 (1961).
- [Sak-96]: K. Sakata, T. Okuda, T. Takenaka, and, N. Kondo "Low lead content piezoelectric ceramics based in NBT - NaNbO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub>", *Proceedings of ISAF*, 96, p.18 - 21, (1996).
- [Suc-98]: J. Suchanicz, "Behaviour of NBT ceramics in the A.C. electric field" *Ferroelectrics* vol.209, p.561 - 568, (1998).
- [Suc-96]: J. Suchanicz, A. Molak and Cz. Kus, "Dependence of the electric permittivity of the sample thickness of NBT: the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition", *Ferroelectrics* vol.177, p.201 - 206, (1996).
- [Suc-97]: J. Suchanicz, "Time evolution of the phase transition in NBT", *Ferroelectrics*, vol.200, p.319 - 325, (1997).
- [Suc-01]: J. Suchanixz, "Axial pressure influence on a phase transition nature and ferroelectric properties of syngle crystal Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>", *J. Phys. Chem. Sol.*, 62, p.1271-1276, (2001).

- [Sak-74]: K. Sakata and Y. Masuda, "Ferroelectric and antiferroelectric properties of NBT - SrTiO<sub>3</sub> solid solution ceramics", *Ferroelectrics*, vol.7, p.347 - 349, (1974).
- [Sai-01]: Saïd. S. and Mercurio. J.P., "Relaxor behaviour of low lead free ferroelectric ceramics of the NBT - PbTiO<sub>3</sub> and NBT - KBT systems", *J. of the European Ceramic Society*, 21, p.1333 - 1336, (2001).
- [Sch-94]: A.W Schulze and. S. Kuharungrong, "Doped Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> relaxor ferroelectrics ceramics", *Ferroelectrics*, 158, p.319 - 324, (1994).
- [Suc-98]: J. Suchanicz. "The low frquency dielectric relaxation NBT ceramics", *Mat. Scie. And Eng. Vol.55*, p.114 - 118, (1998).
- [Sun-97]: Sun Hong, In-Tae. K, and Seung-Eek, "Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site cations for Sr<sup>2+</sup> in NBT", *J. Mater. Res.* 12, n° 8, (1997).
- [Smo-85]: V.G. Smotrakov, F.I. Savenko, S.M. Emel'Y. and I.P. Raevskii, "Growth and study of NBT Single Crystals", *IZV. Akad. Nauk SSSR, Neorganicheskie Mat.* 21, n°5, p.839 - 841. (1985).
- [Sco-86]: I.F. Scott, A.I. Zvirgzds and M. Zhang, *Ferroelectrics letters*, 6, 147, (1986).
- [Smi-99]: E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht, V.V. Lemanov and R. Kunze "Perovskite CaTiO<sub>3</sub> as an incipient ferroelectric" *Solid State Communication* 110, p.611 - 614, (1999).
- [Sou-98]: N. Soukhojak, G.W. Farrey and Y.M. Chiang, "Lead-free high-strain-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family", *Applied Phys. Letters* vol. 73, n° 25, (1998).
- [Sou-00]: A.N. Soukhojak, G.W. Farrey and Y.M. Chiang, "Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate", *J. of Phys. And Chemistry of Solids*, vol. 61, p.301 - 304, (2000).
- [Tec-870]: *Technique de l'Ingénieur*, "Ferroélectricité", E-1870-2-E-1870-22.
- [Tak-91]: T. Takenaka, K.I. Maruyama and K. Sakata, "NBT - BT system for lead-free Piezoelectric Ceramics", *Japanese J. of Applied Phys.* vol. 30, n° 9B, p.2236-2239, (1991).
- [Tak-91]: T. Takenaka, K.I. Maruyama and K. Sakata, "NBT - BT system for Lead-Free Piezoelectric ceramics", *Japanese J. of Applied Phys.* Vol. 30, n° 9B, p.2236-2239, (1991).
- [Val-21]: J.Valasek, *Phys. Rev.*, 15, (1920); *Phys., Rev.*, 17, 475, (1921).
- [Yon-97]: S. Yong, S.E. Park and K.S. Hong, "The Variation Of Phase Transition Behavior on Sustituting Pb<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> for A site Cations in NBT System", *Ferroelectrics*. vol. 195, p.27-30, (1997).



## **CHAPITRE II**

# **SYNTHÈSE DES POUDRES ET ÉLABORATION DE CÉRAMIQUES**

Ce chapitre décrit dans un premier temps le procédé de synthèse des poudres et donne les résultats du contrôle réalisé par diffraction des rayons X ainsi que les domaines d'existence des solutions solides. Il comprend également les résultats de l'étude des poudres calcinées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Il présente ensuite les différentes étapes d'élaboration des céramiques étudiées suivi du contrôle par diffraction des rayons X des pastilles frittées et de leur morphologie par microscopie électronique à balayage.

## II.1. Synthèse des poudres

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

### Mélange des poudres

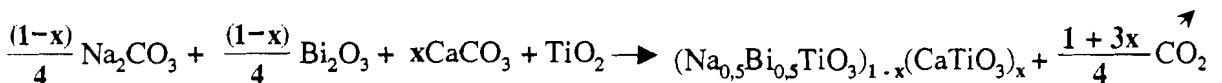
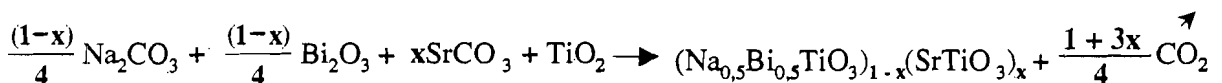
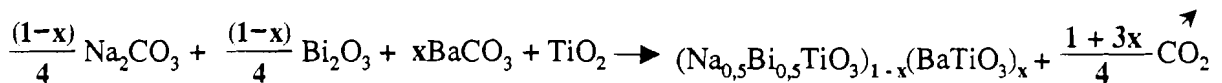
Les poudres des oxydes et des carbonates (tableau II.1) sont pesées à  $10^{-4}$  g près dans les proportions stoechiométriques permettant d'obtenir la composition désirée. Dans notre cas, la distribution granulométrique et la surface spécifique des poudres avant réaction n'ont pas été étudiées. Le mélange est réalisé dans un mortier en agate en présence d'acétone, puis malaxé dans un broyeur planétaire à billes pendant une demi-heure environ. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. L'ensemble est ensuite mis à l'étuve à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin d'éliminer l'acétone.

Produits	Pureté ( % )	Origine
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99.5	MERCK
$\text{BaCO}_3$	99.9	ALDRICH
$\text{SrCO}_3$	98	ALDRICH
$\text{CaCO}_3$	98	PROLABO
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99.9	ALDRICH
$\text{TiO}_2$	99.9	PROLABO

Tableau II.1. : Produits utilisés pour les synthèses.

### Calcination des produits

Le mélange issu des opérations précédentes est porté en température dans un creuset d'alumine à  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (NBT pur),  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (BT pur, ST pur et CT pur) et  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour les compositions intermédiaires pendant 20 heures environ. La réaction de synthèse a lieu à l'air libre dans un four électrique, avec une vitesse de montée et de refroidissement égale à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Le cycle thermique de calcination est proposé dans la figure II.1. Les équations des réactions de synthèse des solutions solides étudiées sont :



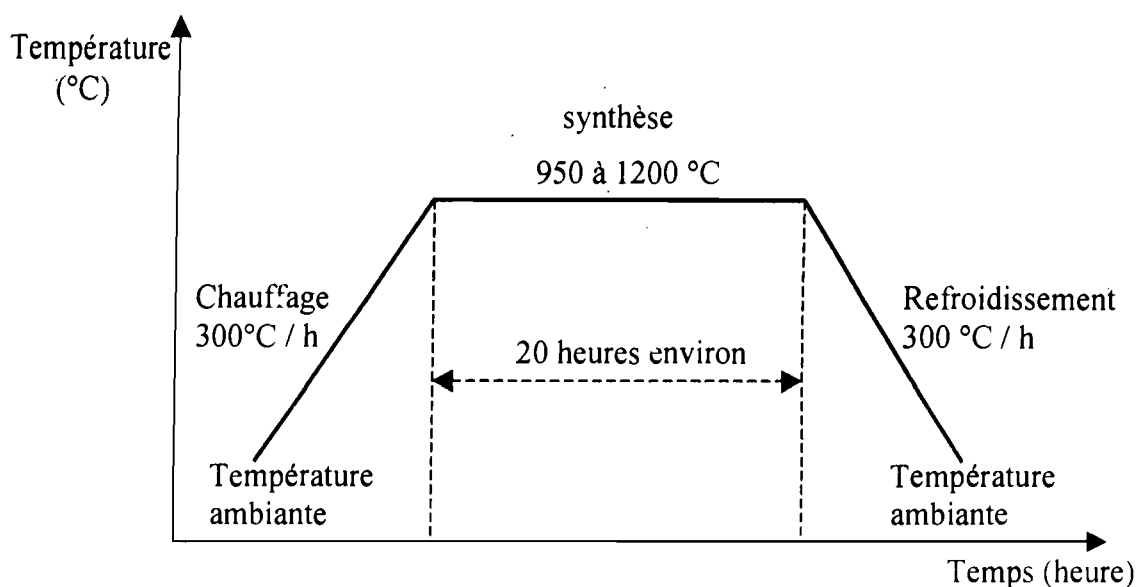


Fig. II.1. : Cycle thermique de synthèse

La phase NBT rhomboédrique pure et autres phases sont obtenues après trois cycles de recuit (3 x 950°C, 3 x 1050 °C).

## II.2. Contrôle des poudres par diffraction des rayons X

L'analyse radiocristallographique des poudres calcinées est effectuée par diffraction des rayons X à température ambiante, puis à température variable suivant la géométrie de Bragg ( $\theta, 2\theta$ ). Une description des dispositifs utilisés est donnée en annexes.

### *Traitement des données*

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont traités à l'aide de la chaîne de programme Diffrac-AT [Cou-89]. L'exploitation de ceux-ci permet d'estimer les limites des domaines biphasés qui séparent les solutions solides, d'affiner les paramètres de maille des phases correspondantes, puis de suivre l'évolution de ces paramètres en fonction de la composition. Les paramètres de maille des différentes phases sont affinés à l'aide du programme Celref [Lau], utilisant la méthode des moindres carrés. L'indexation des pics est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans les fichiers JCPDS des phases pures de symétrie correspondante.

## II.3. Domaine et paramètres de maille des solutions solides

### II.3.1. Système (1 - x) NBT – x BT

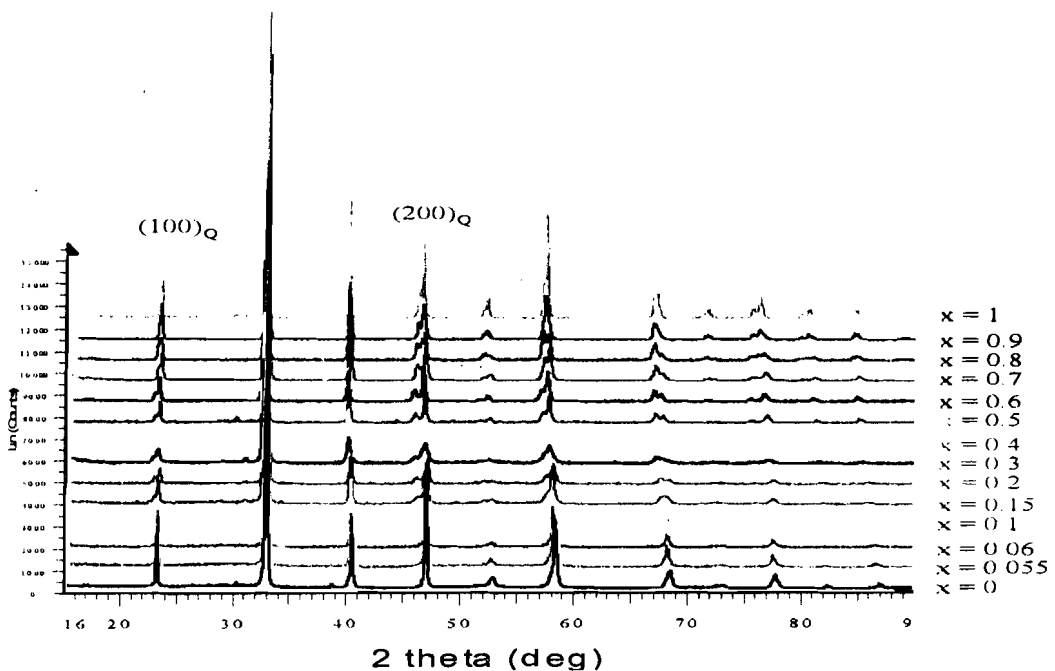
Les solutions solides synthétisées présentent des diagrammes de rayons X typiques de matériaux bien cristallisés (pics intenses).

Comme pour toutes les solutions solides, les diffractogrammes sont similaires à ceux des phases extrêmes NBT pur ou BT pur, avec un effet de décalage vers les petits angles au fur et à mesure que le taux de baryum augmente. L'étude des diagrammes de diffraction révèle la présence vraisemblable d'une phase secondaire (Fig. II.2.a, pics peu intenses vers 30°), malgré trois cycles de recuit à la température de synthèse (1050 °C).

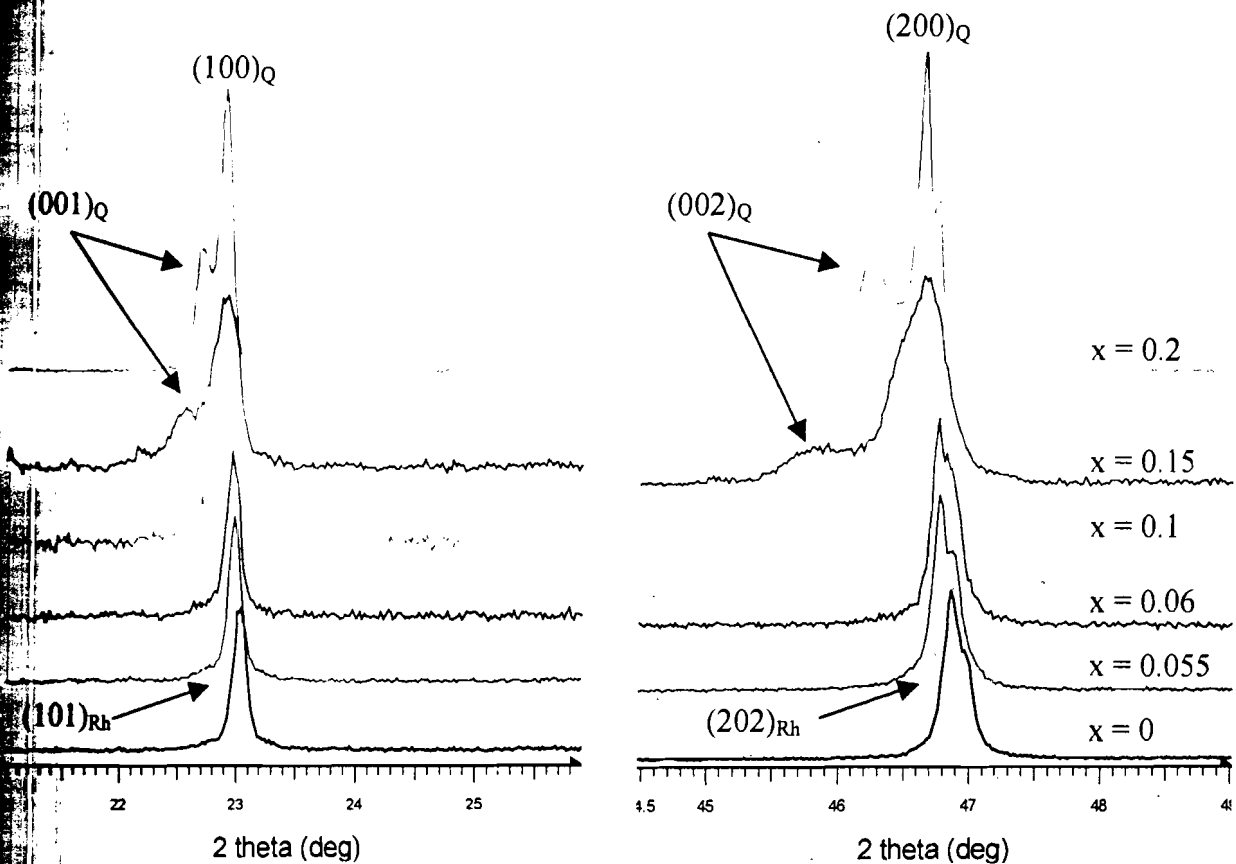
### II.3.1.1. Domaine d'existence des solutions solides et paramètres de maille

Pour les phases pures (NBT et BT), les valeurs des paramètres de maille sont en bon accord avec les travaux de Park [Par-96] : Pour NBT  $a = 3.886 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 89,6^\circ$ ) et pour BT,  $a = 3.986 \text{ \AA}$  et  $c = 4.014 \text{ \AA}$ ). Des travaux antérieurs [Elk-95, Sai-01] effectués au sein du laboratoire sur les systèmes NBT – KBT et NBT – PT, et les études menées par certains auteurs ont mis en évidence l'existence d'un domaine de transition structurale intermédiaire entre les solutions solides rhomboédriques et quadratiques. A l'image de ces résultats et d'après certains auteurs [Tak-91, Sou-98], le système  $(1 - x) \text{ NBT} - x \text{ BT}$  présente une zone de transformation morphotropique (MPB) qui sépare les solutions solides de symétrie rhomboédrique de celles de symétrie quadratique. Celle-ci correspond à un domaine biphasé, dont la largeur est réduite à l'extrême jusqu'à une ligne séparant deux zones de symétries différentes.

L'analyse par diffraction des rayons X des différentes compositions obtenues (figures II.2.a. et II.2.b.) montre l'apparition, dans les familles des raies  $(101)_{\text{Rh}}$  et  $(202)_{\text{Rh}}$ , d'un pic supplémentaire, peu visible pour 10 et 15 % BT et devenant intense à partir de 20 % BT. La présence des raies larges  $(001)_{\text{Q}}$ ,  $(100)_{\text{Q}}$ ,  $(002)_{\text{Q}}$  et  $(200)_{\text{Q}}$  et décalées en angle (figure II.2.b.), permet d'estimer l'apparition, en supplément à la variété rhomboédrique, d'une nouvelle phase de symétrie quadratique pour la composition 90 % NBT – 10 % BT. La variété rhomboédrique disparaît pour 20 % BT. Il est donc possible de conclure que, pour nos conditions de synthèse, la "zone de transformation morphotropique" (MPB) est située dans la gamme de compositions  $(0.1 < x < 0.15)$ , où le système peut être considéré comme "biphasé". Les diagrammes de diffraction des solutions solides 5,5 et 6 % de BT ne montrent pas l'apparition de la seconde phase comme le suggèrent certains auteurs [Tak-91, Chi-98, Sou-99, Dru-00]. La position et la largeur du domaine biphasé dépendent donc certainement à la fois des conditions de synthèse et de la résolution du diffractomètre utilisé.



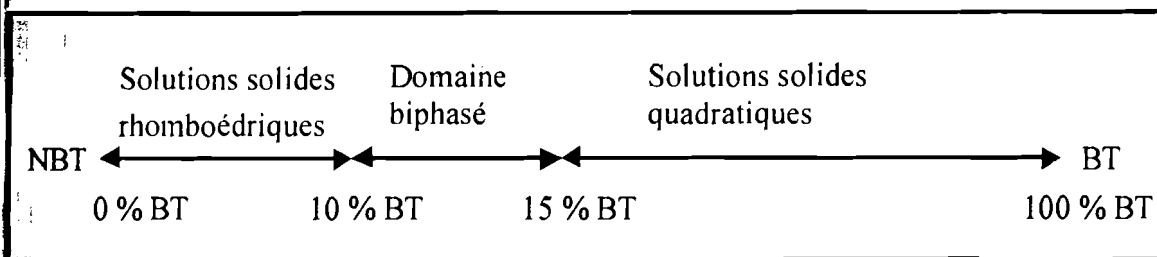
(a)



(b)

**Fig. II.2.** : Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides à température ambiante.

Un schéma récapitulatif des différents domaines d'existence des solutions solides du système à la température ambiante est proposé sur la figure II.3.



**Fig. II.3.** : Domaines d'existence des solutions solides du système  $(1 - x) \text{NBT} - x\text{BT}$ .

**Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de BT**

La figure II.4. représente l'évolution des paramètres de maille, obtenus à température ambiante, en fonction du taux croissant de BT. La substitution progressive de  $\text{Ba}^{2+}$  au couple  $(\text{Na}^+, \text{Bi}^{3+})$  sur le site cuboctaédrique de la pérovskite conduit à une légère augmentation du paramètre  $a_{\text{Rh}}$  jusqu'à atteindre la valeur limite  $a_{\text{Rh}} = 3.903 \text{ \AA}$  vers 10 % de BT.

A 15 % de BT, on observe un saut du paramètre "a" de la pérovskite, lié à la transformation de la structure rhomboédrique en une nouvelle phase de symétrie quadratique. L'enrichissement progressif du milieu en BT dans un large domaine de solution solide de symétrie quadratique entraîne une augmentation quasi linéaire du paramètre "a" de la pérovskite. Par contre, les valeurs de la distorsion quadratique ( $c/a$ ) sont globalement du même ordre de grandeur quelle que soit la teneur en BT. Les valeurs des paramètres de maille calculés sont rassemblées dans le tableau donné en annexe.

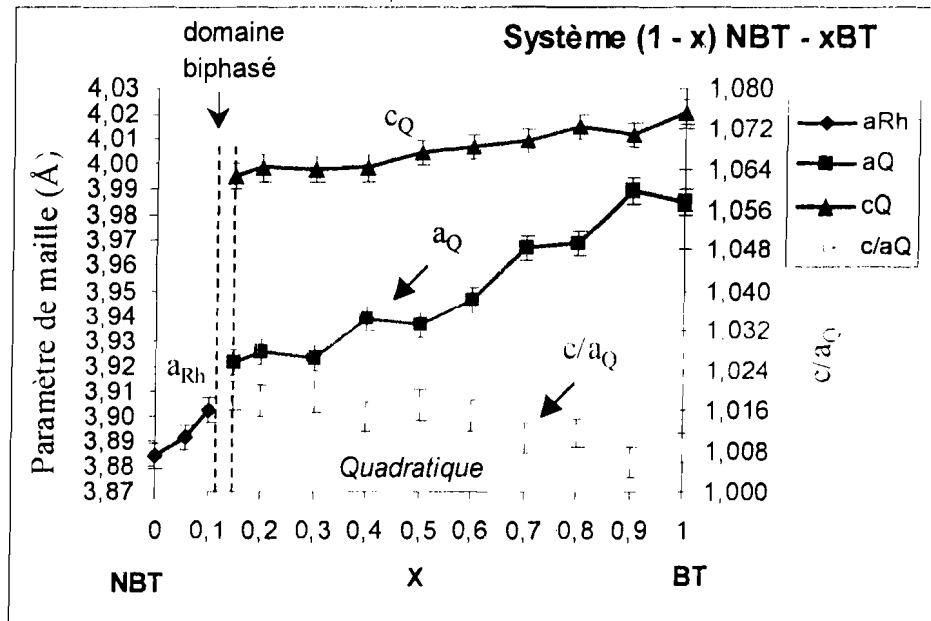


Fig.II.4. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$

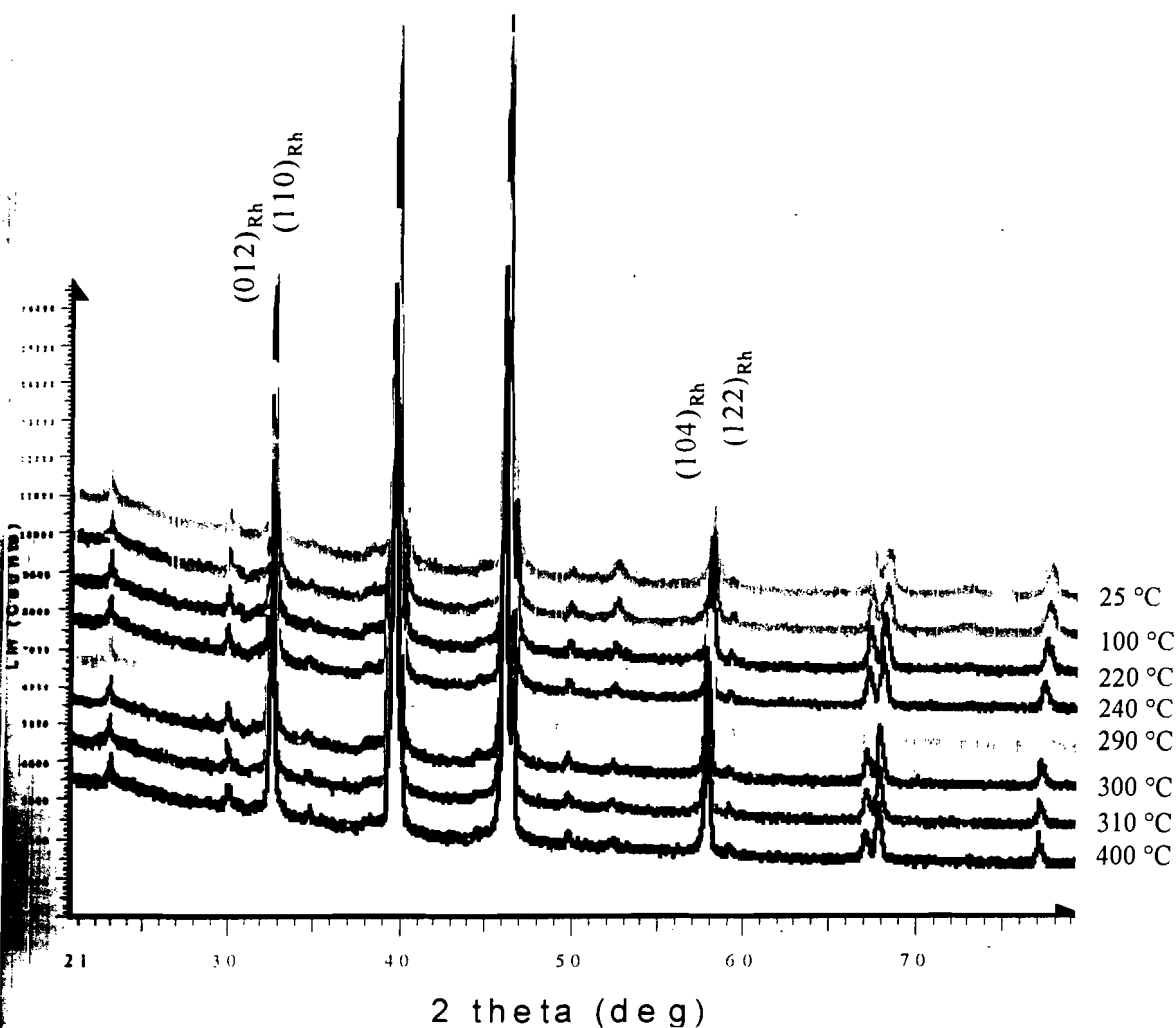
### II.3.1.2. Etude par diffraction des rayons X à température variable

Les poudres déjà calcinées des compositions du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$  ont également été analysées par diffraction des rayons à différentes températures afin de visualiser la transformation rhomboédrique - quadratique ainsi que la transition quadratique - cubique des différentes compositions. puis de suivre une éventuelle variation des paramètres de maille au cours du chauffage. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un four, décrit en annexe. Seuls les diffractogrammes de quelques solutions solides du système NBT-BT seront présentés dans ce mémoire. La disparition d'un pic au sein d'un groupe de raies ou la diminution de la largeur à mi-hauteur d'une raie pendant le chauffage, permet d'observer la transformation rhomboédrique - quadratique et la transition quadratique - cubique des composés purs ou des compositions intermédiaires.

Les figures II.5.a. et II.5.b. montrent les diagrammes de diffraction des rayons X de NBT pur obtenus à différentes températures. Aucun dédoublement ni disparition de raies n'est observé. Néanmoins, nous constatons que les raies de diffraction se déplacent légèrement vers les petits angles ( $2\theta$ ), signe d'une augmentation des paramètres de maille. Les raies

deviennent de plus en plus fines lorsque la température augmente. En visualisant l'évolution du profil du groupe de raies  $(012)_{Rh}$   $(110)_{Rh}$   $(104)_{Rh}$  et  $(122)_{Rh}$  en fonction de la température, on observe un décalage prononcé de ces pics, accompagné d'une diminution sensible de la largeur à mi-hauteur au passage de la température  $300^{\circ}C$ . Au-delà de cette température, les raies sont pratiquement identiques en largeur et en intensité (figure II.5.b).

Pour visualiser de façon significative une éventuelle variation de la symétrie de NBT pur au cours du chauffage, nous avons suivi la variation de la largeur à mi-hauteur des pics ci-dessus à différentes températures. La figure II.6 donne l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température. Cette largeur diminue jusqu'à  $300^{\circ}C$  environ et reste ensuite à peu près constante pour les températures supérieures. Cette tendance traduit en fait la déformation progressive de la structure rhomboédrique qui, finalement, s'est transformée en symétrie quadratique au point de "cassure" (vers  $300^{\circ}C$ ) de la courbe. Le palier observé pour les températures supérieures à  $300^{\circ}C$  témoigne de l'apparition d'une nouvelle symétrie dans NBT. Un comportement similaire a été obtenu pour les solutions solides à 10 et 15% de BT, comme le montrent les figures II.7 et II.8.



(a)



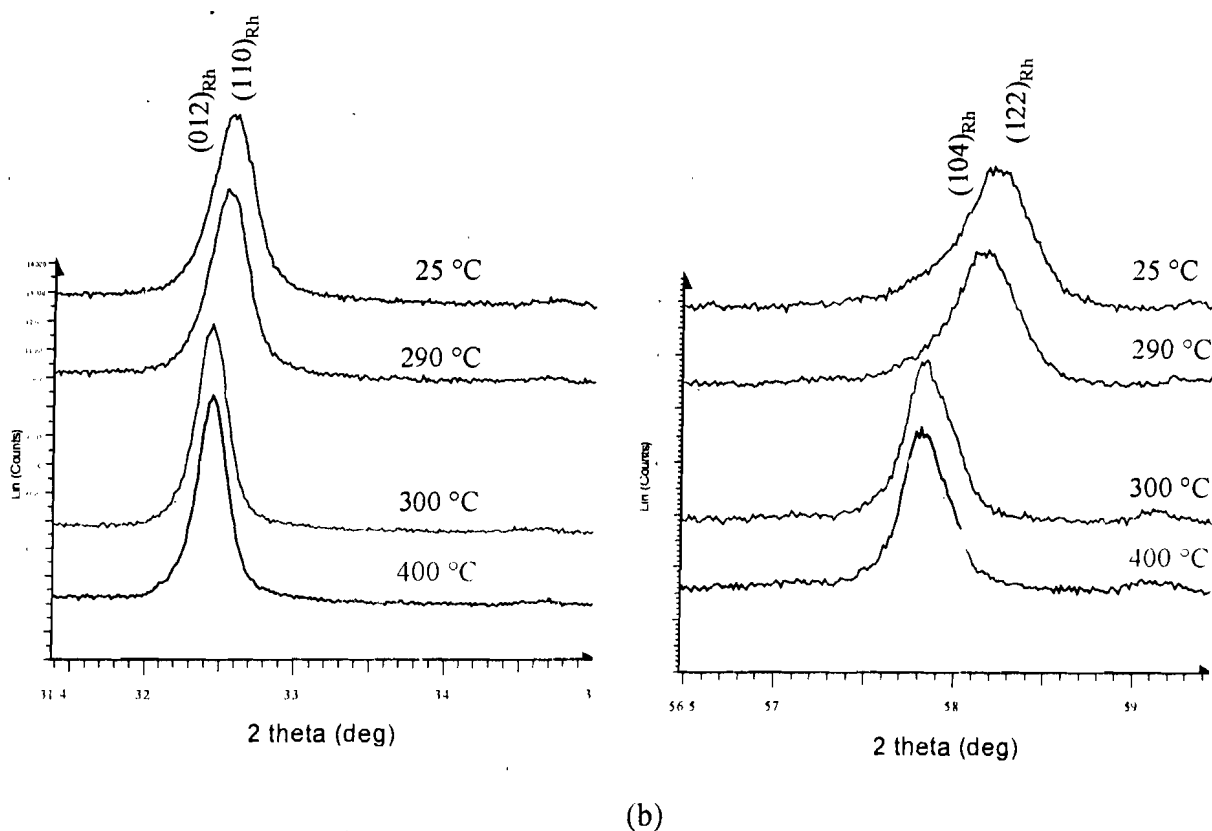


Fig.II.5. : Evolution du profil d'une famille de raies de diffraction en fonction de la température pour NBT pur : (a) diagrammes complets, (b) détails

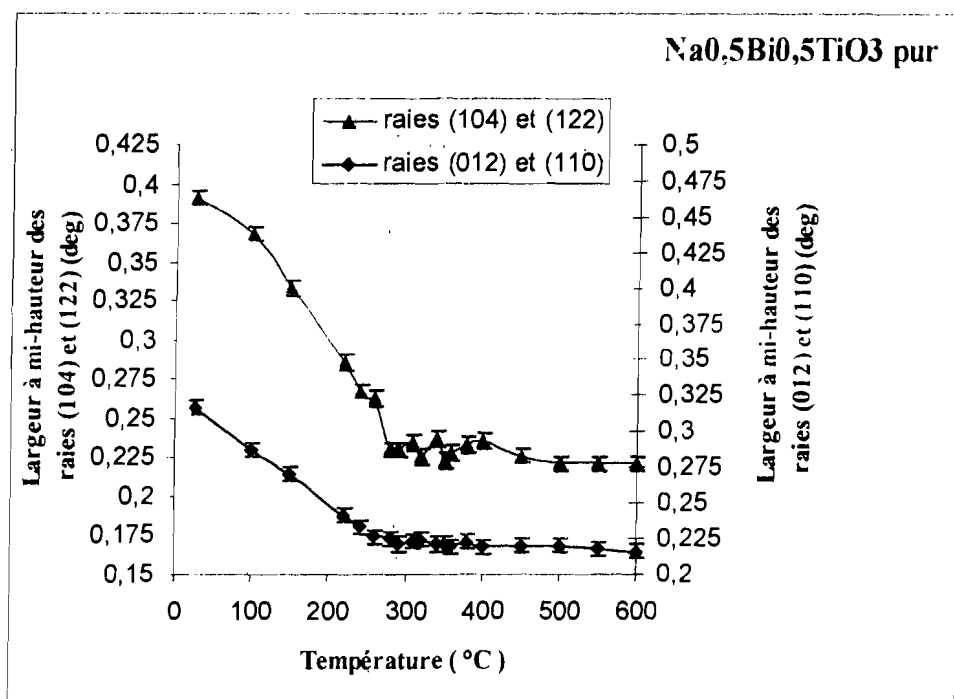
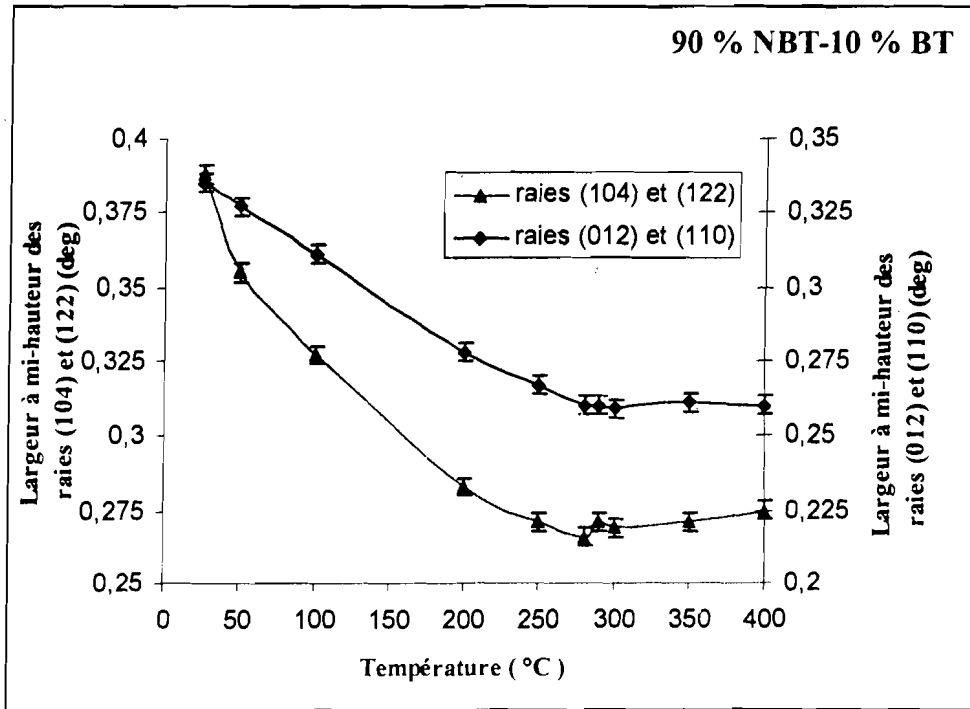
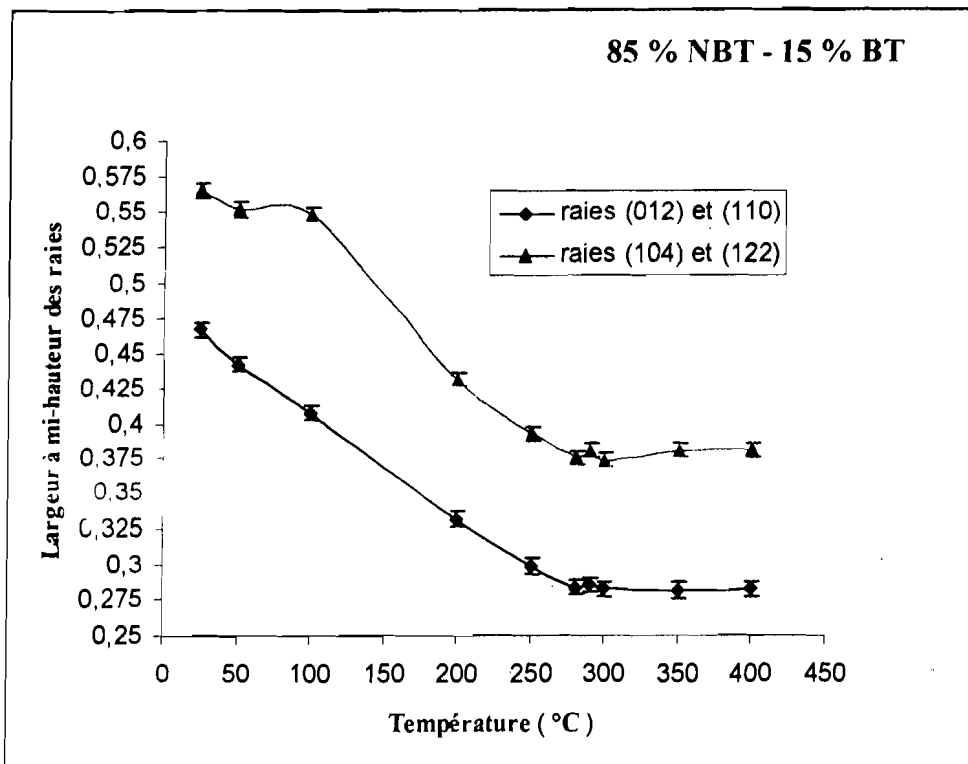


Fig.II.6. : Evolution de la largeur à mi-hauteur de quelques raies de diffraction de NBT en fonction de la température.



**Fig.II.7 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de 90%NBT-10%BT en fonction de la température.



**Fig.II.8 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de 85%NBT-15%BT en fonction de la température.

Contrairement au comportement observé pour la zone riche en NBT, l'analyse par thermodiffraction des poudres de BT pur montre (figure II.9), malgré une superposition des raies, que les pics  $(103)_Q$   $(301)_Q$  de la phase quadratique se resserrent quand la température croît. Leur séparation devient peu visible à  $100^\circ\text{C}$ . A  $110^\circ\text{C}$ , la phase quadratique disparaît alors que la phase cubique apparaît:  $(103)_Q$   $(301)_Q \Leftrightarrow (310)_{\text{Cub}}$ .

De même pour la solution solide 50%NBT-50%BT, la séparation des raies  $(112)_Q - (211)_Q$  diminue, puis disparaît lorsque la température augmente en raison du changement de symétrie (figure II.10.) :  $(112)_Q - (211)_Q \Leftrightarrow (211)_{\text{Cub}}$

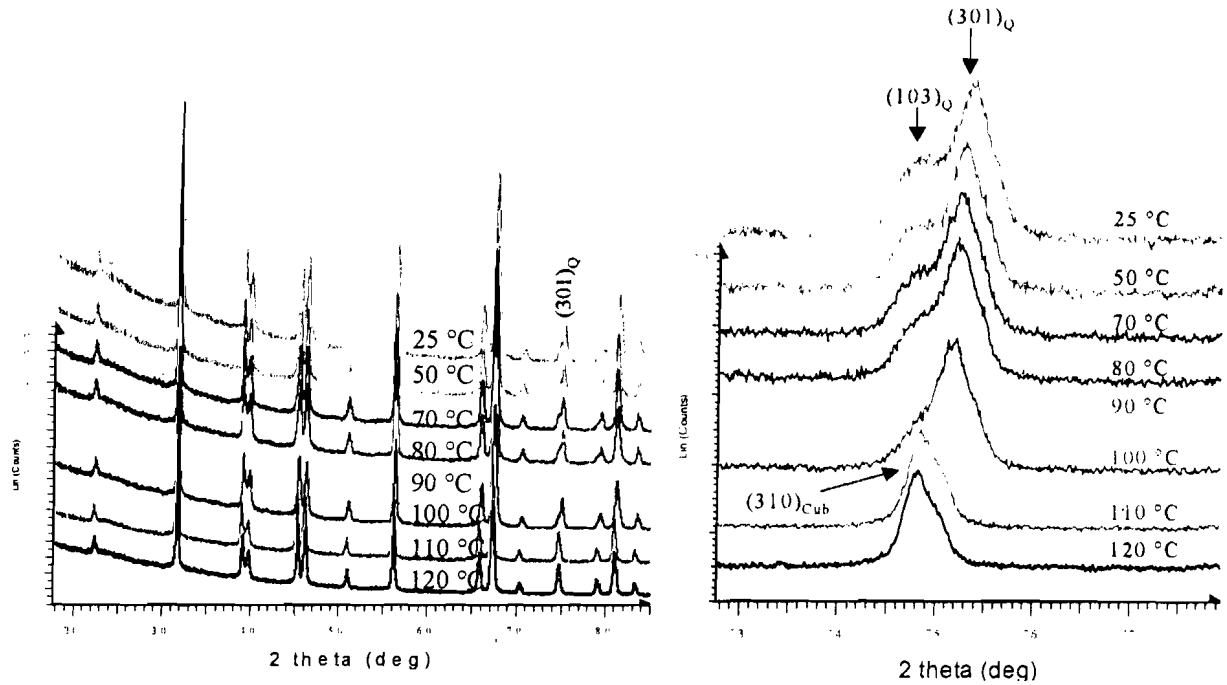


Fig.II.9. : Evolution du profil d'une famille de raies de diffraction de BT pur en fonction de la température

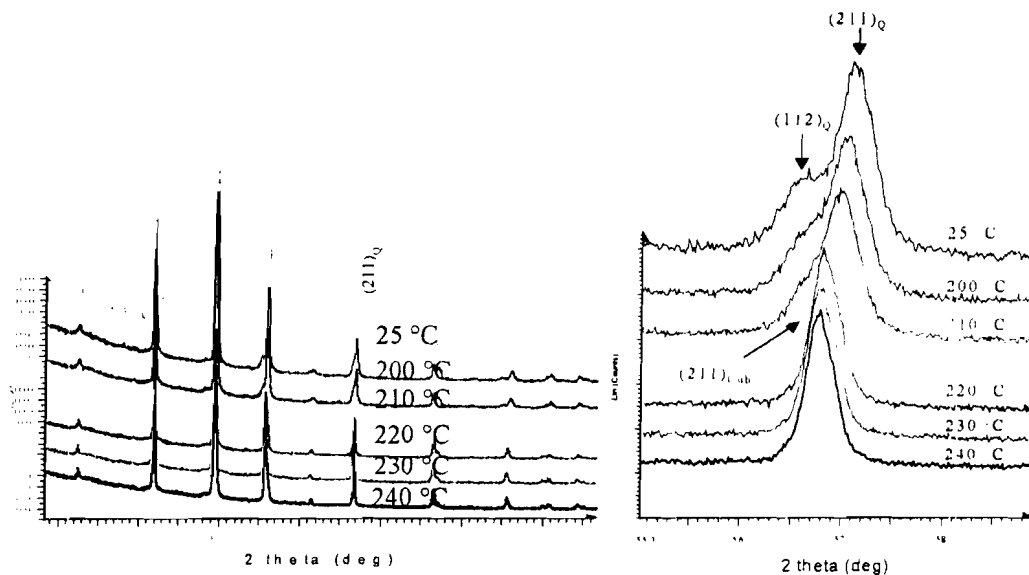


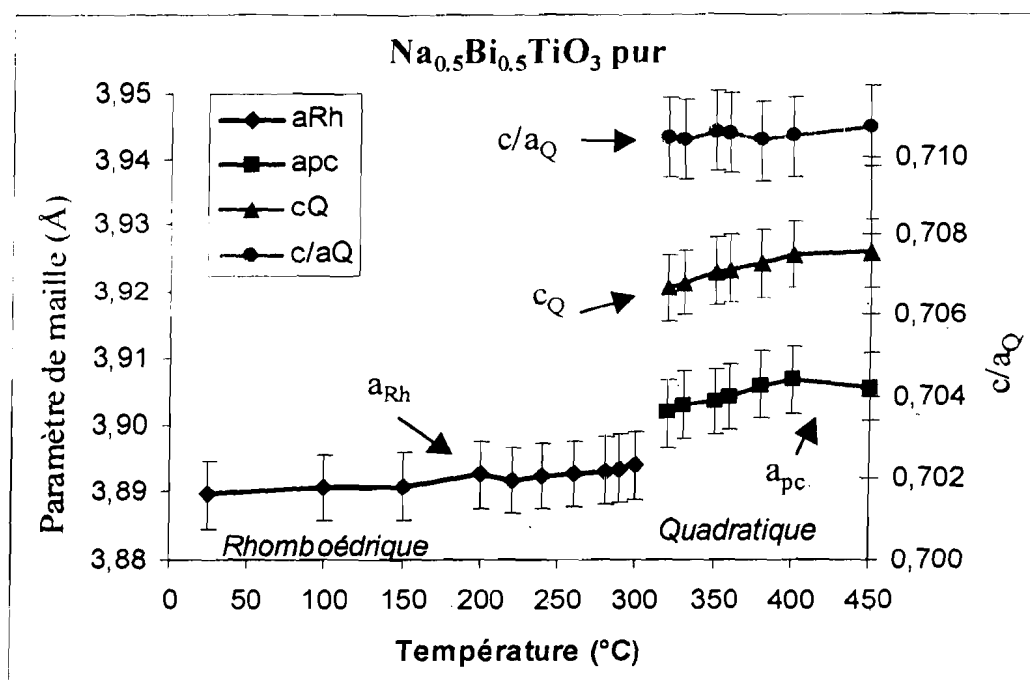
Fig.II.10. : Diagrammes de diffraction des rayons X à température variable pour la solution solide 50 % NBT-50 % BT

### Evolution des paramètres de maille en fonction de la température

Les paramètres de maille, déterminés à partir des diffractogrammes à différentes températures, ne présentent pas de variation importante en dehors des zones de transition de phase des compositions étudiées. Au voisinage de la température de transition de phases, en raison du changement de symétrie lié à la modification de la structure pérovskite, les paramètres évoluent.

Dans le cas de NBT et pour la solution solide majoritaire en NBT (10%BT) le paramètre de maille  $a_{Rh}$  varie légèrement au fur et à mesure que la température croît jusqu'à atteindre une valeur limite pour la symétrie rhomboédrique. Après transformation rhomboédrique – quadratique, on observe un saut de paramètre dû à l'apparition de la phase quadratique. La quadraticité de NBT et celle de la composition 90%NBT-10%BT restent presque constantes au-delà de la température de transition, comme l'indiquent les figures II.11 et II.12.

Les figures II.13 à II.17 représentent l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température pour les compositions de symétrie quadratique à la température ambiante : BT pur, 20, 50 et 80% de BT. On constate une déformation progressive de la structure quadratique qui se manifeste d'une part, par une diminution à la fois de paramètre de maille  $c_Q$  et du rapport  $c/a_Q$  et d'autre part, par une augmentation de paramètre cristallin  $a_Q$  qui converge vers celui de la nouvelle phase de symétrie cubique. Dans le cas de cette dernière variété, le paramètre de maille  $a_{Cub}$ , excepté celui de 80 % de BT, reste quasiment constant quand la température augmente.



**Fig.II.11.** : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de NBT ( $a_{pc}$  = paramètre de maille pseudo – cubique).

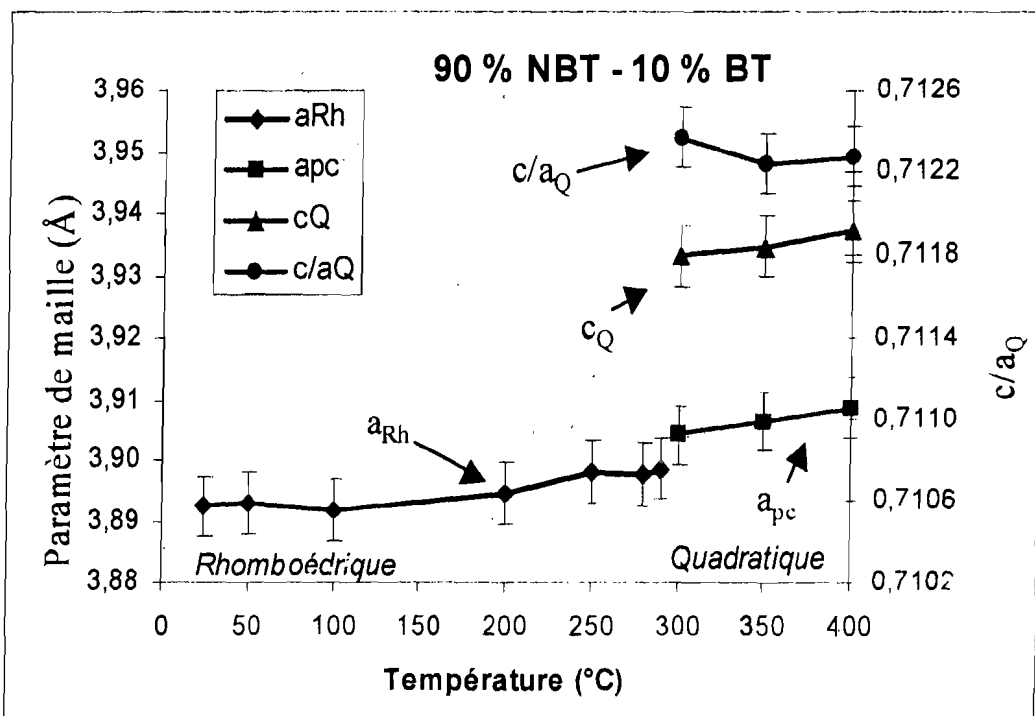


Fig. II.12. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la composition 90%NBT-10%BT ( $a_{pc}$  = paramètre de maille pseudo - cubique).

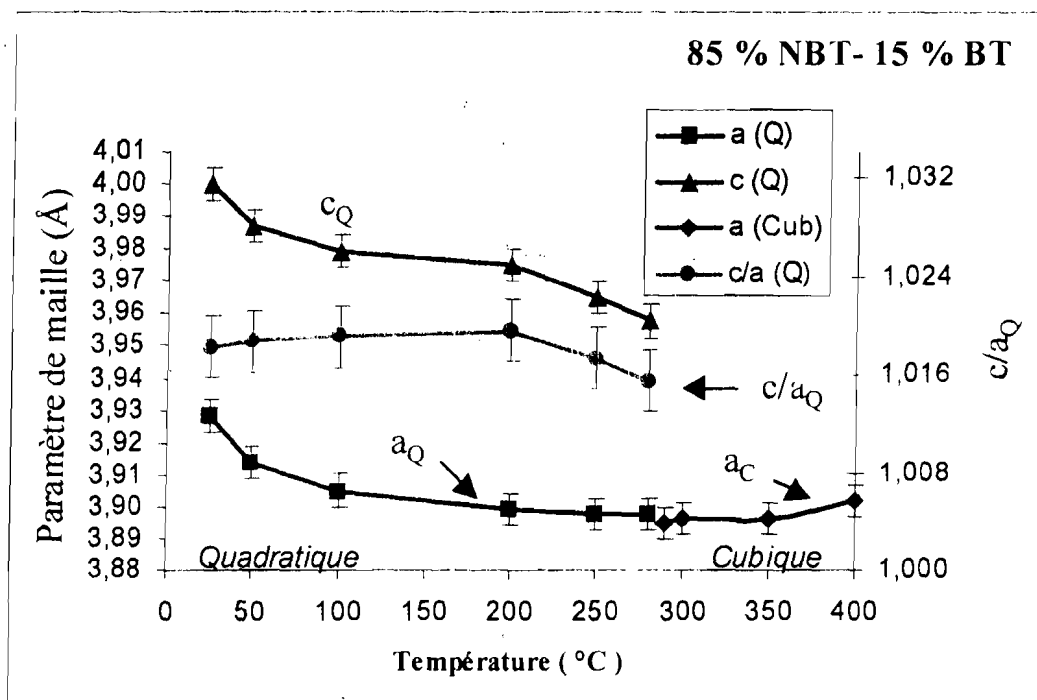


Fig. II.13. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la composition 85%NBT-15%BT.

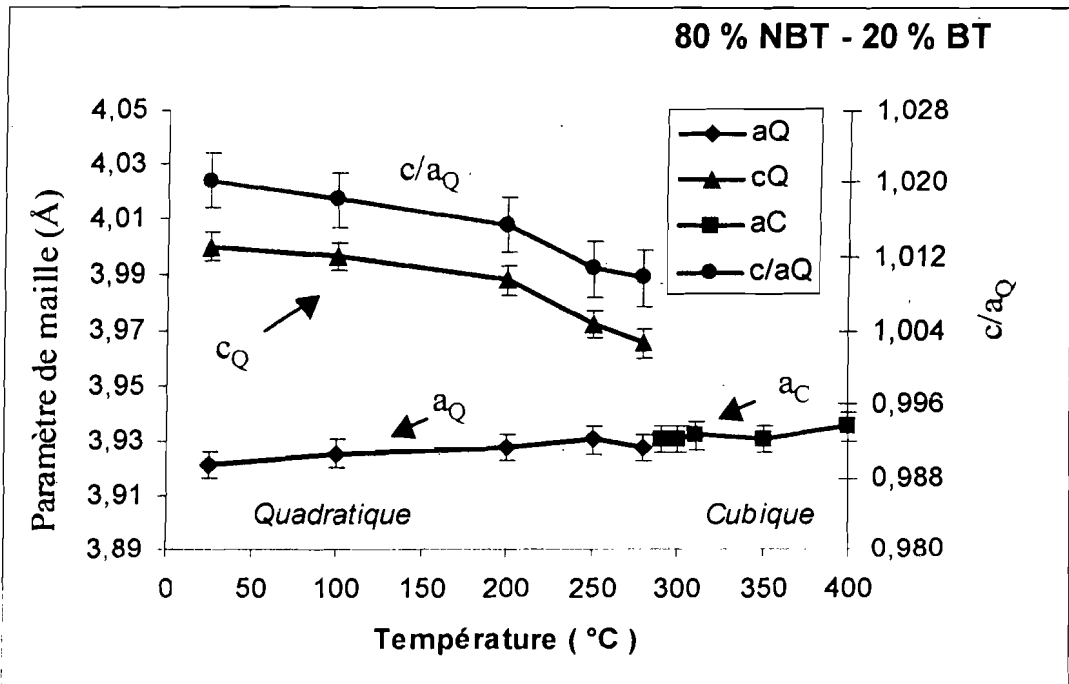


Fig.II.14. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de la solution solide 80%NBT-20%BT.

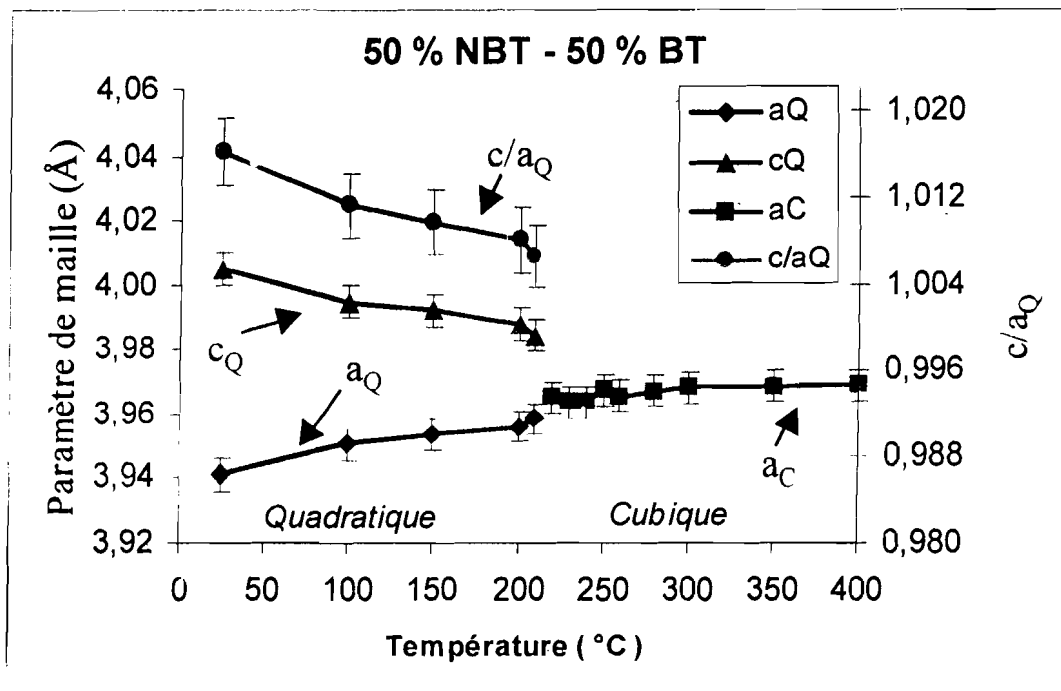


Fig.II.15. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de la solution solide 50%NBT-50%BT.

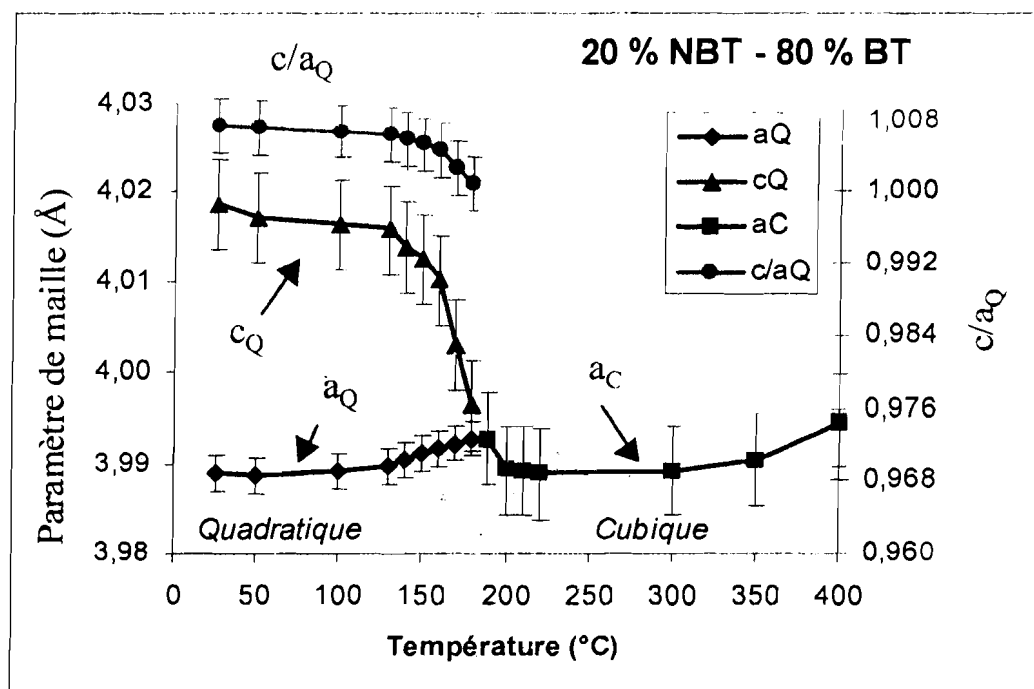


Fig. II.16. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de la solution solide 20%NBT-80%BT.

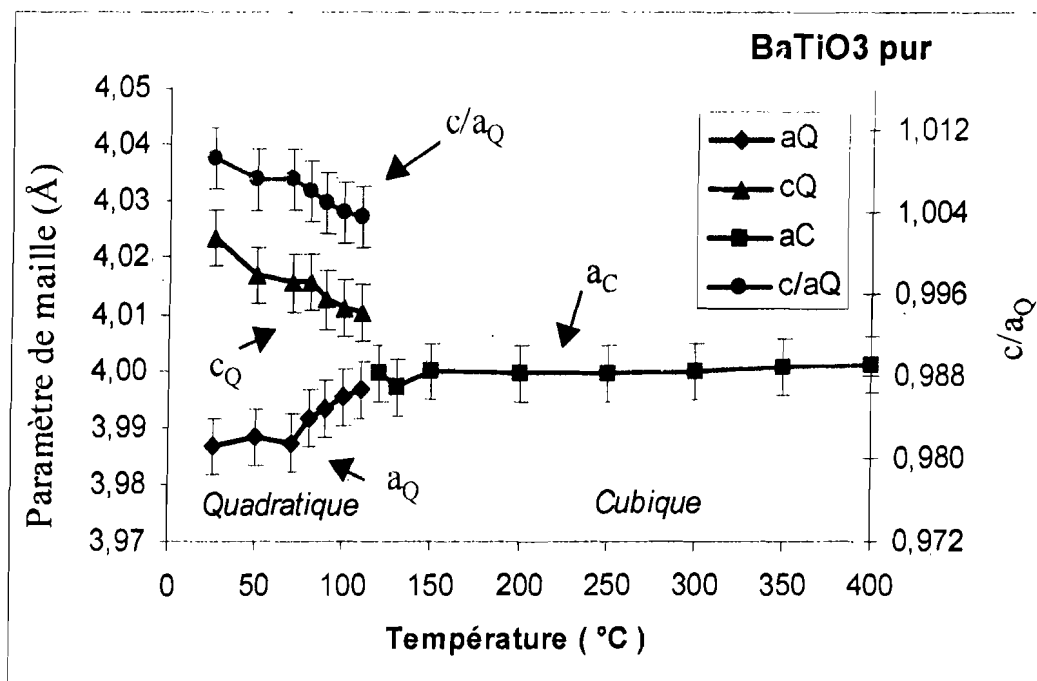


Fig. II.17. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour BT pur.

La figure II.18 donne les variations de la température de "transformation" rhomboédrique - quadratique ( $0 < x < 0.1$ ) et de la transition quadratique - cubique ( $0.15 < x < 1$ ) en fonction du taux de substitution  $x$ . La température de transition de phase déterminée par diffraction des rayons X décroît de manière monotone lorsque la teneur en BT augmente.

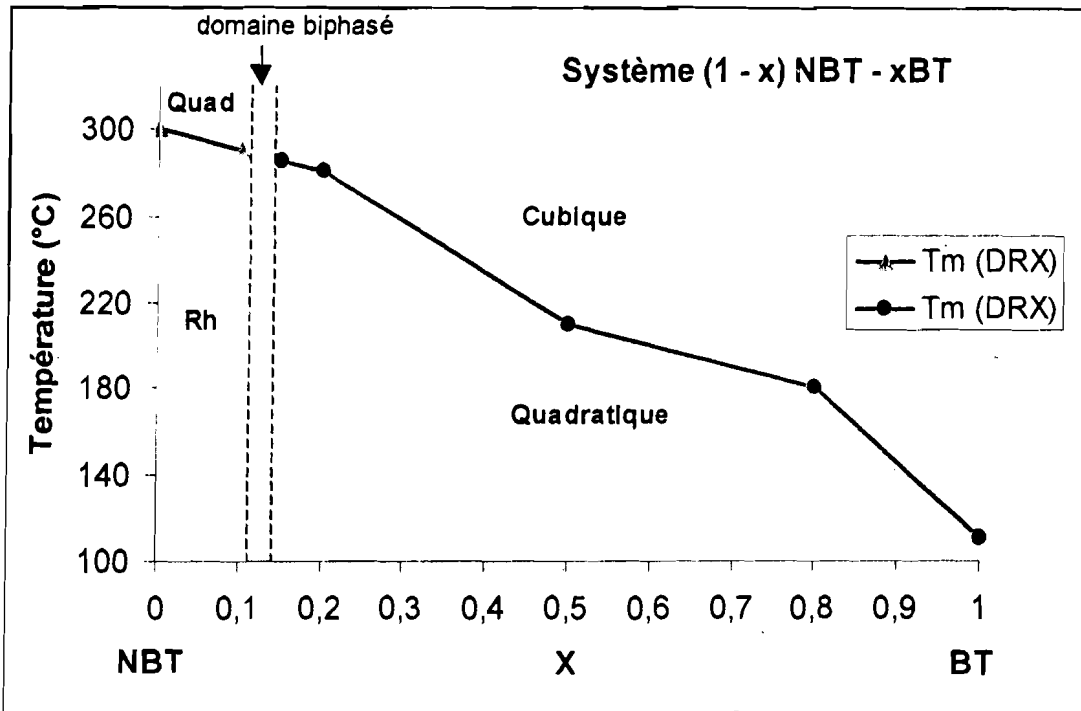


Fig. II.18. : Variation de la température de transition de phase en fonction du taux de BT.

### II.3.1.3. Contrôle de la morphologie des poudres synthétisées

Des observations des poudres calcinées ont été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) afin de visualiser la forme et la taille des grains de chacune des phases étudiées. L'appareil utilisé est le microscope électronique à balayage Philips XL30 à source thermoionique avec un filament de tungstène associé avec à EDS Link.

L'analyse au MEB montre que les grains des phases étudiées possèdent une taille de l'ordre du micron et présentent une forme sphérique (NBT pur et BT pur) et une autre forme avec des facettes (10 et 90 % de BT), dont les tailles moyennes sont comprises entre 0.5 et 1  $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen des grains des poudres est estimé par la méthode des segments à l'aide du MEB. Les dimensions moyennes des grains des compositions étudiées mentionnées par la suite sont déterminées de la même façon. Les clichés du MEB des poudres obtenues sont présentés dans la figure II.19.



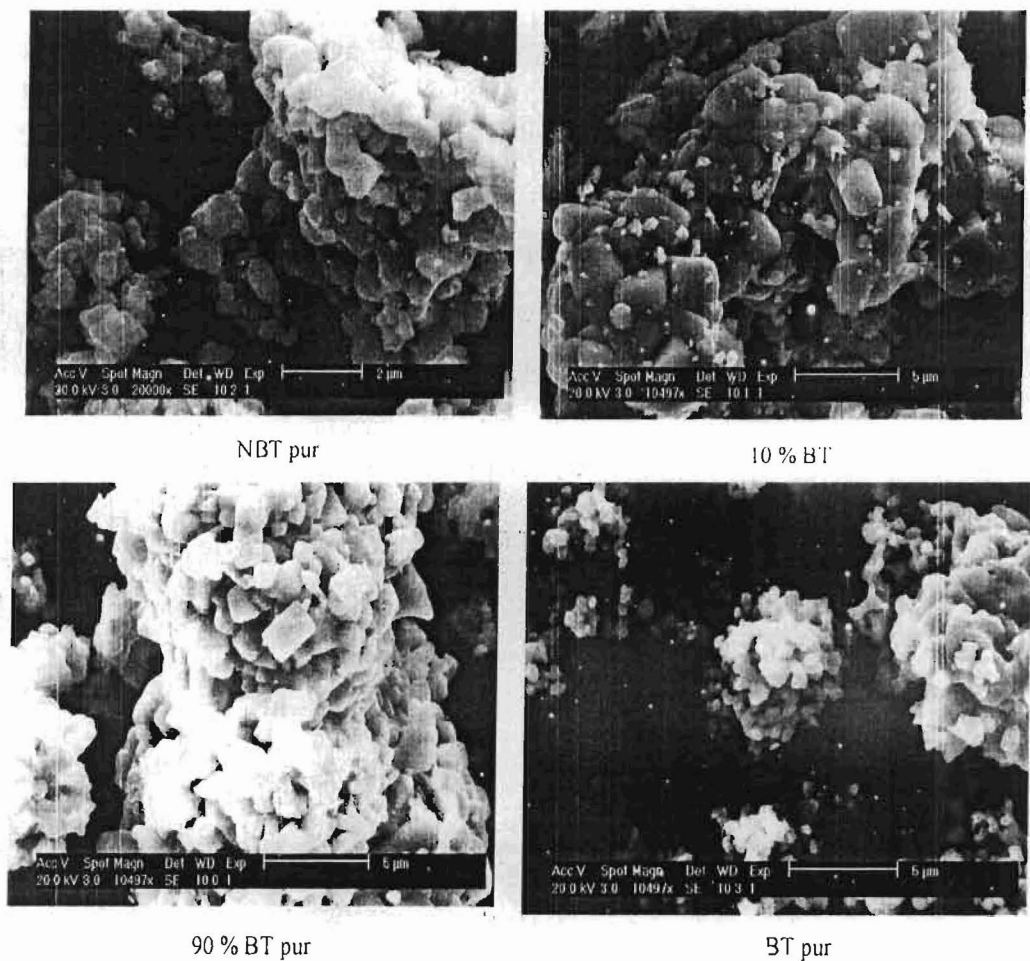


Fig.II.19. : Photos de la morphologie des poudres synthétisées observées au microscope électronique à balayage

### II.3.2. Système $(1 - x)$ NBT – $x$ ST

Comme pour le système  $(1 - x)$  NBT –  $x$ BT, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à température ambiante pour les solutions solides du système  $(1 - x)$  NBT –  $x$  ST possèdent des pics de diffraction assez intenses, caractéristiques de matériaux bien cristallisés. Là encore, pour quelques compositions, on détecte des pics peu intenses vers  $27^\circ$  dans les diagrammes de diffractions sans qu'il ait été possible d'identifier les phases secondaires correspondantes.

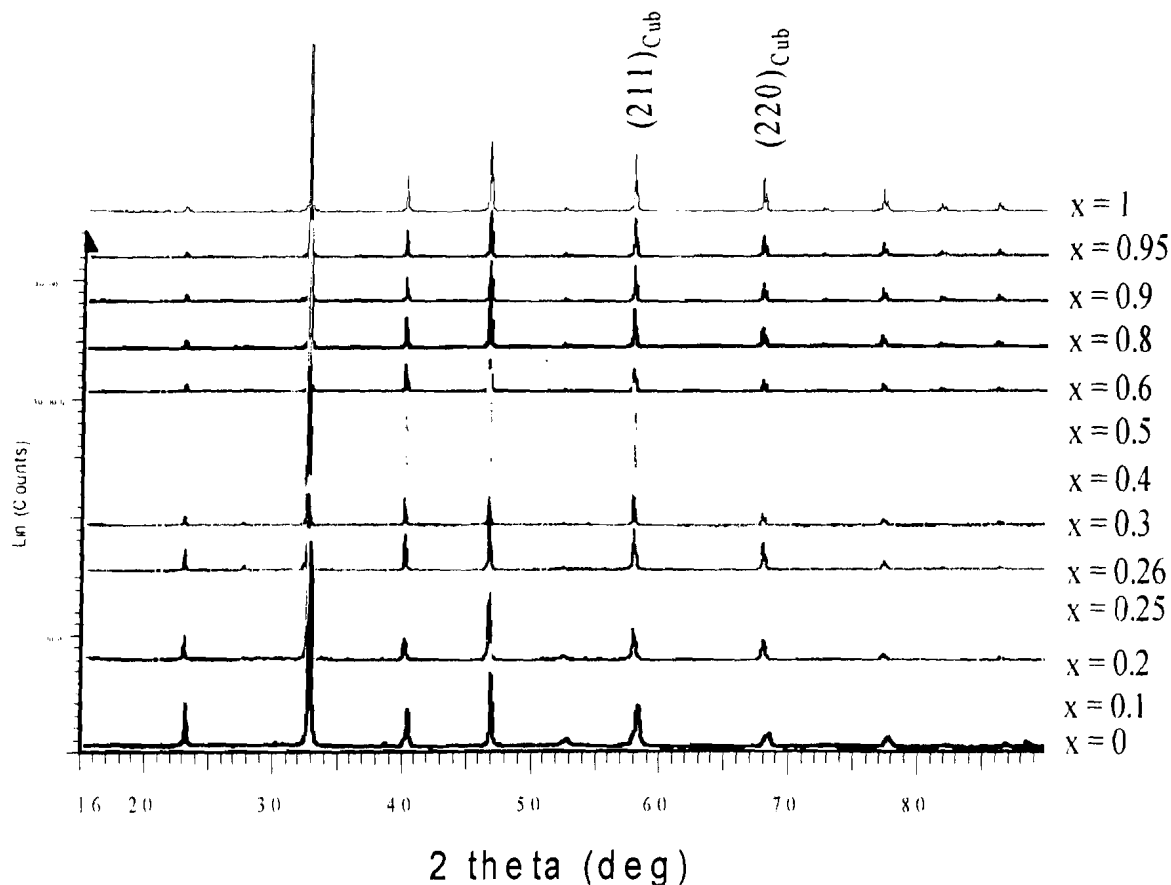
#### II.3.2.1. Domaine d'existence des solutions solides

La figure II.20 a représenté l'évolution des familles de raies  $(104)_{Rh}$ ,  $(122)_{Rh}$ ,  $(220)_{Rh}$  et  $(2'20)_{Rh}$  en fonction du taux croissant de ST. On peut constater dans un premier temps que la déformation progressive de la structure rhomboédrique se manifeste par la diminution en intensité des pics de diffraction  $(104)_{Rh}$  et  $(2'20)_{Rh}$  quand la teneur en ST augmente.

Ces pics deviennent ensuite peu visibles pour 25 % de ST, puis disparaissent totalement pour 26 % de ST. On visualise alors l'apparition des raies  $(211)_{Cub}$  et  $(220)_{Cub}$ , caractéristiques d'une phase de symétrie cubique comme le montrent les diffractogrammes

(figure II.20.b). De même, la raie aiguë due à la radiation  $K\alpha_2$  observée pour des concentrations supérieures à 25 % de ST corrobore l'hypothèse d'une phase unique de

symétrie cubique. Sur la base de ces résultats, la zone de transformation morphotropique (MPB) s'étend de 25 à 26 % de ST. Ces résultats sont en accord étroit avec les travaux effectués récemment par Sakata et al. [Sak-74], puis confirmés par les auteurs Cho et al. [Cho-97].



(a)

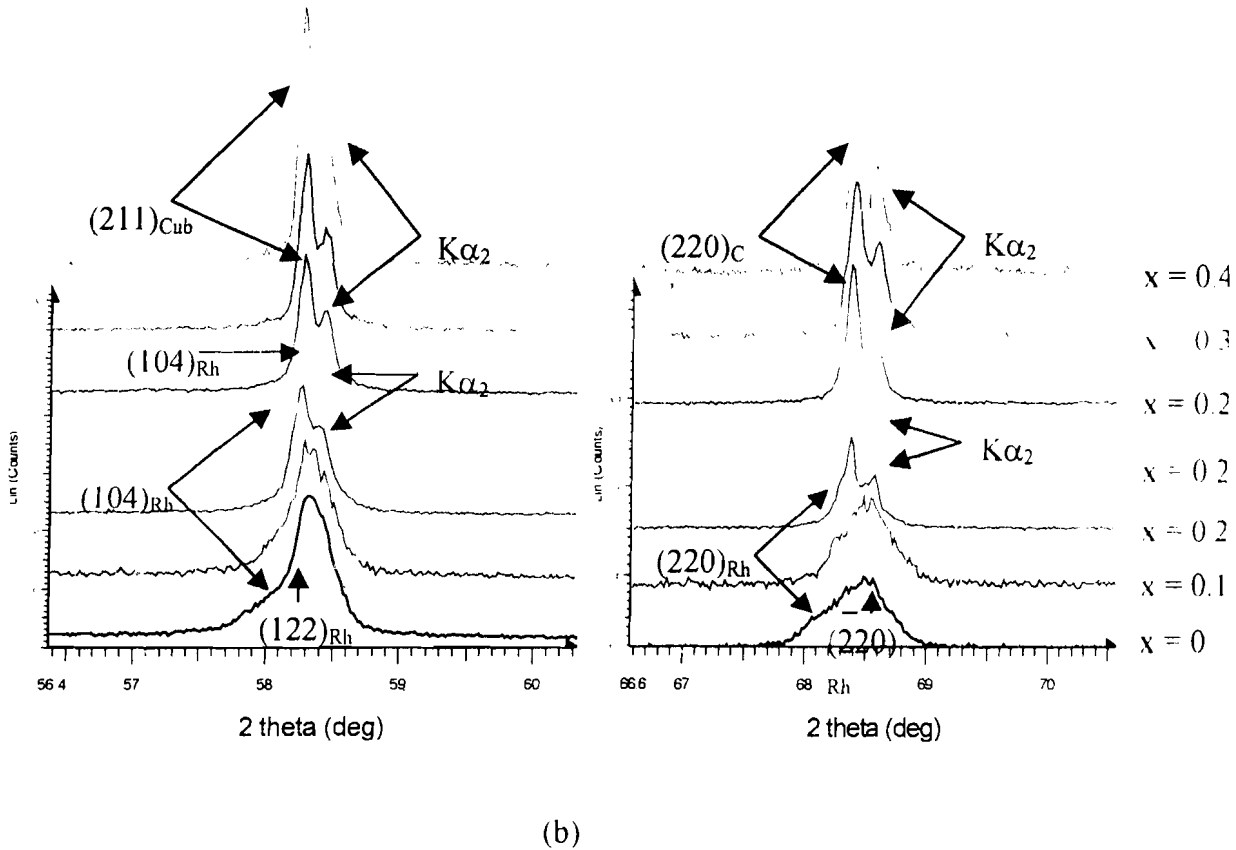


Fig.II.20 : Evolution du profil de deux groupes de raies de diffraction en fonction de la concentration de ST (à la température ambiante).

L'analyse par diffraction des rayons X réalisée à température variable sur les poudres de quelques compositions a donné des diffractogrammes difficiles à exploiter. Les pics de diffraction sont pratiquement identiques en intensité et en largeur à mi-hauteur. Dans ces conditions, il est délicat d'observer et de mettre en évidence les domaines de transition structurale des solutions solides étudiées.

En effet, les paramètres de maille des compositions rhomboédriques et cubiques sont relativement voisins et le dispositif utilisé ne permet pas de les détecter séparément en l'absence d'un monochromateur avant. Un schéma récapitulatif des différents domaines d'existence des solutions solides du système étudié est proposé sur la figure II.21

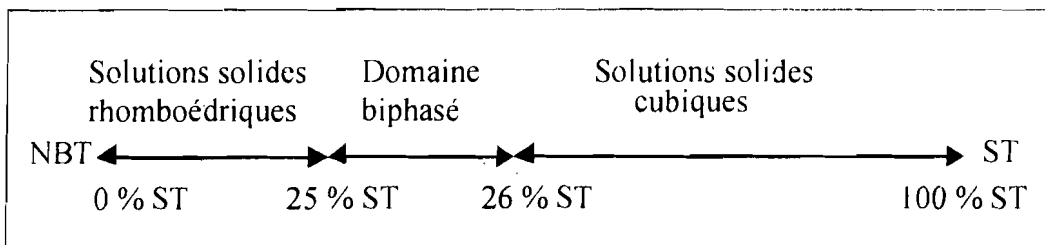


Fig.II.21 : Domaines d'existence des solutions solides du système  $(1 - x)$  NBT -  $x$ ST

### II.3.2.2. Variation des paramètres de maille en fonction de la composition

La figure II.22 représente l'évolution des paramètres de maille des compositions étudiées en fonction du taux de ST. Les solutions solides de symétrie rhomboédrique et cubique présentent des paramètres cristallins qui sont relativement constants quelle que soit la teneur en ST.

Une variation importante est observée à la limite de la zone de transformation morphotropique (26 % de ST), liée au changement de symétrie rhomboédrique/cubique. Ainsi, l'incorporation de ST dans le site octaédrique de la pérovskite NBT n'entraîne pas de déformation sensible de la structure cristalline avant et après le changement de symétrie. Les données expérimentales obtenues sont regroupées dans le tableau donné en annexe.

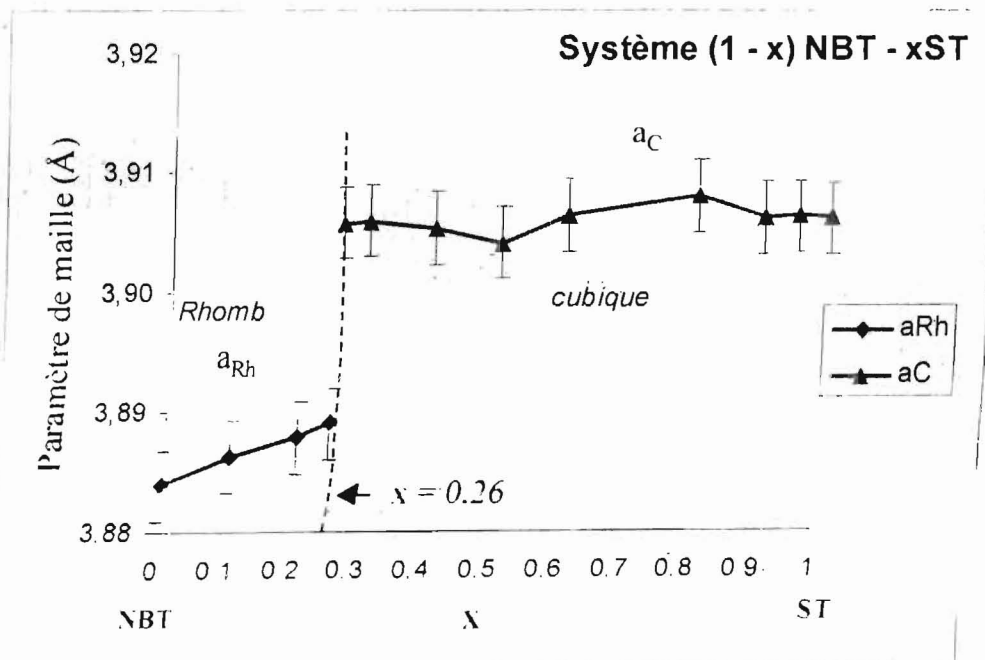


Fig. II.22 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition du système (1 - x) NBT - xST.

### II.3.2.3. Observation de la morphologie des poudres

L'observation au MEB des poudres polycristallines de 20, 25 et 26 % de ST ne révèle pas de différence sensible dans la forme ou la taille des grains. Selon le grossissement choisi, les poudres des compositions étudiées présentent une grande similitude morphologique quelque soit le taux de ST. La taille des grains est relativement grande (diamètre moyen compris entre 0,6 et 1  $\mu\text{m}$ ), comme celle des phases intermédiaires du système (1 - x) NBT - x BT observé précédemment. Les photos au MEB des solutions solides étudiées sont représentées dans la figure II.23.

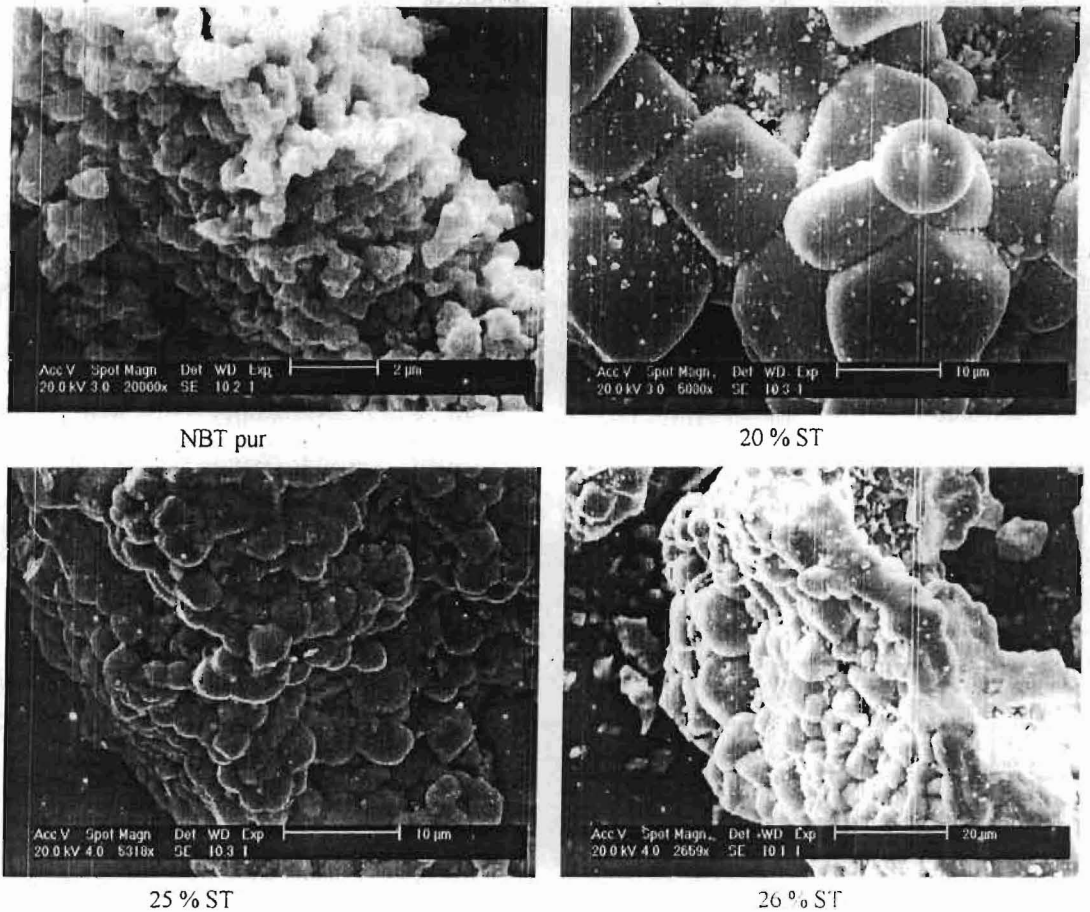


Fig.II.23. : Microstructure de quelques compositions du système  $(1 - x)\text{NBT} - x\text{ST}$

### II.3.3. Système $(1 - x)\text{NBT} - x\text{CT}$

La phase  $\text{CaTiO}_3$  pure et les solutions solides majoritaires en  $\text{CaTiO}_3$  présentent des pics de diffraction peu intenses et groupés, en grande partie, aux petits angles de Bragg.

#### II.3.3.1. Limites de la zone de transformation morphotropique

L'analyse par diffraction des rayons X des compositions du système  $(1 - x)\text{NBT} - x\text{CT}$  à température ambiante (figures II.24.a et II.24.b) met en évidence la formation d'une seconde phase vers 30 % de CT en supplément à la solution solide rhomboédrique riche en NBT. L'apparition des raies (111), (031), (230), caractéristiques d'une phase de symétrie orthorhombique, démontre la présence simultanée de deux variétés rhomboédriques et quadratiques. Le domaine biphasé, dans le cas de ce système, s'étend donc de 20 à 30% de CT (figure II.25).

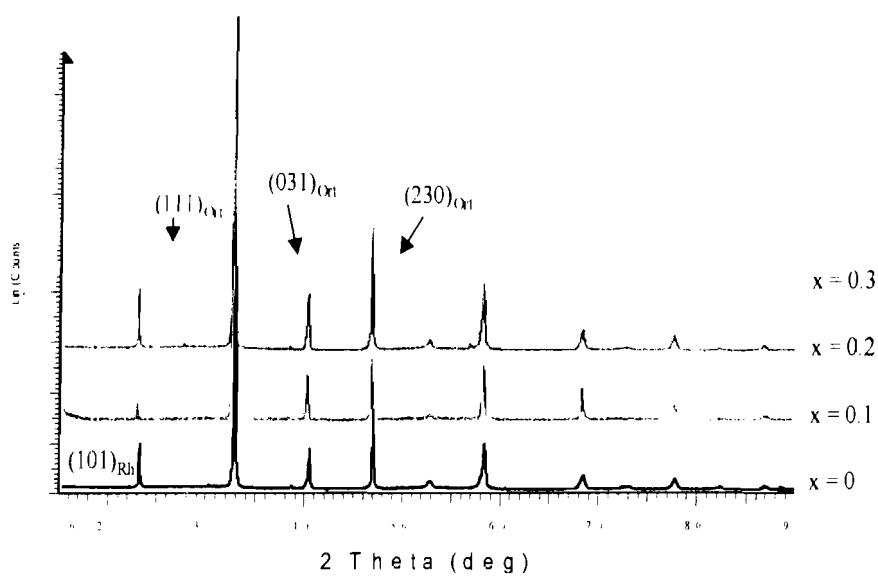
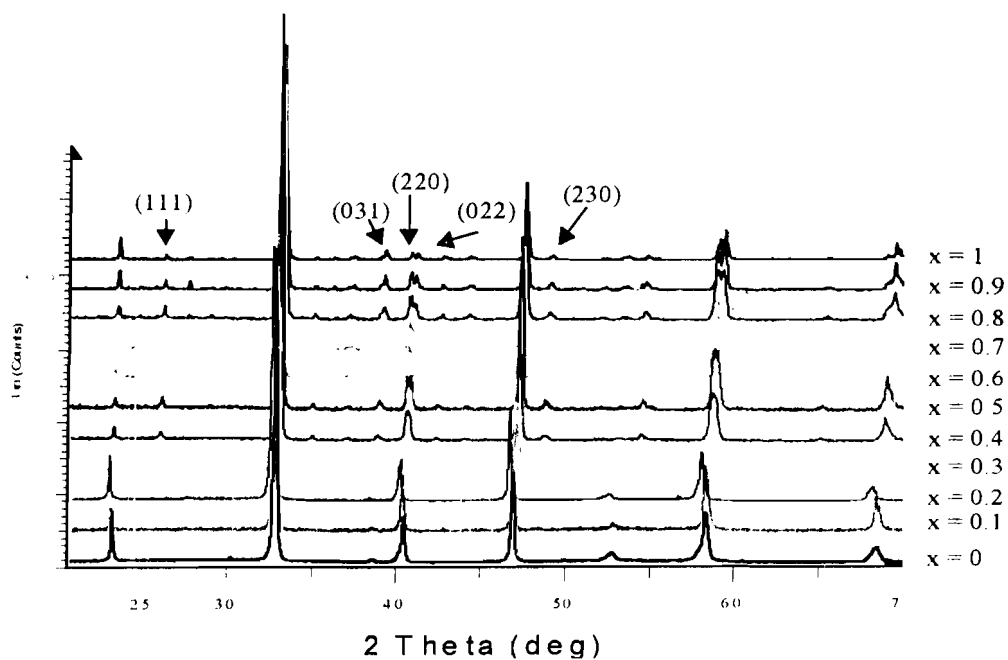


Fig.II.24. : Diffractogrammes des solutions solides du système  $(1 - x)$  NBT –  $x$  CT

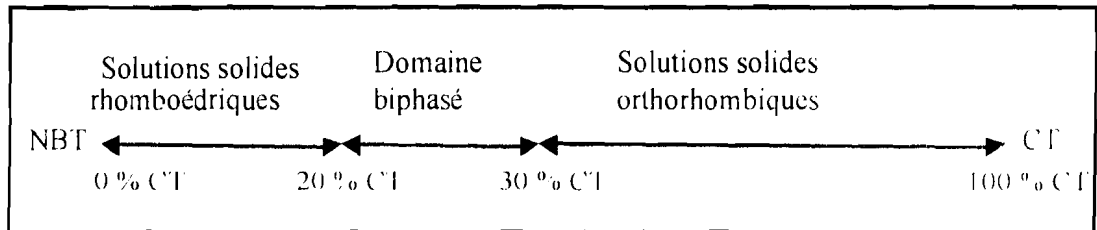


Fig. II.25. : Domaines d'existence des compositions du système  $(1-x)$  NBT -  $x$  CT

### II.3.3.2. Influence du taux de CT sur les paramètres de maille

L'influence du pourcentage molaire de CT est assez remarquable sur les paramètres de maille des solutions solides du système  $(1-x)$  NBT -  $x$  CT. Le paramètre  $a_{Rh}$  (symétrie rhomboédrique) diminue progressivement quand le taux de CT augmente, puis atteint la valeur limite ( $a_{Rh} = 3.861 \text{ \AA}$ ) vers 20 % de CT.

A partir de 20 % de CT et pour des taux supérieurs, les solutions solides sont de symétrie orthorhombique et les paramètres de maille de cette nouvelle phase décroissent de manière quasi - linéaire au fur et à mesure que la quantité de CT croît (fig. II.26). Pour plus de commodité, les paramètres de la maille pérovskite multiple orthorhombique ont été transformés:  $a_{pc} = a_o / \sqrt{2}$ ;  $b_{pc} = b_o / 2$  et  $c_{pc} = c_o / \sqrt{2}$ . Les données obtenues sont rassemblées dans le tableau donné en annexe.

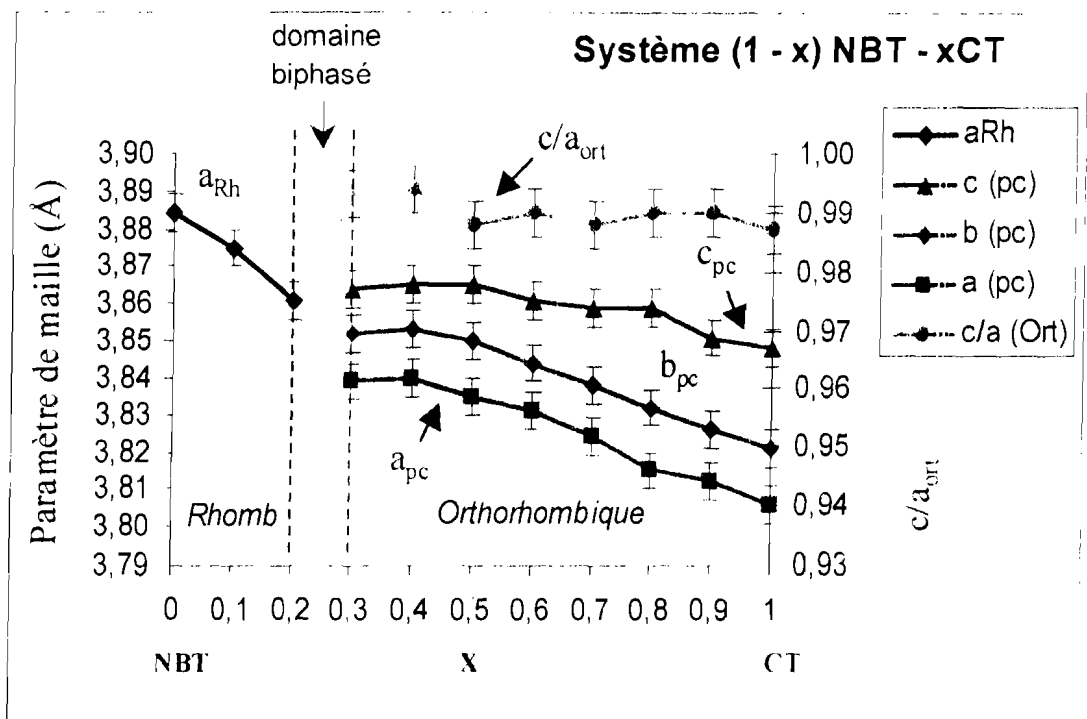
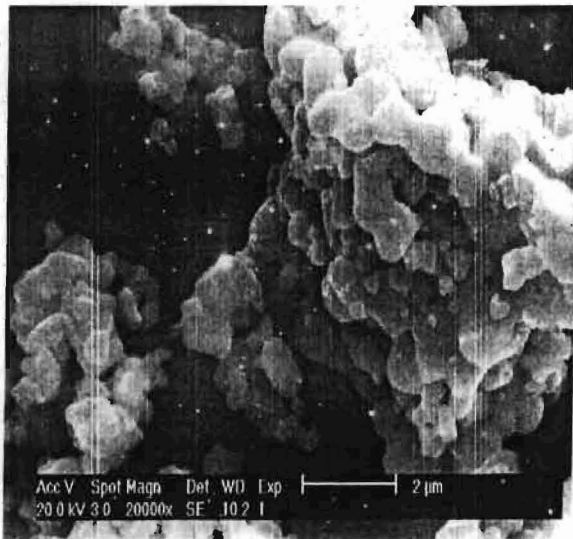


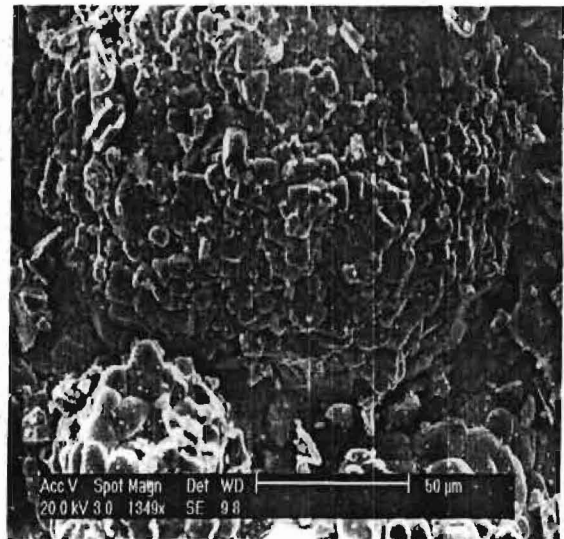
Fig. II.26. . Evolution des paramètres de maille du système  $(1-x)$  NBT -  $x$  CT.

II.3.3.3. Analyse par MEB des poudres polycristallines

La morphologie des poudres obtenues après synthèse révélée au microscope électronique à balayage (MEB), apparaît comme une microstructure constituée d'un grand nombre de grains homogènes en forme (sphères) donnant ainsi l'aspect d'une solution solide bien cristallisée. La taille des grains est de l'ordre du micron (figure II.27):



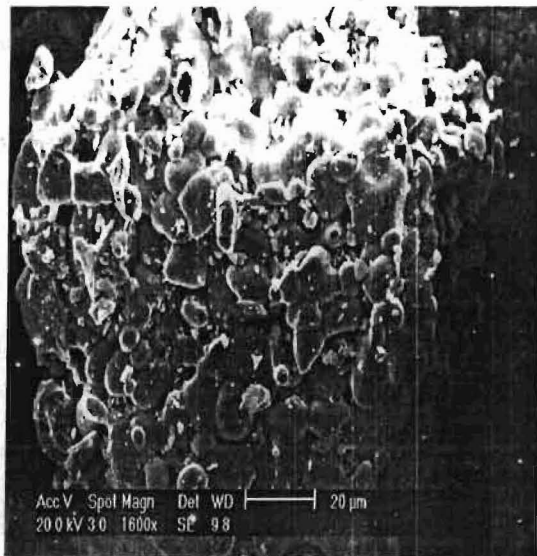
NBT pur



90 % NBT - 10 % CT



80 % NBT - 20 % CT



70 % NBT - 30 % CT

Fig.II.27. : Micrographie de quelques compositions du système étudié.



## II.4. Elaboration des céramiques massives

Les différentes étapes d'élaboration des céramiques conduisent à la représentation schématique proposée dans la figure II.28.

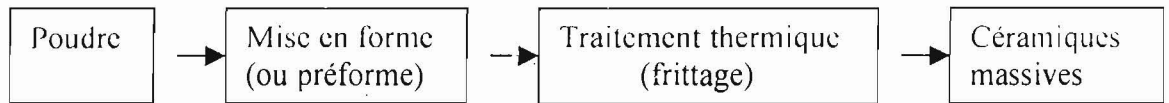


Figure II.28. : Procédé d'élaboration des céramiques étudiées

### II.4.1. Mise en forme des poudres

Les poudres préalablement chamottées sont broyées en présence d'acétone pendant 15 minutes environ pour homogénéisation, puis séchées à l'étuve à 100 °C. Elles sont ensuite broyées manuellement à l'aide d'un mortier en présence de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) et de polyéthylène glycol (PEG) à 1 % (liant et plastifiant) qui facilite la mise en forme des pastilles. Le mélange ainsi obtenu est mis en forme par pressage uniaxial à l'aide d'une matrice cylindrique de 10 mm de diamètre sous une pression de 100 à 150 MPa pendant 3 minutes environ. Les pastilles "cruées" ainsi élaborées forment un cylindre de 1 à 2 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre.

### II.4.2. Conditions opératoires du frittage

L'opération de frittage consiste à consolider, par action de la chaleur, un agglomérat de grains plus ou moins compact. Pendant le frittage, certains paramètres tels que la température et l'atmosphère du milieu dans le quel 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 denses. Les conditions de frittage des céramiques des systèmes étudiés ont été établies après plusieurs essais de traitements thermiques. Les premières tentatives ont conduit à des céramiques soit non densifiées, soit déformées (fusion partielle).

Le frittage des échantillons "crués" est réalisé à l'air libre dans un four électrique suivant le cycle thermique de la figure II.29. La température de palier est comprise entre 1190 et 1400 °C (tableau II.2) pour chacune des compositions, avec une montée et une descente en température de 5 à 10 °C par minute. La durée des paliers de frittage de NBT pur et celle des compositions intermédiaires des trois systèmes étudiés est relativement courte, en raison de la présence d'oxyde de bismuth qui s'évapore à haute température. Le chauffage à 650 °C pendant une demi-heure (rampe de température: 5°C /min) permet d'éliminer le liant organique.

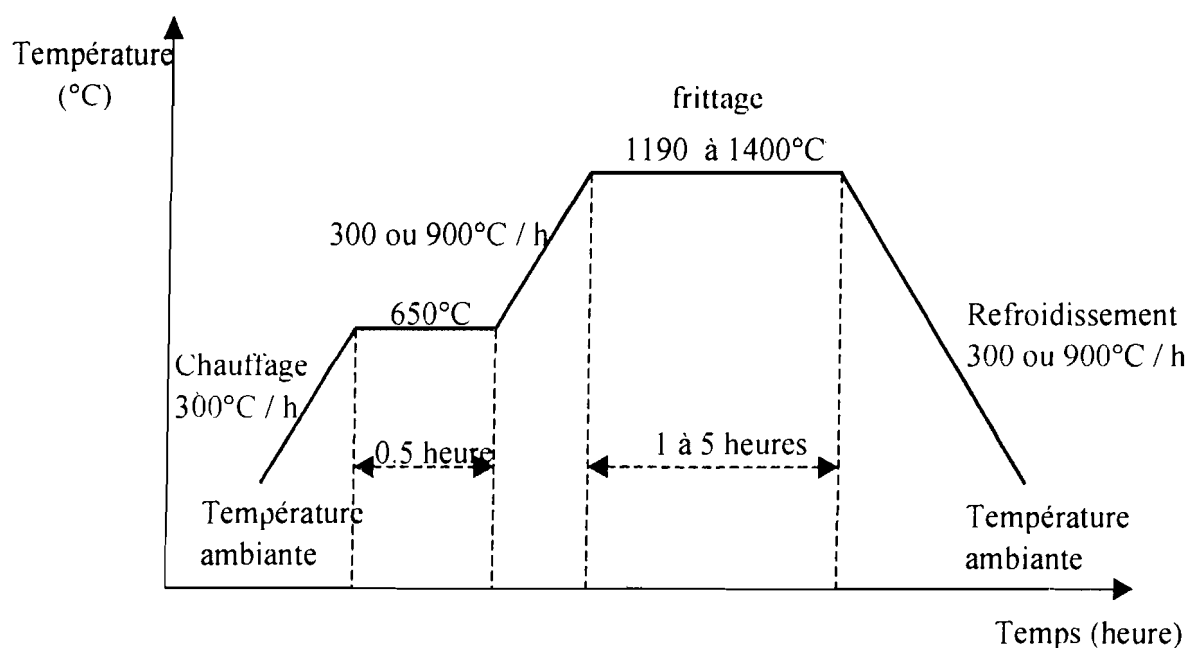


Fig.II.29. : Cycle thermique de frittage des céramiques des trois systèmes étudiés

## II.5. Caractérisation des céramiques

### II.5.1. Contrôle des matériaux frittés par diffraction des rayons X

Afin de se rendre compte d'une éventuelle formation de phases secondaires, les céramiques frittées sont systématiquement analysées par diffraction des rayons X à la température ambiante sur les surfaces polies et sur la poudre obtenue par broyage manuel des pastilles. Dans tous les cas, les spectres de rayons X des céramiques après frittage présentent des pics de diffraction identiques à ceux obtenus sur la poudre calcinée des compositions correspondantes. Aucune phase parasite n'a été observée.

### II.5.2. Densité des céramiques frittées et observation au MEB des échantillons

La densité relative  $D$ , défini par la relation [II.1.] apporte les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus  $D$  est élevée (matériau dense).

$$D = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{théo}}} \quad \text{II.1.}$$

Avec  $\rho_{\text{exp}}$ : masse volumique expérimentale

$\rho_{\text{théo}}$  : masse volumique théorique.

Les masses volumiques expérimentales ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre à gaz.

Les masses volumiques théoriques des phases correspondantes sont calculées d'après la formule [II.2.], à partir des valeurs des paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X à la température ambiante.

$$\rho_{\text{théo}} = \frac{M Z}{V N_a} \quad \text{II.2.}$$

Où M: masse molaire de l'échantillon

Z: nombre d'unités formulaires par maille

$N_a$ : nombre d'Avogadro

V: volume de la maille.

### II.5.2.1. Système (1 - x) NBT – xBT

#### II.5.2.1.a. Densité

La mise en œuvre des conditions opératoires du frittage nous a permis d'obtenir des céramiques dont les densités relatives sont données dans le tableau II.2. Les compositions extrêmes NBT et BT présentent une densité relative qui est de l'ordre de 95 %. Certaines compositions sont délicates à fritter, mais toutes les céramiques possèdent une densité relative supérieure ou égale à 94 %.

Composition (% molaire) NBT    BT		Température du palier (°C)	Durée du palier (Heures)	$\rho$ expérimentale (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ théorique (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative $\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{theo}}$ (%)
100	0	1190	1	5.72	6.01	95
94.5	055	1190	1	5.93	5.99	99
94	06	1190	1	5.97	6.01	99
90	10	1190	1	5.95	5.98	99
85	15	1190	1	5.76	5.77	99
80	20	1200	1	5.51	5.80	95
70	30	1200	1	5.83	5.89	99
60	40	1200	1	5.67	5.90	96
50	50	1200	1	5.60	5.96	94
40	60	1200	1	5.70	5.98	95
30	70	1200	1	5.71	5.97	96
20	80	1220	1	5.70	6.01	95
10	90	1220	1	5.67	6.01	94
0	100	1400	5	5.85	6.07	96

Tableau II.2. : Paramètres du cycle thermique de frittage et densité relative des céramiques du système (1 - x) NBT - xBT.

**II.5.2.1.b. Analyse par MEB des échantillons**

Des analyses des céramiques ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) en vue d'obtenir des informations sur la forme, la taille des grains et surtout sur l'état de porosité des matériaux après frittage. Les pastilles frittées sont polies (deux faces parallèles), puis portées à une température de 1000 °C dans un four pendant une heure pour révéler les joints de grains. Les observations au MEB sont ensuite faites à la surface et au cœur des échantillons

Les clichés obtenus (figure II.30) montrent que les céramiques frittées sont majoritairement constituées de grains de forme sphérique, bien que l'on observe la présence de quelques grains à facettes pour les compositions intermédiaires. La micrographie des échantillons présente une évolution de la taille des grains, par rapport à celle des poudres calcinées des phases correspondantes (dimensions moyennes varient de 1 à 3 µm) et une microstructure peu poreuse et dense.

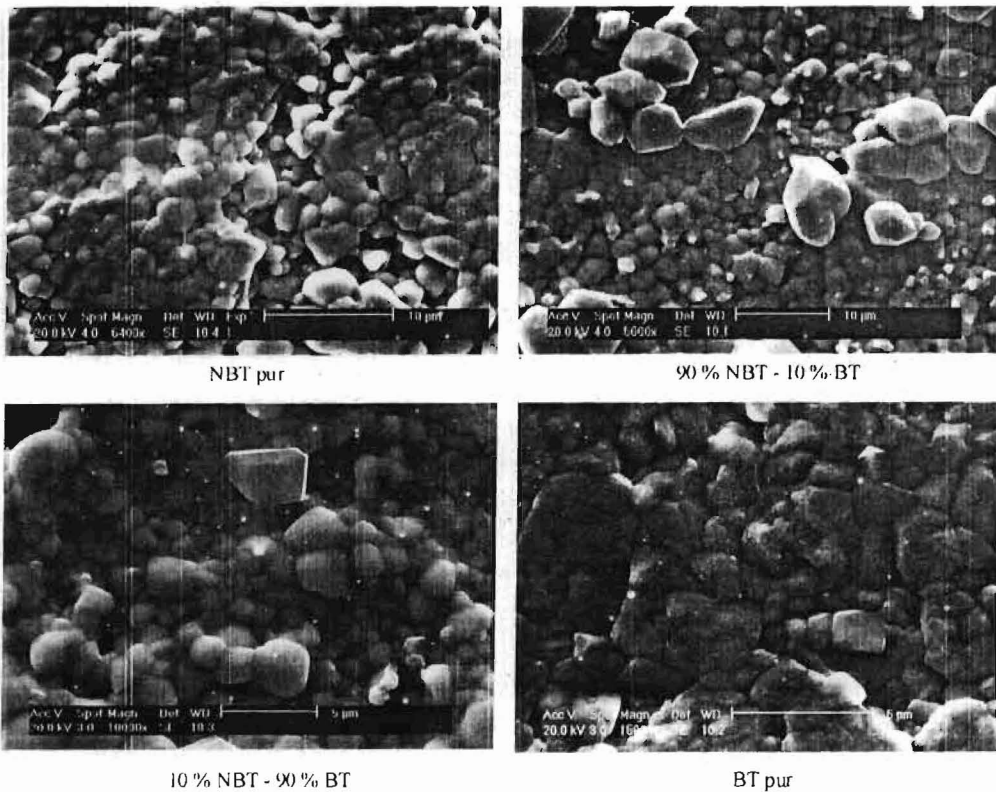


Fig.II.30. Images de microscopie électronique à balayage de la surface de quelques céramiques du système (1 - x) NBT - xBT

**II.5.2.2. Système (1 - x) NBT -- xST**

La température choisie pour le frittage des céramiques du système (1 - x) NBT – x ST augmente avec la quantité de Sr<sup>2+</sup> en raison de la température de frittage relativement élevée de SrTiO<sub>3</sub>.

### II.5.2.2.a. Densification

Les céramiques de compositions comprises entre 20 et 60 % de ST, initialement frittées dans la gamme de température 1190 à 1220 °C, présentaient une densité relative faible de l'ordre de 80 %. Après plusieurs essais, les paramètres adoptés pour le frittage des céramiques étudiées sont portés dans le tableau II.3. La densité relative des céramiques frittées varie entre 95 et 99 %.

Composition ( % molaire)		Température du palier ( °C )	Durée du palier ( Heures)	$\rho$ expérimentale ( g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ théorique ( g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative $\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{théo}}$ ( % )
NBT	ST					
100	0	1190	1	5.72	6.01	95
90	10	1190	1	5.70	5.92	96
80	20	1250	1	5.73	5.83	98
75	25	1250	1	5.52	5.78	95
74	26	1250	1	5.49	5.70	96
70	30	1250	1	5.50	5.67	97
60	40	1330	1	5.48	5.59	98
50	50	1350	1	5.41	5.52	98
40	60	1370	1	5.32	5.43	98
20	80	1430	1	5.23	5.27	99
10	90	1430	1	5.13	5.19	99
05	95	1430	1	4.97	5.16	96
0	100	1450	5	4.87	5.12	95

Tableau II.3. : Paramètres de frittage et densité relative des céramiques du système (1 - x) NBT - xST

### II.5.2.2.b. Contrôle de la morphologie des céramiques

Les céramiques du système (1 - x) NBT - xST sont préparées dans les mêmes conditions expérimentales que celles précédemment étudiées. L'analyse des compositions de ce système par microscopie électronique à balayage permet d'observer une microstructure qui apparaît comme une juxtaposition de grains assez homogènes avec une porosité intergranulaire peu sensible au grossissement choisi.

Les solutions solides à 20, 25 et 26 % de ST possèdent une morphologie similaire à celle des poudres correspondantes. Les grains des céramiques à 25 et 26 % de ST présentent la meilleure homogénéité en forme et en taille (les diamètres moyens correspondants sont respectivement 0.8 et 1.3  $\mu\text{m}$ ). Les compositions étudiées présentent la morphologie d'un matériau bien fritté.

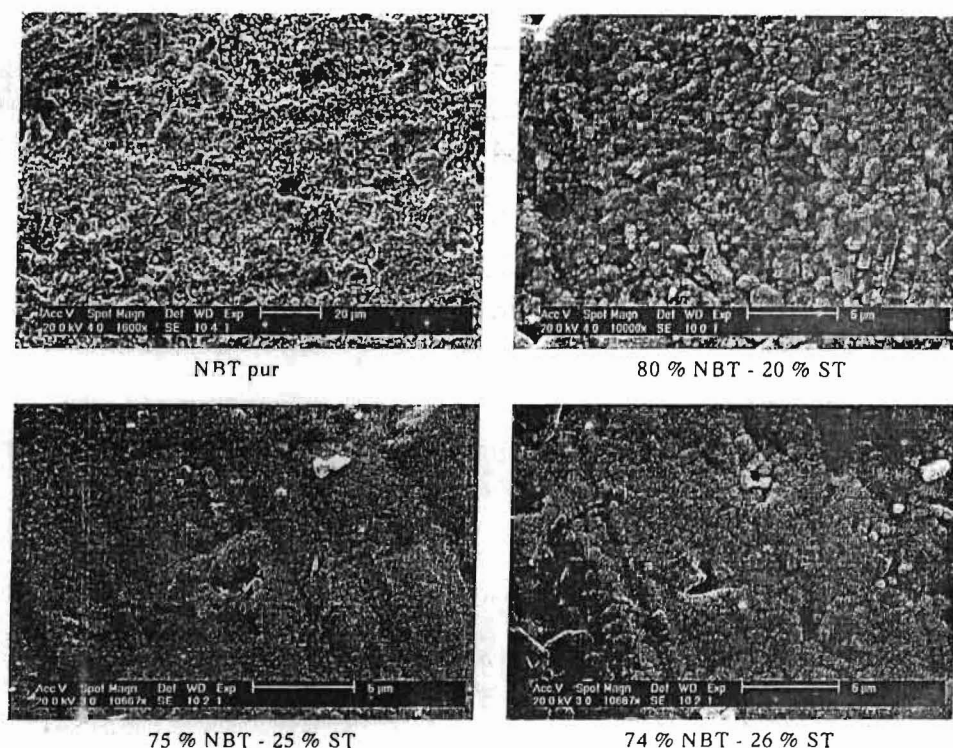


Fig.II.31. : Microstructure de la surface des céramiques du système (1 - x) NBT - xST

### II.5.2.3. Système (1 - x) NBT – xCT

#### II.5.2.3.a. Densité

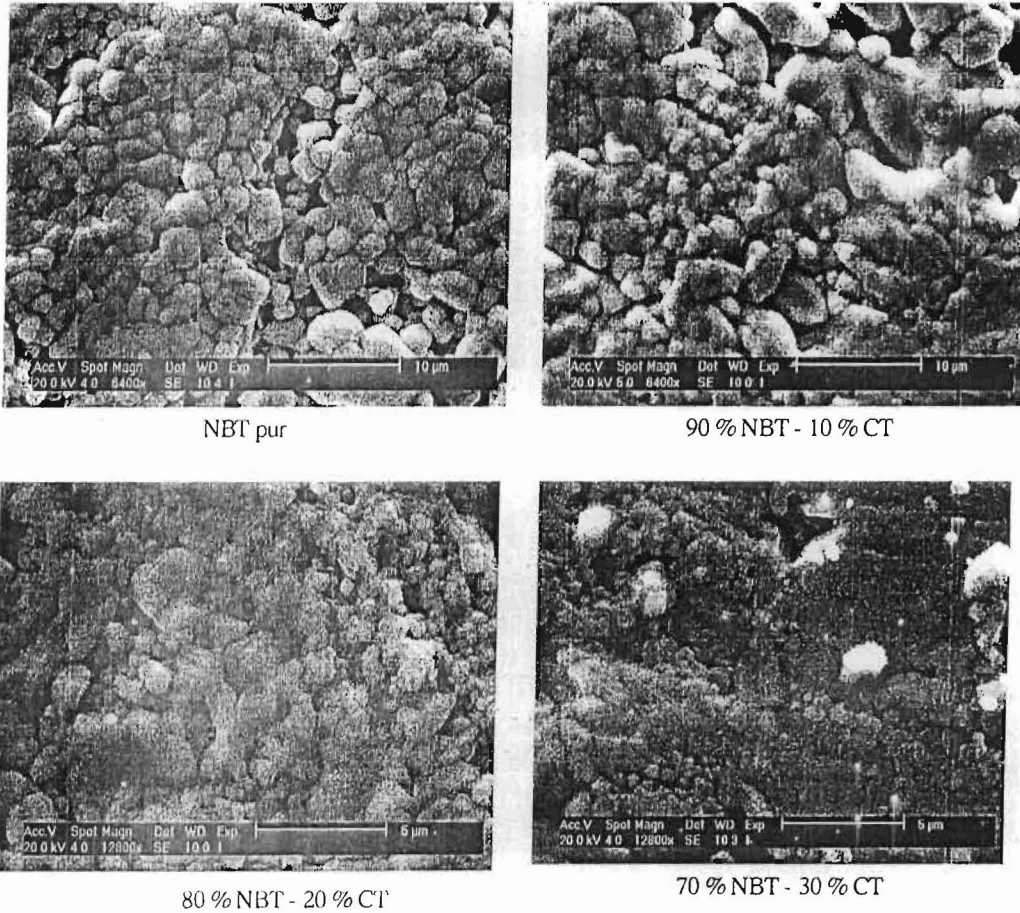
Les matériaux du système (1 - x) NBT – xCT sont frittés suivant les conditions expérimentales du tableau II.4 Les céramiques obtenues après frittage sont pour la plupart bien densifiées. Les paramètres de frittage n'ont cependant pas été tous optimisés pour ce système (densité relative inférieure à 95 % pour certaines compositions).

Composition (% molaire) NBT CT	Température du palier (°C)	Durée du palier (Heures)	ρ expérimentale (g/cm <sup>3</sup> )	ρ théorique (g/cm <sup>3</sup> )	Densité relative Q <sub>exp</sub> /Q <sub>théo</sub> (%)
100 0	1190	1	5.72	6.01	95
90 10	1190	1	5.83	5.85	99
80 20	1250	1	5.60	5.71	98
70 30	1300	1	5.39	5.50	98
60 40	1350	1	4.91	5.27	93
50 50	1350	1	4.90	5.06	97
40 60	1350	1	4.56	4.86	94
30 70	1350	1	4.47	4.66	96
20 80	1350	1	4.35	4.45	98
10 90	1350	1	4.23	4.25	99
0 100	1350	1	4.02	4.04	99

Tableau II.4. : Paramètres de frittage et densité relative des échantillons.

### II.5.2.3.b. Contrôle de la morphologie des matériaux frittés

L'observation au MEB de quelques compositions étudiées ne révèle pas de différence importante dans la forme ou la taille des grains. Les dimensions moyennes des grains se situent entre 5 et 1  $\mu\text{m}$  pour 10 et 20 % de CT respectivement. Ces céramiques sont fortement densifiées et présentent une grande similitude morphologique. La microstructure obtenue a l'aspect d'un matériau bien densifié comme l'indique la figure II.32.



**Fig.II.32.** : Micrographie de microscope électronique à balayage observée à la surface des céramiques frittées du système  $(1 - x)$  NBT -  $x$ CT

BIBLIOGRAPHIE

- [Cou-89]: P. Coussin, J. Nusinovici and D.W. Bard, advanced in X-ray analysis, vol. 32, 331, (1989).
- [Chi-98]: Y.M. Chiang, G.W. Farrey and A.N. Soukhojak, "Lead-free high-strain-single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family", Appl. Phys. Vol. 73, n° 25, (1998).
- [Chu-02]: B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li and Q.R. Yin, "Electrical properties of NBT - BT ceramics", Shanghai 200050, (2002).
- [Cho-97]: S.Y. Cho, S.E. Park and K.S. Hong, "The Variation of Phase transition Behavior on Substituting  $Pb^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  for A site Cations in NBT system". Ferroelectrics, vol. 195, p. 27 - 30, (1997).
- [Dru-99]: M. Drulis and J. Suchanicz. " Low-Temperature Specific Heat of  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.86}Ba_{0.14}TiO_3$  single Crystal", Phys. Stat. Sol. 177, 367, (2000).
- [Elk-95]: Thèse, "Céramiques ferroélectriques dans les systèmes NBT-KBT, NBT-PT et KBT-PT ". O. Elkechai, Université de Limoges, (1995), n° d'ordre 30 - 95.
- [Iva-62]: V. V. Ivanova, A.G. Kapshev, Yu. N. Venevtsev and G.S. Zhadanov, IZV. ANSSSR, Ser.fiz.26, 354, (1962).
- [Lau ]: J. Laugier et B. Bochu, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique I.N.P. Grenoble B.P. 46, 38402 Saint Martin d'Hères.
- [Par-96]: S.E. Park, K.S. Hong, J. Appl. Phys. vol. 79, 383, (1996).
- [Sai-01]: Thèse, "Les systèmes NBT-PT, KBT-PT et NBT-KBT. Propriétés diélectriques et transitions de phases ", S. Said, Université de Limoges, 2001, n° d'ordre 18/2001.
- [Sou-98]: N. Soukhojak, G.W. Farrey and Y.M. Chiang, " Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate", J. of Phys. and Chem. Of solids, 61 p. 301-304, (2000).
- [Sak-74]: K. Sakata and Y. Masuda, "Ferroelectric and antiferroelectric properties of NBT - ST solid solution ceramics", Ferroelectrics, vol. 7, p. 347-349, (1974).
- [Tak-91]: T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, "NBT - BT System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics", Japanese J. of Appl. Phys. vol.30, n° 9B, p. 2236-2239, (1991).



## **CHAPITRE III**

### **ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES**

Ce chapitre décrit dans un premier temps les méthodes expérimentales employées et montre le procédé de préparation des échantillon.

Ensuite il présente les résultats obtenus pour les trois systèmes étudiés concernant

- les évolutions de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence
- quelques grandeurs électromécaniques (constante piézoélectrique  $d_{33}$ , coefficients de couplage  $k_p$ ,  $k_t$ ).

### III.1. Méthodes expérimentales

#### III.1.1. Analyse par spectrométrie d'impédance complexe

##### III.1.1.1. Méthode de mesure

La méthode de mesure employée est celle des impédances complexes. Elle consiste à déterminer la propriété électrique caractéristique d'un matériau soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette propriété, appelée constante diélectrique dans le cas des isolants, traduit l'état de polarisation d'un diélectrique. La polarisation globale provenant de l'application d'un champ électrique  $E$  à un diélectrique s'écrit:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \chi E$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ )

$\epsilon_r$  : permittivité diélectrique du matériau

$\chi$  : susceptibilité diélectrique du matériau.

En régime alternatif, la permittivité est une grandeur complexe.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

où  $\epsilon'$  : partie réelle

$\epsilon''$  : partie imaginaire, appelée aussi indice de perte (loss index) car elle traduit les pertes diélectriques.

Le rapport  $\epsilon''/\epsilon'$  donne l'expression du facteur de dissipation diélectrique  $D$  d'un matériau.

$$D = \tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Dans le cas des matériaux anisotropes,  $\epsilon^*$  est une grandeur tensorielle qui dépend de la température, de l'amplitude et de la fréquence du champ électrique appliqué. Les mesures sont souvent effectuées avec des champs appliqués d'amplitude suffisamment faible pour que les effets liés à la non linéarité des matériaux puissent être négligés.

La variation typique de permittivité en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué est représentée à la figure III.1. Elle traduit la contribution des différents types de polarisation à la valeur de la constante diélectrique. La contribution des ions et des électrons se manifeste par un mouvement d'oscillation à dispersion aux fréquences élevées, tandis que les charges d'espace et les dipôles contribuent par des mouvements de relaxation à basses fréquences. La contribution de ces types de polarisation disparaît au fur et à mesure que la fréquence du champ extérieur augmente. Toutes ces contributions varient en fonction de la température.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques, la réponse du matériau vis-à-vis d'un champ électrique alternatif est accompagnée d'une anomalie de la permittivité à la température de Curie.

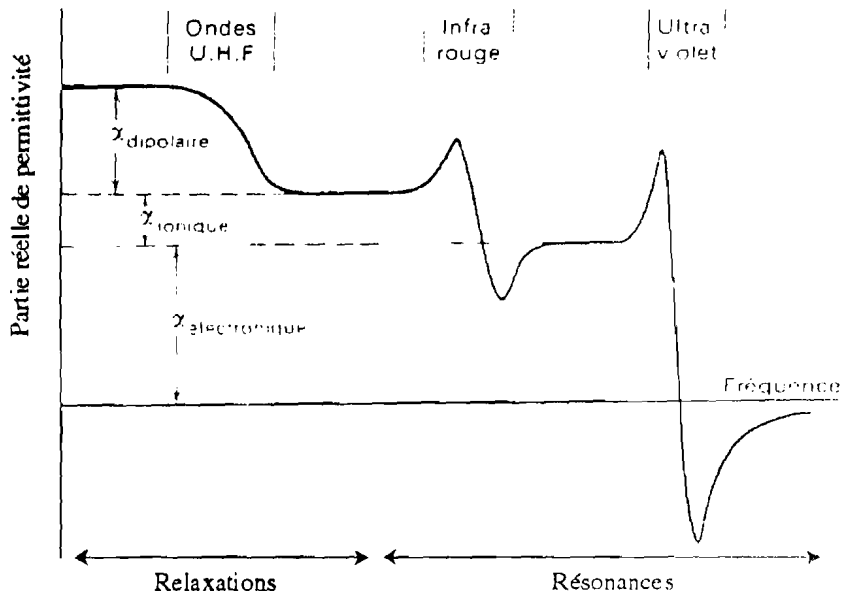


Fig.III.1. : Dépendance des différentes contributions à la polarisabilité par rapport à la fréquence.

### III.1.1.2. Principe de mesure

Sur le plan électrique, l'échantillon se comporte comme un condensateur plan qui peut être représenté par le circuit équivalent parallèle du type proposé sur les figures III.2 et III.3

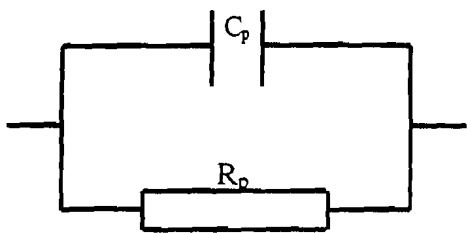


Fig.III.2. : Circuit équivalent

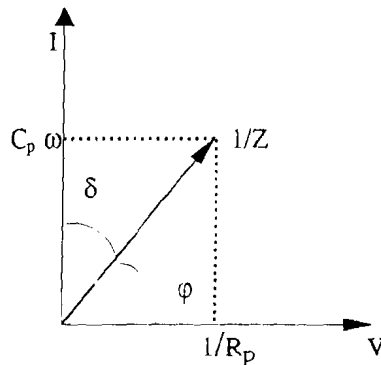


Fig.III.3. : Diagramme d'admittance du circuit

$C_p$  : capacité du condensateur  
 $I$  : intensité  
 $R_p$  : résistance

$V$  : tension  
 $\omega : 2\pi f$ , avec  $f$  la fréquence  
 $Z$  : impédance

L'admittance complexe du circuit équivalent est :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + jC_p\omega$$

L'admittance complexe de l'échantillon est

$$\frac{1}{Z} = jC\omega = j\epsilon C_0\omega = j(\epsilon' - j\epsilon'')C_0\omega$$

La capacité mesurée aux bornes d'un condensateur plan s'écrit :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} = \epsilon C_0$$

Avec  $\epsilon_r$ : permittivité (ou constante) diélectrique de l'échantillon.

$S$ : surface des électrodes

$e$ : épaisseur du diélectrique (distance inter-électrode).

$\epsilon_0$ : permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ).

L'admittance complexe du circuit équivalent est égale à celle de l'échantillon. Ainsi, nous avons:

$$\frac{1}{R_p} + jC_p\omega = j(\epsilon' - j\epsilon'')C_0\omega$$

d'où

Expérimentalement, on mesure la capacité  $C_p$  et le facteur de dissipation diélectrique  $D$  desquels seront déduites les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

$$\epsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad \epsilon'' = \frac{1}{R_p C_0 \omega} \quad \text{et} \quad \tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{R_p C_p \omega}$$

### III.1.2. Mesure des grandeurs diélectriques des céramiques étudiées

#### III.1.2.1. Préparation des échantillons

Les céramiques obtenues après densification sont polies (deux faces), puis métallisées à l'aide d'une mince couche de laque d'argent (8501 Cerdec). L'échantillon ainsi muni d'électrodes recouvrant deux faces parallèles constitue un condensateur plan rempli du matériau diélectrique étudié.

Les pastilles métallisées sont ensuite portées à température de 600 °C pendant une demi-heure environ. Ce recuit permet d'éliminer les substances organiques présentes dans la laque d'argent.

### III.1.2.2. Dispositifs de mesure

Les mesures sont réalisées à l'aide des analyseurs d'impédance HP4194 A et Wayne-Kerr 6425 possédant une interface parallèle reliée à un ordinateur qui commande la régulation en température au cours des mesures et assure en même temps l'acquisition des données.

L'enregistrement des mesures se fait automatiquement grâce à un programme approprié mis au point au laboratoire. Les mesures sont effectuées en fonction de la fréquence (100 Hz - 15 MHz) et de la température entre l'ambiante et 800 °C pour l'analyseur HP 4194 A. L'analyseur Wayne-Kerr 6425 peut travailler à des fréquences comprises entre 100 Hz et 200 kHz et dans une gamme de température allant de 90 à 600 K.

#### III.1.2.2.a Mesures à haute température

L'échantillon est placé (deux faces métallisées) entre deux fils de mesure. L'ensemble est placé dans la zone isotherme du four tubulaire horizontal. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel placé à côté de l'échantillon. La commande du régulateur pour le chauffage et le refroidissement est faite à partir d'un programmeur Eurotherm 818 P. Les mesures sont réalisées tous les 2 °C avec une vitesse de 2°/min. Les données sont recueillies sous forme de fichier  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  en fonction de la température et de la fréquence. Le schéma du dispositif de mesure diélectrique est représenté à la figure III.4.

#### III.1.2.2.b Mesures à température ambiante

La permittivité est également mesurée à température ambiante sur les mêmes céramiques métallisées. La mesure consiste à faire agir sur les échantillons, à l'aide de l'impédancemètre HP4194 A, un champ alternatif de fréquence variable. On obtient la réponse des matériaux sous forme de fichier capacité C et pertes diélectriques  $\tan\delta$ . La mesure géométrique (diamètre et épaisseur) des céramiques permet de déterminer la constante diélectrique des compositions étudiées.

#### III.1.2.2.c Mesures à basse température

Les mesures aux températures inférieures à la température ambiante ont été réalisées à l'ICMCB. L'échantillon métallisé est placé entre deux électrodes en nickel. L'ensemble est alors introduit dans une cellule étanche en quartz. La gamme de température est comprise entre 90 et 600 K. La cellule étanche permet d'assurer une bonne homogénéité thermique autour de l'échantillon. Le vide est fait, puis les mesures sont réalisées sous atmosphère d'hélium.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel placé à proximité de l'échantillon. Un régulateur Eurotherm 905 permet le pilotage en température. Les mesures sont réalisées tous les 2 K avec une vitesse de 2K/min et les données sont collectées sous forme de fichier  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan(\delta)$  et C en fonction de la température.

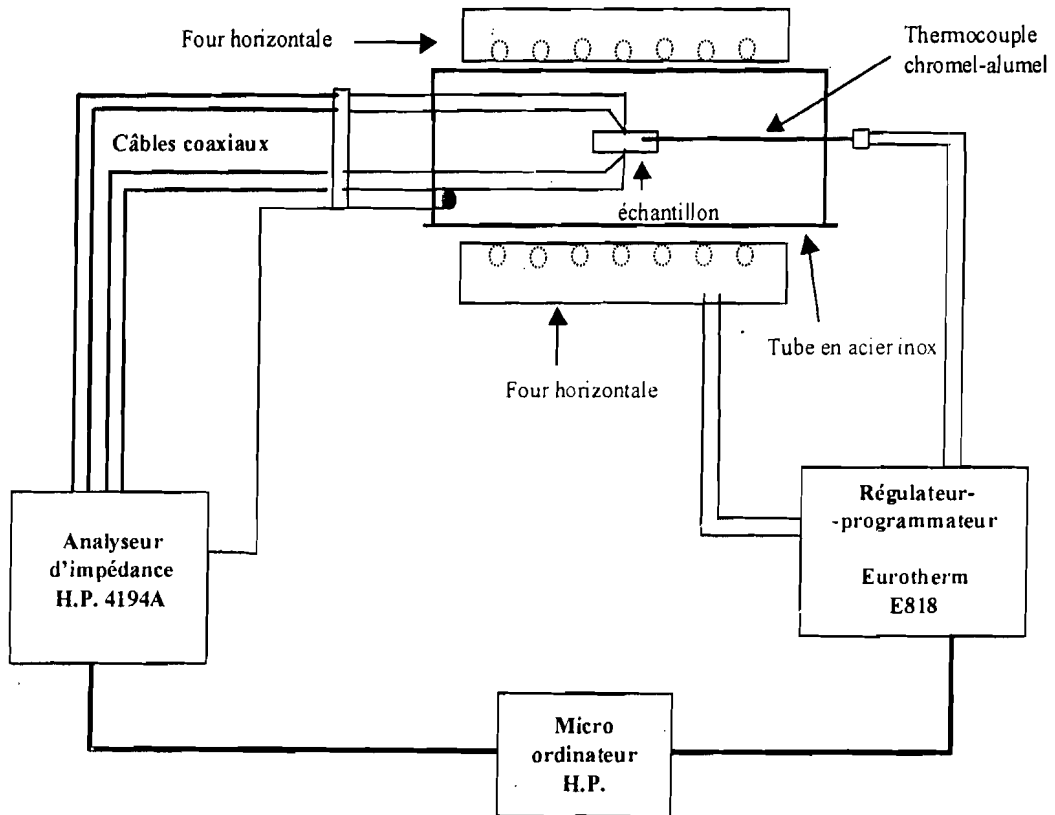


Fig.III.4. : Schéma du dispositif de mesures diélectriques

### III.1.3. Mesure des grandeurs électromécaniques

La piézoélectricité évoquée au chapitre I est l'une des propriétés de certains matériaux, de pouvoir se polariser électriquement (déplacement électrique  $D$  ou polarisation  $P$ ) lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (pression ou cisaillement) qui leur impose une déformation élastique; et de se déformer si on les soumet à un champ électrique externe. C'est donc un phénomène permettant de transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement. Un schéma récapitulatif de l'effet piézoélectrique est proposé à la figure.III.5.

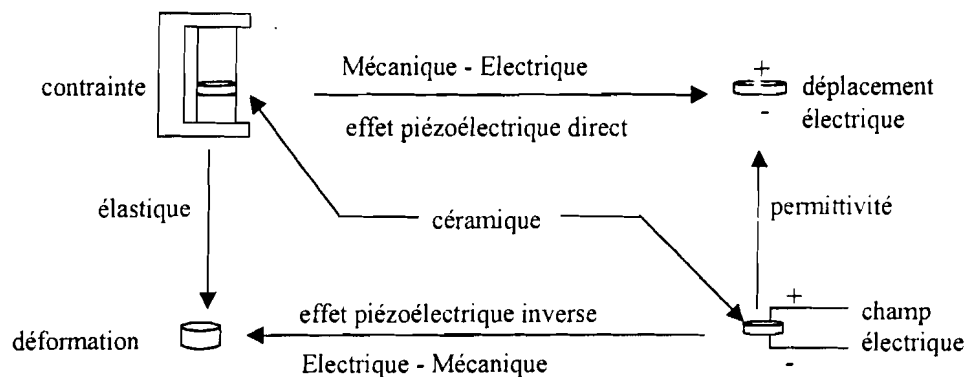


Fig.III.5. : Schéma récapitulatif de l'effet piézoélectrique

Les relations piézoélectriques entre les variables mécaniques (déformation  $S$ , contrainte  $T$ ) et électriques (déplacement électrique  $D$  ou polarisation  $P$ , champ électrique  $E$ ) sont exprimées par les tenseurs suivants :

$$D = \epsilon^T E + dT$$

$$S = s^E T + dE$$

Avec  $\epsilon$  : permittivité  
 $d$  : constante piézoélectrique  
 $s$  : constante élastique (complaisance)

La polarisation résultante d'une céramique piézoélectrique est nulle à l'échelle macroscopique en raison de l'orientation aléatoire des polarisations de chaque grain. Pour observer l'effet piézoélectrique, les polarisations des différents grains doivent être orientées dans une même direction afin de rendre le matériau anisotrope (structure non centrosymétrique). C'est l'opération de polarisation.

### III.1.3.1. Polarisation des céramiques

Les céramiques sous forme de disque, sont polies (deux faces parallèles) de manière à assurer une géométrie bien définie (disque mince de 1 mm environ d'épaisseur). Elles sont ensuite métallisées à l'aide d'une mince couche de laque d'argent (8501 Cerdec). L'ensemble est alors porté à la température de 650°C dans un four pendant une demi-heure environ afin d'éliminer les espèces organiques contenues dans la laque. La polarisation des céramiques est réalisée dans un bain d'huile silicone chauffé entre 80 et 200°C (figure III.6).

L'échantillon est placé entre deux électrodes de cuivre alimentées en haute tension continue (entre 0 et 10 kV). La température choisie pour pratiquer l'opération de polarisation doit être légèrement inférieure à celle de la transition ferro-paraélectrique pour chaque composition. On applique une tension continue comprise entre 2 et 7 kV pendant 5 minutes environ de manière à orienter les polarisations de chaque grain dans une direction aussi proche que possible de celle du champ électrique appliqué. Toutes les compositions des trois systèmes étudiés sont polarisées dans les mêmes conditions.

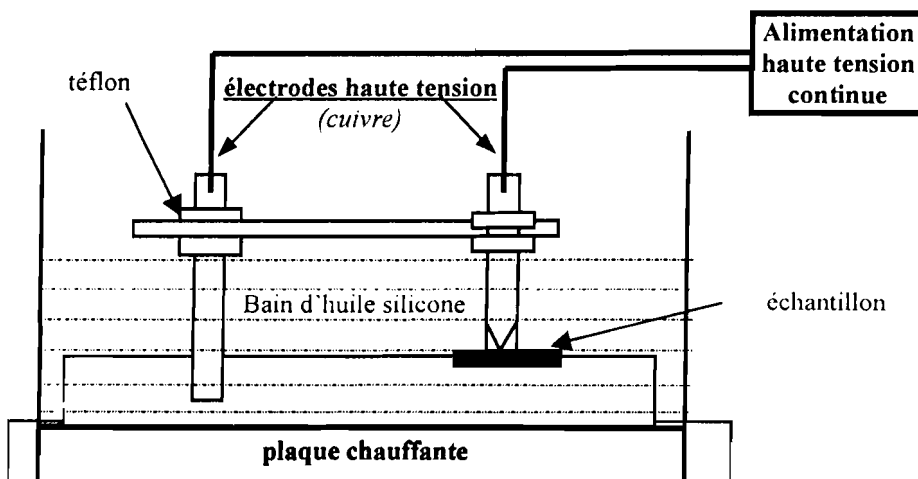


Fig.III.6. : Dispositif de polarisation des échantillons céramiques



### III.1.3.2. Mesure de l'effet piézoélectrique

#### III.1.3.2.a. Méthode de résonance-antirésonance

Afin de se rendre compte de la polarisation de l'échantillon, la céramique obtenue par l'opération précédente est placée entre les deux électrodes du dispositif de mesure. L'analyseur d'impédance HP4194 A permet à la fois l'excitation de la céramique en champ alternatif à fréquence variable et la mesure des valeurs de l'admittance et susceptance en fonction de la fréquence. Par application d'un champ électrique alternatif relativement faible (quelques volts/cm), la céramique ferro-piézoélectrique subit une déformation à la fréquence du champ appliqué. L'échantillon se déforme suivant un mode radial perpendiculaire au champ appliqué et un mode épaisseur parallèle au champ électrique.

Lorsque la fréquence du champ appliqué devient proche d'un mode de vibration propre de l'échantillon, les parties réelle et imaginaire de l'inverse de l'impédance complexe présentent une discontinuité qui se manifeste sur la courbe par un minimum d'impédance. L'échantillon entre alors en résonance, la fréquence correspondante est appelée fréquence de résonance série  $f_r$ . Pour des fréquences supérieures à  $f_r$ , l'impédance du circuit équivalent du matériau présente un maximum. La fréquence correspondante au maximum est dite fréquence d'antirésonance  $f_a$  (ou résonance parallèle). Ces deux phénomènes électriques (résonance  $f_r$  associée à la résonance parallèle  $f_a$ ) sont dits résonance électromécanique. La détermination de  $f_r$  et  $f_a$  permet de calculer les coefficients de couplage et les constantes électromécaniques de l'échantillon conformément aux normes I.R.E. [IRE-61]. Les figures III.7, III.8 et III.9 donnent les modes de vibration, le schéma équivalent de l'échantillon polarisé à la résonance et le diagramme d'impédance en fonction de la fréquence du champ appliqué.

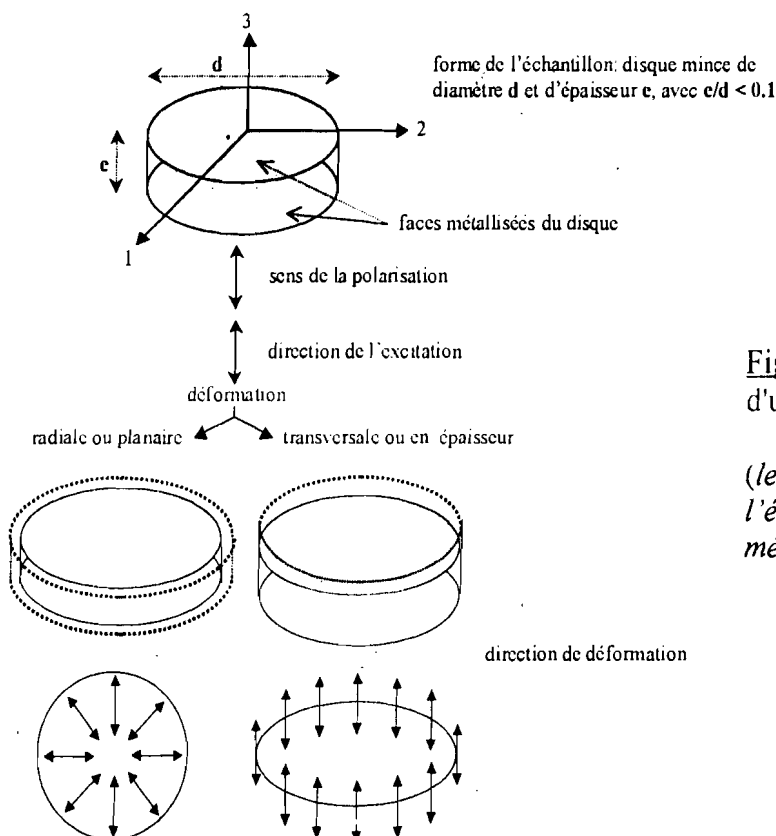


Fig. III.7. : Modes de vibration d'un disque mince polarisé

(les parties sombres de l'échantillon céramique sont métallisées).

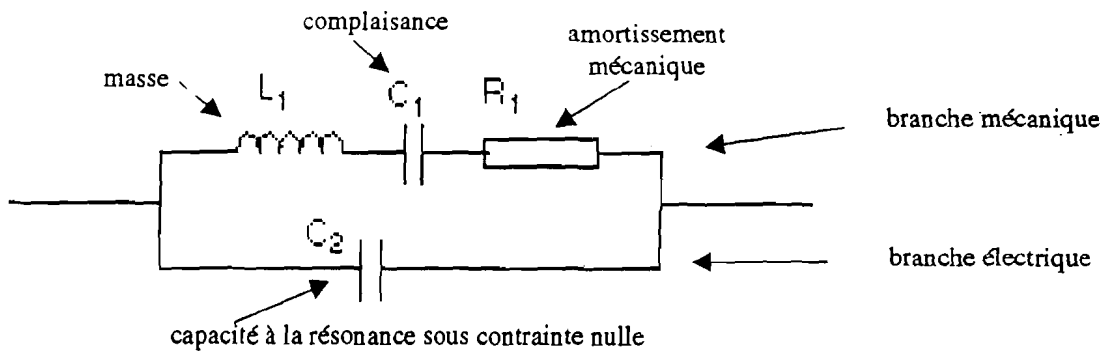
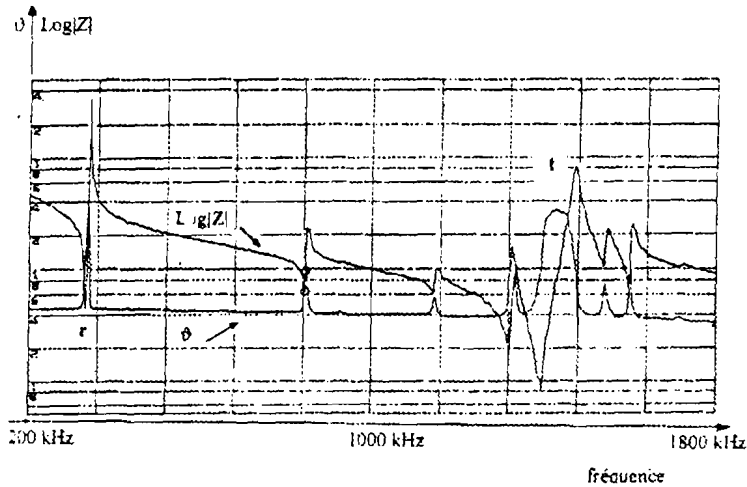


Fig.III.8. : Schéma équivalent d'une céramique polarisée



Module  $|Z|$  et phase  $\vartheta$  de l'impédance électrique en fonction de la fréquence.  
 r : mode fondamental radial ou planaire  
 t : mode transverse ou en épaisseur

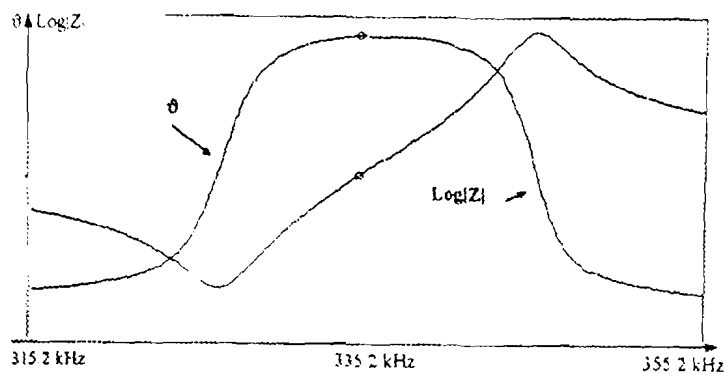


Diagramme type d'impédance au voisinage de la résonance d'un mode planaire

Fig.III.9. : Diagrammes d'impédance

Le coefficient de couplage  $k$  qui caractérise le rendement énergétique du matériau est déterminé à partir des valeurs des fréquences de résonance et d'antirésonance mesurées. Il est défini par:

$$k^2 = \frac{\text{énergie mécanique convertie en énergie électrique}}{\text{énergie mécanique appliquée}}$$

$$k^2 = \frac{\text{énergie électrique convertie en énergie mécanique}}{\text{énergie électrique appliquée}}$$

On distingue alors deux coefficients de couplage:

- le coefficient de couplage électromécanique du mode radial (ou planaire)  $k_p$ , calculé selon la relation

$$k_p^2 = 2.51 \frac{f_a - f_r}{f_r} - \left( \frac{f_a - f_r}{f_r} \right)^2$$

- le coefficient de couplage électromécanique du mode épaisseur  $k_t$ , calculé selon la relation

$$k_t^2 = \frac{\pi f_a}{2 f_r} \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right)$$

où  $f_r$  et  $f_a$  sont les fréquences de résonance et d'antirésonance respectivement.

### III.1.3.2.b. Mesure de $d_{33}$

La méthode utilise le piézomètre de Berlincourt [Ber-64]. La mesure consiste à appliquer, au moyen d'un système magnétique, une force mécanique  $F$  de 10 N environ sur une céramique polarisée puis recueillir la tension  $V$  aux bornes d'une capacité  $C$  beaucoup plus élevée que celle de la céramique. La constante de charge piézoélectrique  $d_{33}$  est calculée à partir de la charge débitée  $Q$  et de la force appliquée  $F$  selon la relation:

$$d_{33} = \frac{D_{33}}{T_{33}} = \frac{Q}{F} = \frac{C V}{F}$$

avec  $D_{33}$  : déplacement électrique en absence du champ électrique

$T_{33}$  : contrainte mécanique à champ nul

$Q$  : variation de charge électrique

### III.2. Résultats expérimentaux

Après avoir donné les résultats des mesures de permittivité des compositions extrêmes NBT, BT, ST, les résultats concernant les solutions solides seront exposés par système. Pour des raisons essentiellement liées à un manque de temps, les caractéristiques électromécaniques des céramiques du système NBT-CT n'ont pu être déterminées.

La figure III.10 donne l'évolution thermique de la permittivité de BT. Les mesures ont été réalisées à l'aide de deux appareillages différents de manière à balayer un assez large domaine de température en particulier en-dessous de la température ambiante et également de certifier nos mesures par rapport aux résultats bien connus de  $\text{BaTiO}_3$  (transitions de phases rhomboédrique/orthorhombique et orthorhombique/quadratique vers  $-100$  et  $10$  °C respectivement).

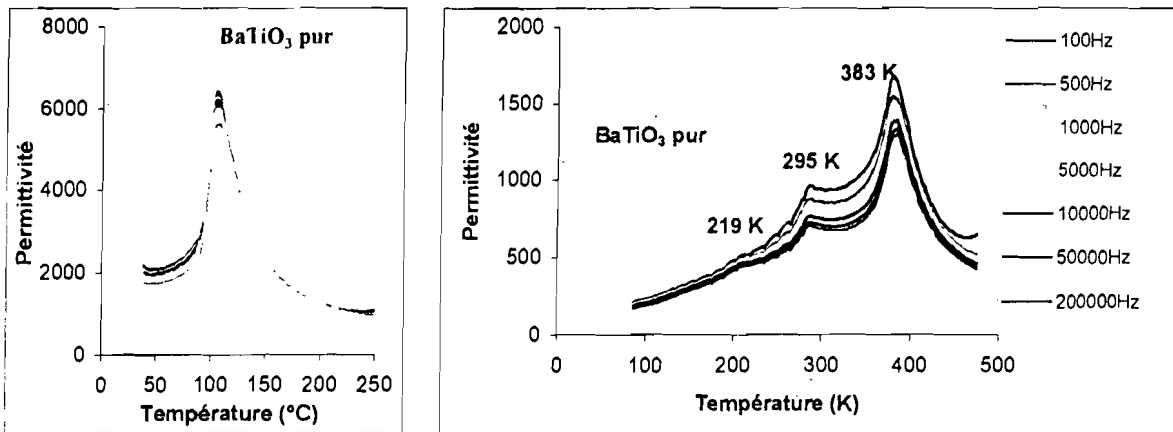


Fig.III.10. : Permittivité de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de la température

L'évolution thermique de la permittivité de NBT à diverses fréquences représentée à la figure III.11 est en bon accord avec les résultats déjà publiés [Sin-95, Suc-98, Rol-02]. Les courbes obtenues révèlent deux anomalies diélectriques à la température 214 et 328 °C. La température due au phénomène observé vers 214 °C dépend légèrement de la fréquence, tandis que celle du second est pratiquement indépendante de la fréquence de mesure. Ces anomalies ont déjà été observées par différents auteurs [Jon-01]. La première correspondrait à la transition structurale rhomboédrique/quadratique. La raison de l'existence du second maximum n'est toujours pas clairement élucidée. Elle pourrait être corrélée avec la coexistence sur un intervalle plus ou moins grand de température des deux phases rhomboédrique et quadratique. Enfin la figure III.12 représente la permittivité de ST qui ne présente aucune anomalie jusqu'à la température de l'azote liquide.

Au sein de ces trois systèmes, les mesures diélectriques ont été réalisées sur un grand nombre d'échantillons de diverses compositions. La plupart du temps, les compositions variaient par pas de  $x = 0.1$ , sauf au voisinage des compositions morphotropiques où le pas était plus resserré. Afin de ne pas alourdir le manuscrit par une accumulation de courbes, nous

ne présenterons ici que celles relatives à des compositions choisies comme étant les plus significatives du système envisagé.

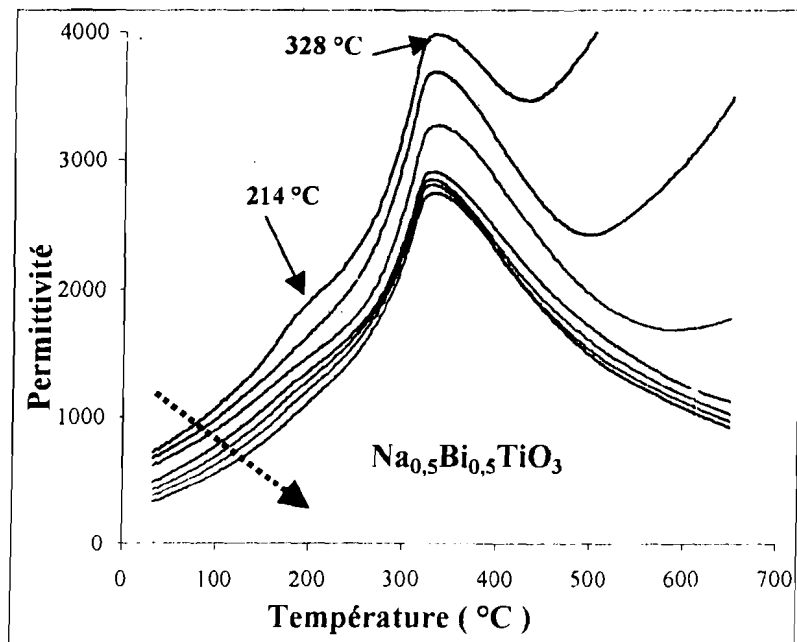


Fig.III.11. : Variation thermique de la permittivité de NBT (la flèche en pointillés indique les fréquences croissantes)

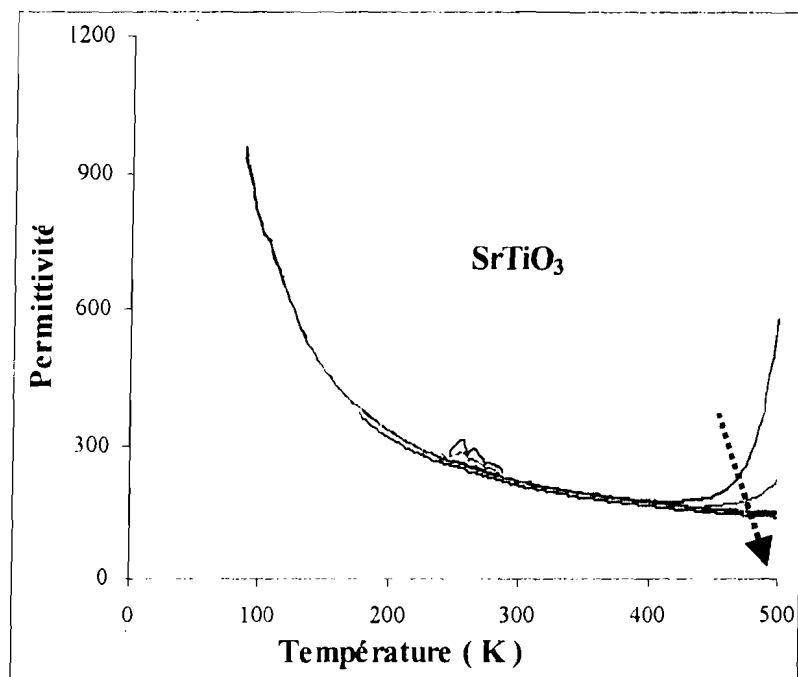


Fig. III. 12. : Variation thermique de la permittivité de ST (la flèche en pointillés indique les fréquences croissantes)

### III.2.1. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x} (\text{BaTiO}_3)_x$

#### III.2.1.1. Permittivité à la température ambiante

A la température ambiante, les permittivités dépendent de la composition à l'exception du domaine  $0,3 \leq x \leq 0,8$  où elles varient assez peu. Les valeurs obtenues pour les deux fréquences extrêmes de mesure (100 Hz et 1 MHz) sont regroupées au tableau III.1.

Toutes les compositions présentent pratiquement la même évolution de  $\epsilon$  en fonction de la fréquence : la constante diélectrique diminue lorsque la fréquence du champ appliqué augmente. Les solutions solides à 10 et 15 % de BT estimées comme étant les limites de la zone morphotropique présentent les plus fortes valeurs de la permittivité. Au delà de 80% de BT, la permittivité devient de plus en plus élevée pour atteindre son maximum pour  $\text{BaTiO}_3$ . Les variations de la permittivité diélectrique en fonction des diverses compositions pour cinq fréquences sont reportées à la figure III.13.

(%molaire)		$\epsilon$	$\epsilon$	(%molaire)		$\epsilon$	$\epsilon$
NBT	BT	0.1 kHz	1 MHz	NBT	BT	0.1 kHz	1 MHz
100	0	712	317	50	50	526	353
94.5	05,5	1029	116	40	60	521	366
94	06	1059	114	30	70	511	318
<b>90</b>	<b>10</b>	<b>1597</b>	<b>850</b>	20	80	503	317
<b>85</b>	<b>15</b>	<b>1503</b>	<b>93</b>	10	90	1384	663
80	20	666	333	0	100	2188	1655
70	30	558	412				

Tableau. III.1 : Constantes diélectriques des compositions du système NBT– BT à température ambiante

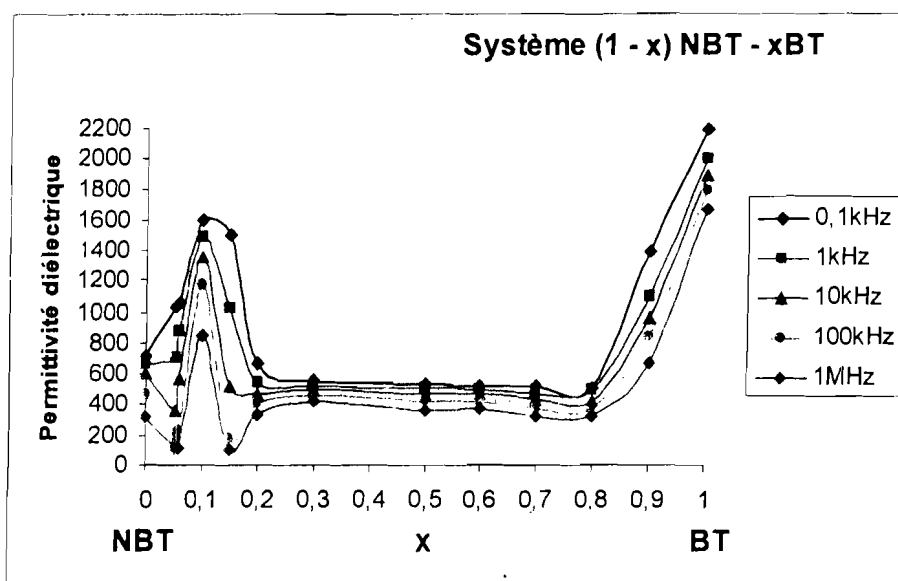


Fig.III.13. Evolution de la constante diélectrique des compositions du système NBT–BT à température ambiante à diverses fréquence

### III.2.1.2. Caractéristiques diélectriques à température variable

Les mesures diélectriques ont été réalisées entre la température ambiante et 600°C environ. Les courbes de permittivité relative  $\epsilon$  de toutes les compositions étudiées passent par un maximum qui traduit en fait la transition de phase ferroélectrique (antiferroélectrique ?)-paraélectrique (ou inversement). A ce maximum est associé un minimum plus ou moins prononcé des pertes diélectriques.

Dans le domaine de symétrie rhomboédrique à la température ambiante ( $x \leq 0,15$ ) le comportement diélectrique des solutions solides est, comme on pouvait s'y attendre, très voisin de celui de NBT pur. A titre d'exemple, les résultats concernant la composition NBT90-BT10 sont représentés à la figure III.14. Un examen attentif de cette figure montre que les températures des deux anomalies déjà observées pour NBT sont toutes deux déplacées vers les basses températures sans évolution sensible de leur écart.

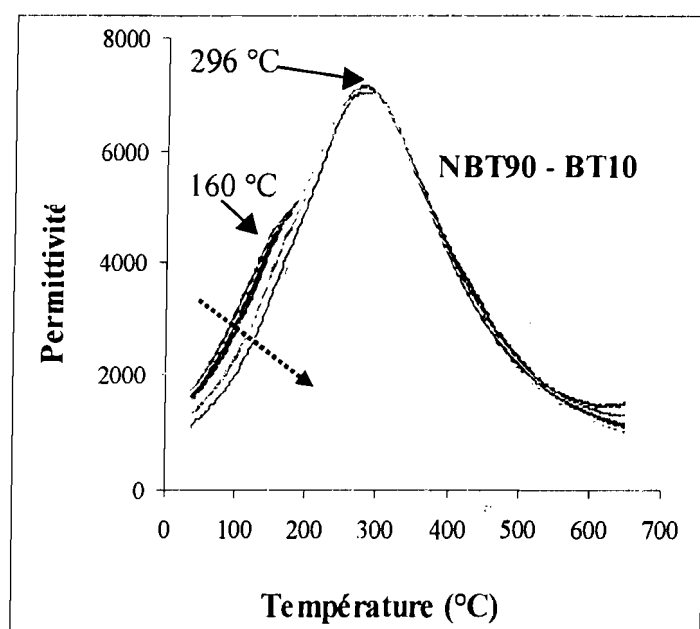


Fig. III. 14.

Variation thermique de la permittivité de la solution solide NBT90-BT10 (la flèche en pointillés indique les fréquences croissantes)

Au contraire, dans le domaine de composition où les phases sont de symétrie quadratique à la température ambiante, les évolutions thermiques de la permittivité sont fortement modifiées avec la teneur en baryum. Ce phénomène est illustré aux figures III.15 et III.16. L'augmentation du taux de baryum influence non seulement la température à laquelle a lieu la transition quadratique-cubique – qui décroît de manière monotone – mais également la forme des courbes de permittivité.

A l'exception de  $\text{BaTiO}_3$  et de NBT90 - BT10, toutes les courbes montrent une forte dispersion en fonction de la fréquence. La valeur de la permittivité au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit est déplacée vers les hautes températures. Ce comportement est du même type que celui observé pour les matériaux « relaxeurs » tels PMN, PST,...

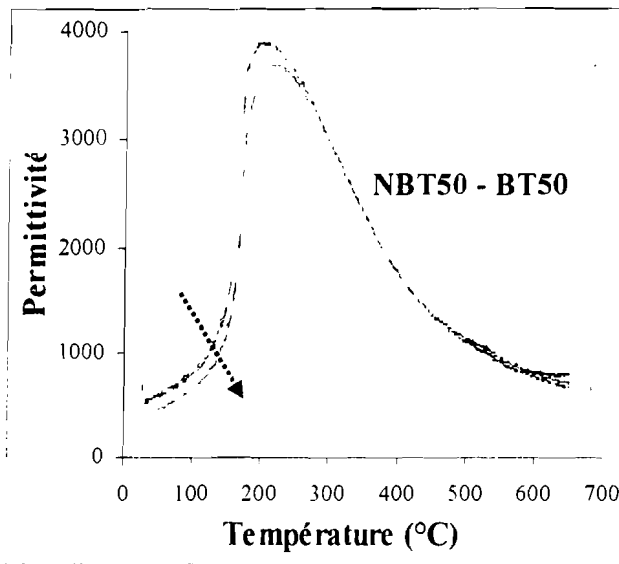
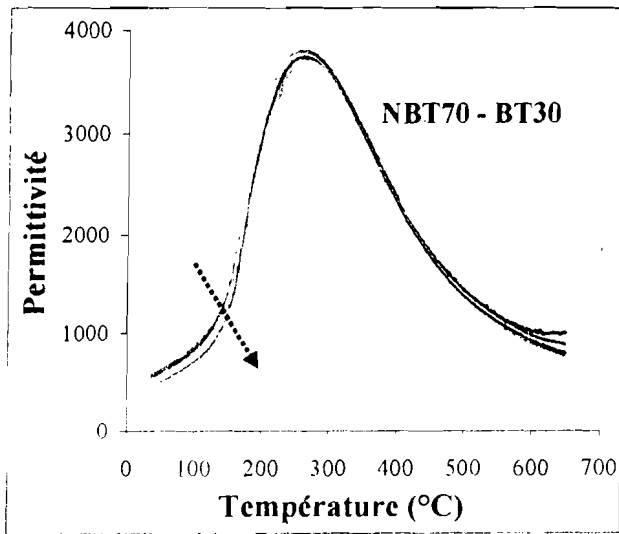
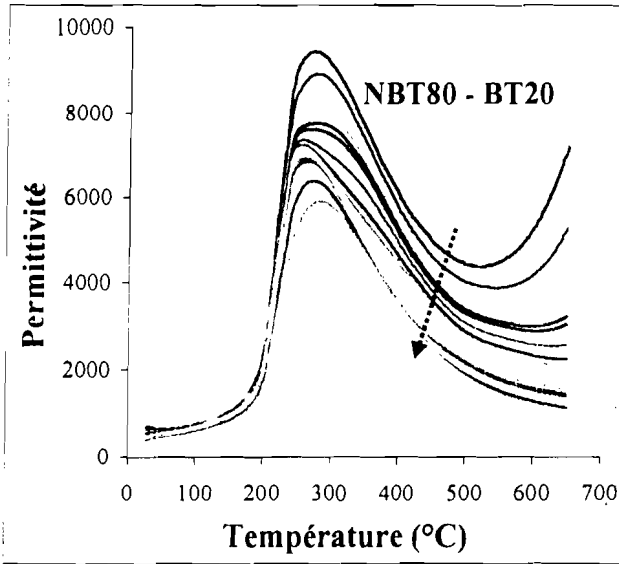


Fig. III.15.

Variation thermique de la permittivité des solutions solides NBT80-BT20, NBT70-BT30 et NBT50-BT50 (les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)



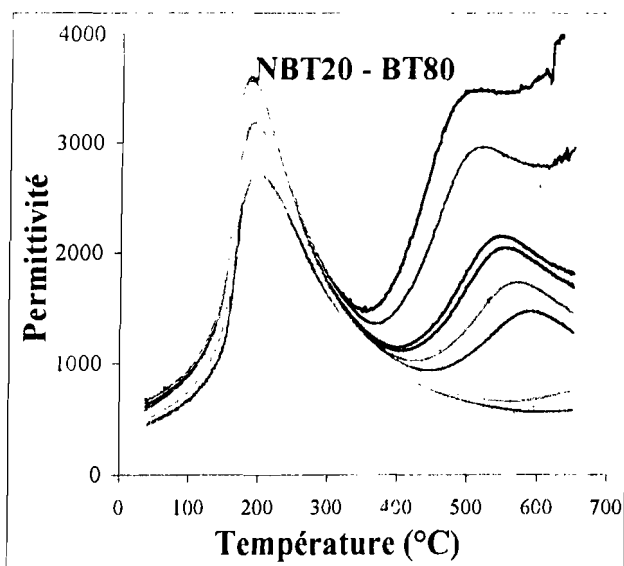
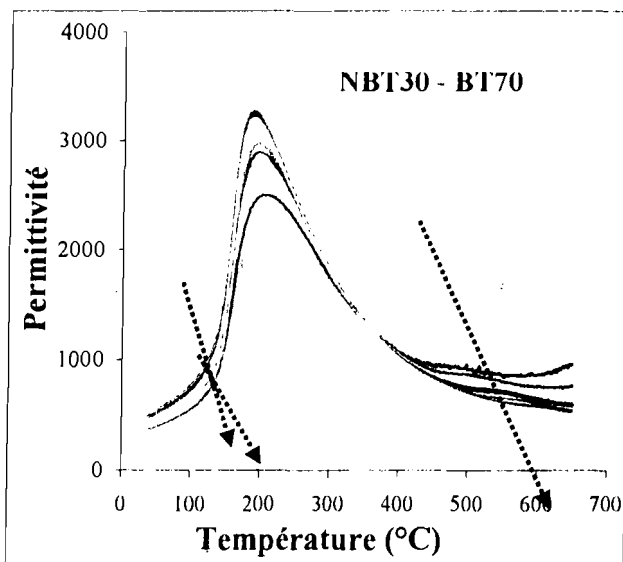
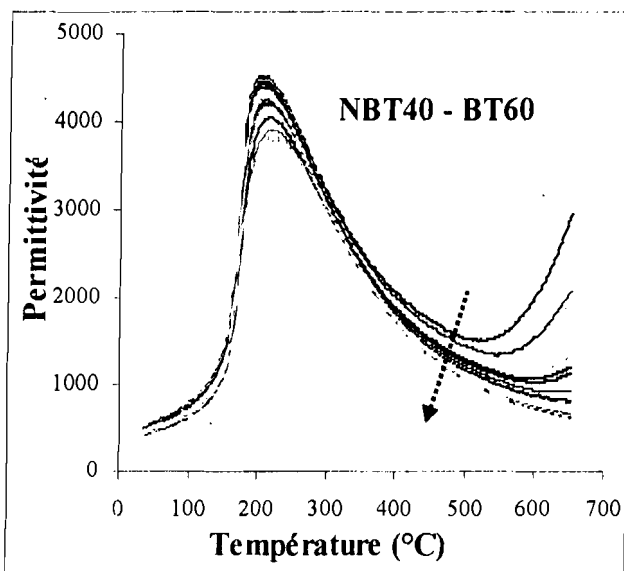


Fig. III. 16

Variation thermique de la permittivité des solutions solides NBT40-BT60, NBT30-BT70 et NBT20-BT80

(les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)

Les maxima secondaires observés à haute température sont certainement dus à des effets de conductivité, cf. chapitre IV

### III.2.1.3. Caractéristiques électromécaniques

Les caractéristiques électromécaniques des céramiques étudiées sont mesurées à température ambiante après polarisation. Les valeurs de  $d_{33}$ ,  $k_p$  et  $k_t$  de chaque composition sont calculées selon les relations mentionnées au paragraphe III.1.3.2. Les figures III.17, III.18 et III.19 donnent la variation de  $d_{33}$ ,  $k_p$  et  $k_t$  de quelques compositions étudiées en fonction du taux de BT.

On observe une chute brutale de  $k_p$  et  $d_{33}$  jusqu'à atteindre 16 % et 16 pC/N respectivement pour la composition à 6 % de BT. Ensuite  $k_p$  et  $d_{33}$  augmentent rapidement et passent par un maximum pour la solution solide à 15 % de BT du domaine biphasé avant de décroître jusqu'au taux de 20 % de BT. Au-delà, la tendance s'inverse et ces grandeurs croissent progressivement pour des concentrations supérieures. Un comportement semblable a été obtenu pour la permittivité diélectrique mesurée à température ambiante (figures III.13).

Toutefois, BT pur et les compositions majoritaires en BT (50 et 60 % de BT) se comportent plus ou moins différemment puisque  $d_{33}$  et  $k_p$  évoluent légèrement, tandis que  $\epsilon$  reste quasiment constante. Par contre,  $k_t$  diminue brusquement dès les faibles quantités de BT et passe par un minimum au voisinage du MPB (figure III.20).

( % molaire)		Taux de densification	$T_m$ (100Hz)	$d_{33}$ (up)	$d_{33}$ (down)	$k_p$	$k_t$
NBT	BT	$\rho_{exp}/\rho_{theo}$ (%)	( °C )	(pC/N)	( pC/N )	( % )	( % )
100	0	95.2	328	-31	29	13	42
94.5	5.5	99	312	-21	18	16	39
94	6	99.3	304	-16	14	16	38
90	10	99.5	296	-43	42	20	33
85	15	96.3	293	-66	66	22	31
80	20	97.0	291	-34	34	17	36
50	50	94.0	213	-40	38	15	38
40	60	95.3	206	-41	40	16	37
0	100	96.4	114	-62	66	12	40

Tableau III.2. : Grandeurs piézoélectriques de quelques compositions du système NBT-BT

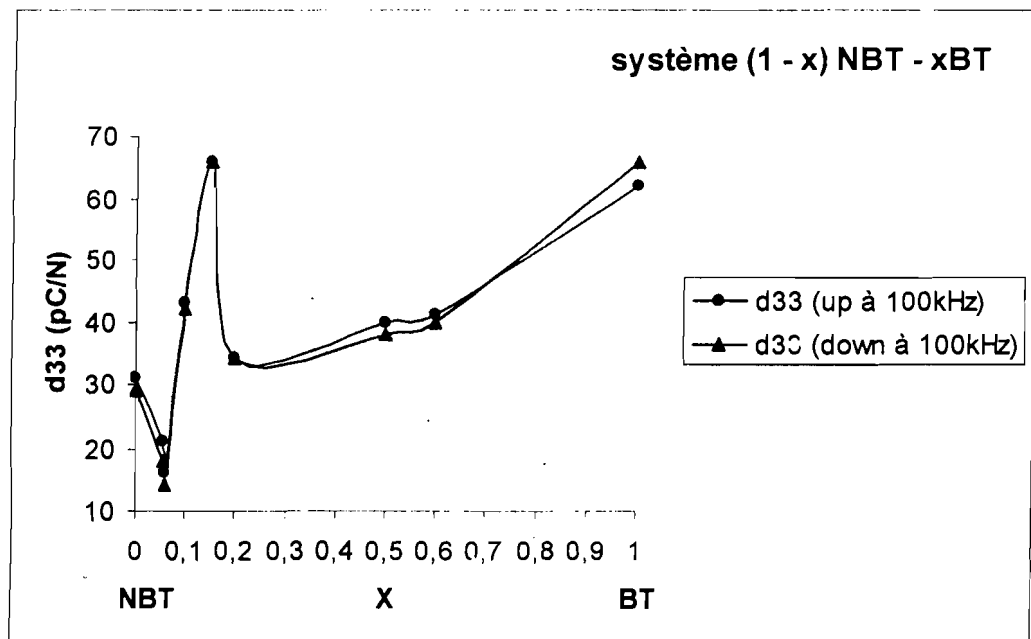


Fig.III.17. : Evolution de  $d_{33}$  pour quelques compositions du système (1 - x) NBT - xBT en fonction du taux de BT

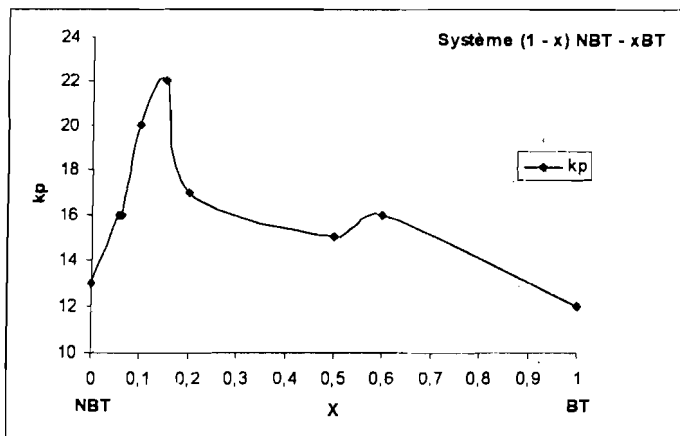


Fig.III.18. : Evolution de  $k_p$  pour quelques céramiques du système (1 - x) NBT - x BT en fonction de la composition

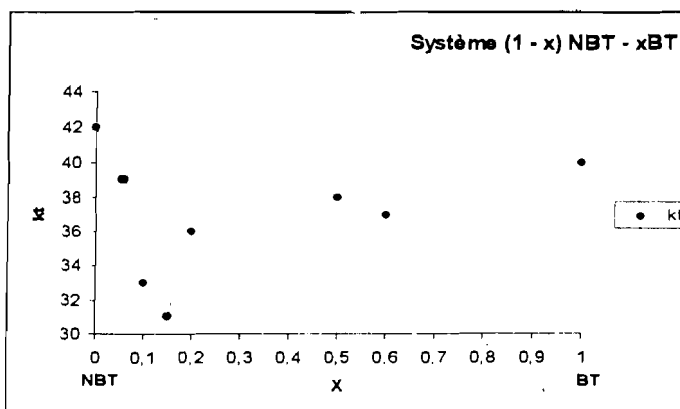


Fig.III.19. : Variation de  $k_t$  pour quelques céramiques du système (1 - x) NBT - xBT en fonction de la composition

III.2.2. Système  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x} (\text{SrTiO}_3)_x$

III.2.2.1. Caractéristiques diélectriques à température ambiante

Les mesures effectuées à température ambiante montrent dans un premier temps une augmentation de la permittivité diélectrique. Celle-ci s'accélère rapidement à partir de 20 % ST et atteint un maximum vers les solutions solides 25 et 26 % de ST. Au-delà de 26 % de ST, la tendance s'inverse et tout se passe comme si l'enrichissement du milieu en ST faisait diminuer la constante diélectrique par effet de dilution.

La variation de  $\epsilon$  aux fréquences choisies se présente sous forme d'une courbe dissymétrique passant par un maximum plus large. On constate une augmentation sensible de la constante diélectrique  $\epsilon$  pour des compositions proches de la zone biphasée lorsque la fréquence du champ électrique diminue. Les résultats obtenus sont donnés au tableau III.3 (100 Hz et 1 MHz) et à la figure III.20.

(%molaire)		$\epsilon$	$\epsilon$	(%molaire)		$\epsilon$	$\epsilon$
NBT	ST	0.1 kHz	1 MHz	NBT	ST	0.1 kHz	1 MHz
100	0	711	317	60	40	1529	404
90	10	988	202	50	50	1220	382
80	20	1228	390	40	60	1155	339
<b>75</b>	<b>25</b>	<b>2110</b>	<b>473</b>	20	80	1060	322
<b>74</b>	<b>26</b>	<b>2053</b>	<b>498</b>	10	90	952	325
70	30	1838	431	05	95	842	322

Tableau III.3. : Constantes diélectriques obtenues par les mesures diélectriques à température ambiante des compositions étudiées.

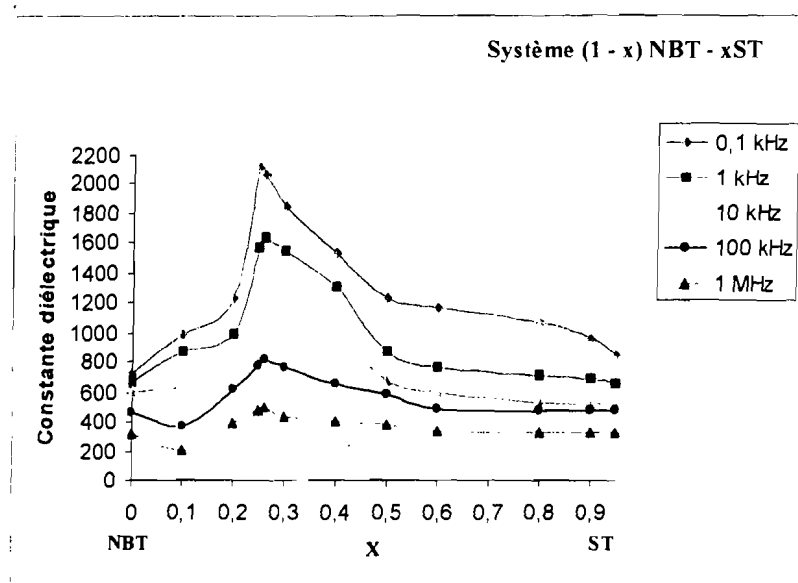


Fig.III.20. : Evolution de la permittivité à température ambiante des compositions du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{ST}$

### III.2.2.2. Permittivité diélectrique à température variable

Les solutions solides du système NBT-ST ont à la température ambiante une symétrie rhomboédrique pour des compositions comportant moins de 25% ST alors qu'elles adoptent la symétrie cubique pour celles comportant plus de 27% ST. Le titanate de strontium reste cubique dans le domaine de température accessible à nos mesures et est susceptible d'agir comme un diluant paraélectrique pour les compositions riches en SrTiO<sub>3</sub>. Du côté riche en NBT, il est susceptible de modifier sensiblement le comportement de la permittivité, en particulier dans le domaine de température compris entre la température ambiante et 320°C.

Au fur et à mesure que le taux de strontium augmente, les évolutions de la permittivité des solutions solides présentent quelques particularités :

- pour les compositions de symétrie rhomboédrique, les deux températures caractéristiques de NBT -  $T_{\max}$  et T1 (épaulement) – sont déplacées vers les basses températures, la différence  $T_m - T1$  décroît, et la dispersion en fréquence de la permittivité autour de la température  $T_m$  subsiste (Fig. III.21)
- pour les compositions de symétrie cubique,  $T_m$  et T1 sont désormais confondues et la température de cet unique maximum décroît fortement avec l'augmentation du taux en strontium (Fig. III.22)
- dans tout le domaine de composition, et de manière d'autant plus sensible que les compositions se déplacent vers SrTiO<sub>3</sub>, la dispersion en fréquence s'accompagne d'un déplacement des maxima vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente, ici encore de façon analogue aux matériaux « relaxeurs ».
- dès que les compositions comportent plus de 50% ST, ces maxima sont déplacés vers les températures inférieures à la température ambiante (Fig. III.23). Leurs déterminations pour les compositions très riches en ST (> 90%ST), n'ont pu être effectuées par manque d'appareillage fonctionnant à l'hélium liquide.

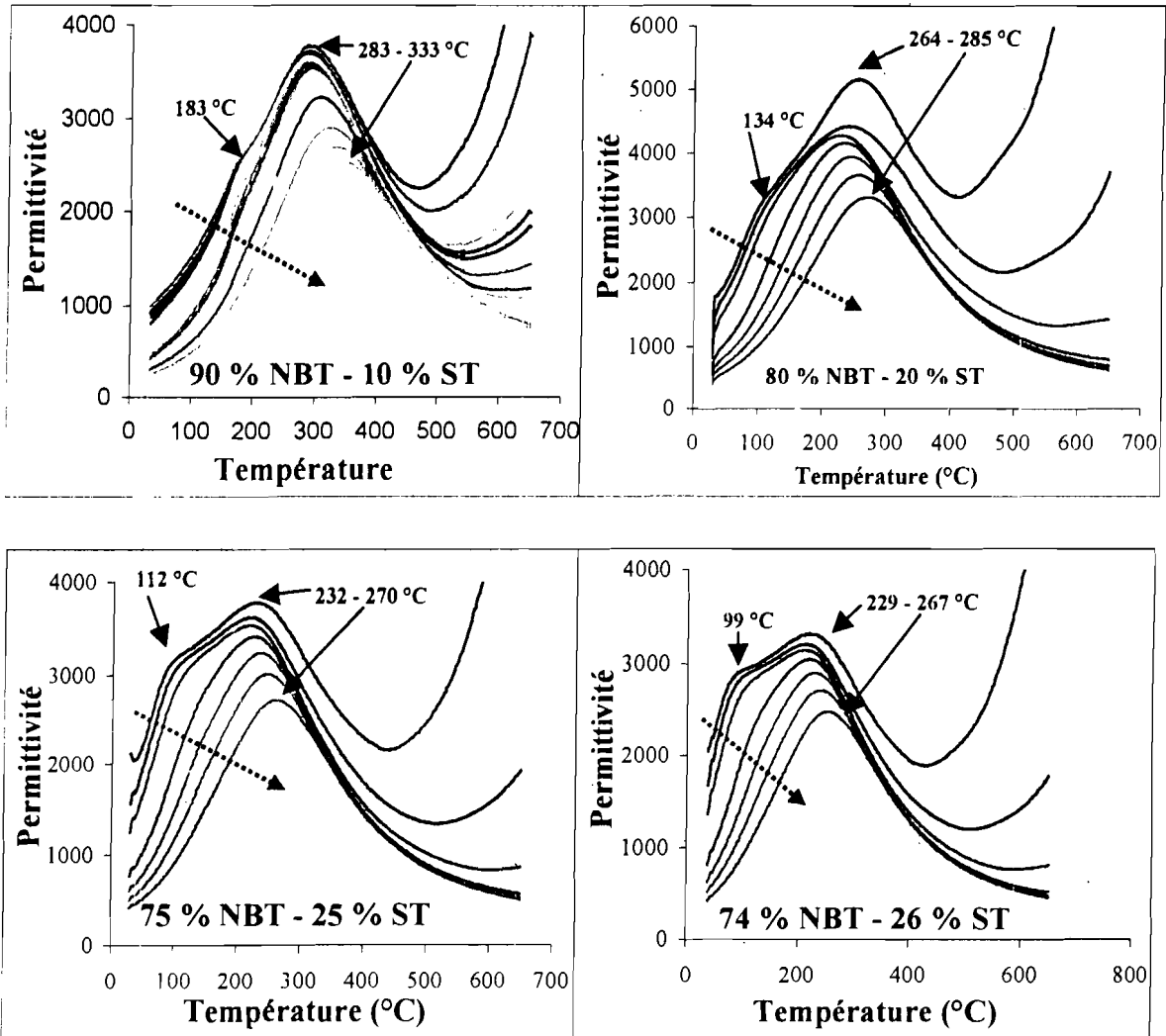
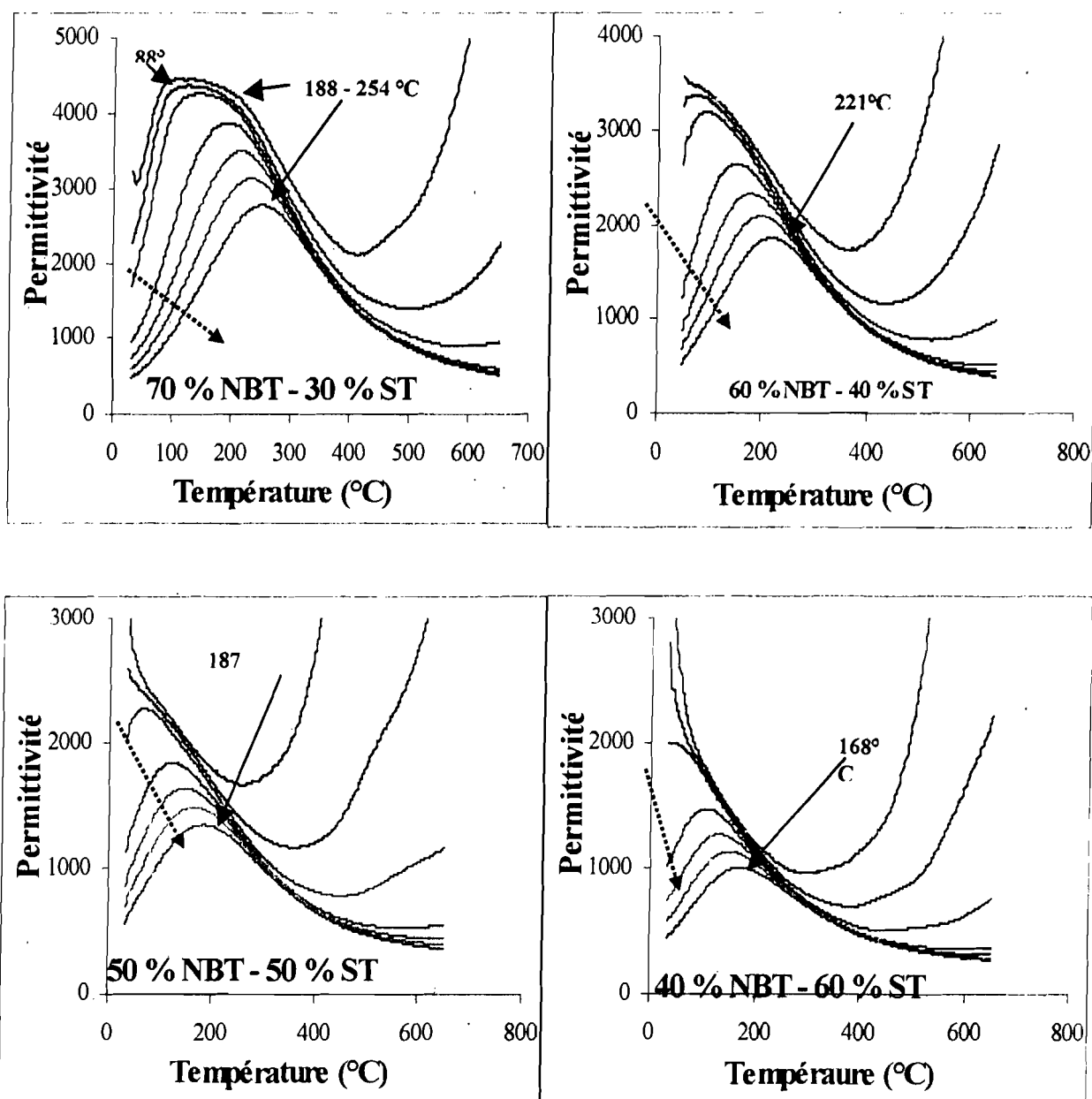
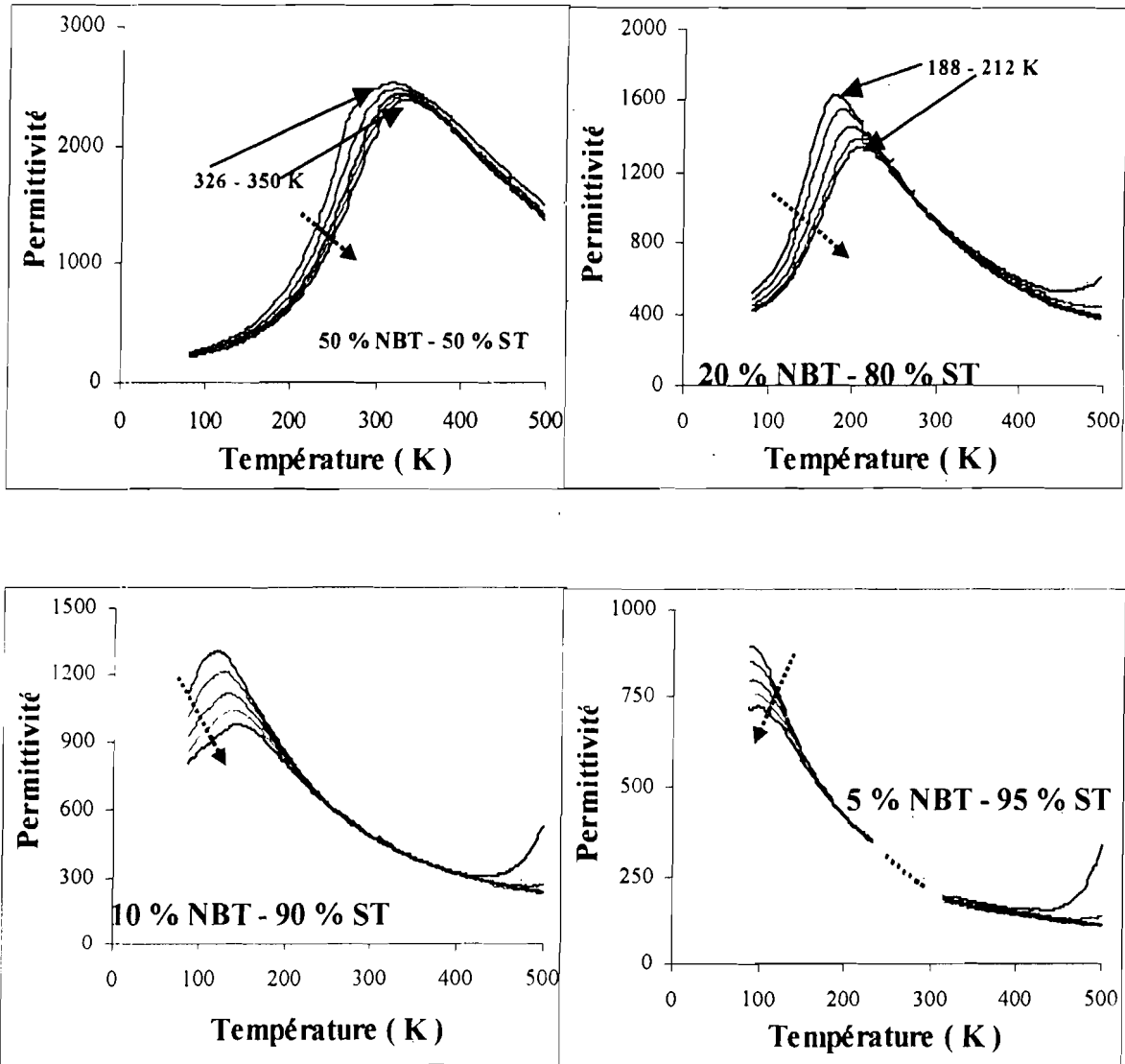


Fig.III.21. Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-ST rhomboédriques (les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes).



**Fig.III.22.** Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-ST cubiques  
(les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)



**Fig.III.23.** Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-ST cubiques (cellule basse température)  
 (les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)



### III.2.2.3. Caractéristiques électromécaniques

Les mesures de permittivité en fonction de la température ont clairement montré que les céramiques comportant plus de 30% ST étaient paraélectriques à la température ambiante. Elles ne pouvaient donc pas être polarisées dans nos conditions expérimentales et en conséquence ne présentent pas de caractéristiques piézoélectriques à la température ambiante. Aussi, nous ne présenterons que les résultats expérimentaux correspondant à des compositions riches en NBT, correspondant à la symétrie rhomboédrique.

( % molaire)		Taux de densification $\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{théo}}$ (%)	$T_m$ (100 Hz) (°C)	$d_{33}$ (up) (pC/N)	$d_{33}$ (down) (pC/N)	$k_p$ (%)	$k_t$ (%)
NBT	ST						
100	0	95.2	328	-31	29	13	42
90	10	96.3	295	-62	61	18	34
80	20	98.3	264	-9	7	15	40
75	25	95.2	232	-13	11	17	35

Tableau III.4. : Grandeurs piézoélectriques de quelques céramiques du système NBT-ST

Comme pour les solutions solides NBT-BT, la substitution par le strontium entraîne un accroissement de la constante piézoélectrique  $d_{33}$  jusqu'à 10% ST, puis une forte diminution au-delà (Tableau III.4 et Fig. III.24). Quant aux coefficients de couplage électromécanique ils restent chacun du même ordre de grandeur, la fluctuation observée pouvant être liée à la fois à l'opération de polarisation et à la détermination des fréquences de résonance et d'antirésonance (Fig. III.25 et III.26)

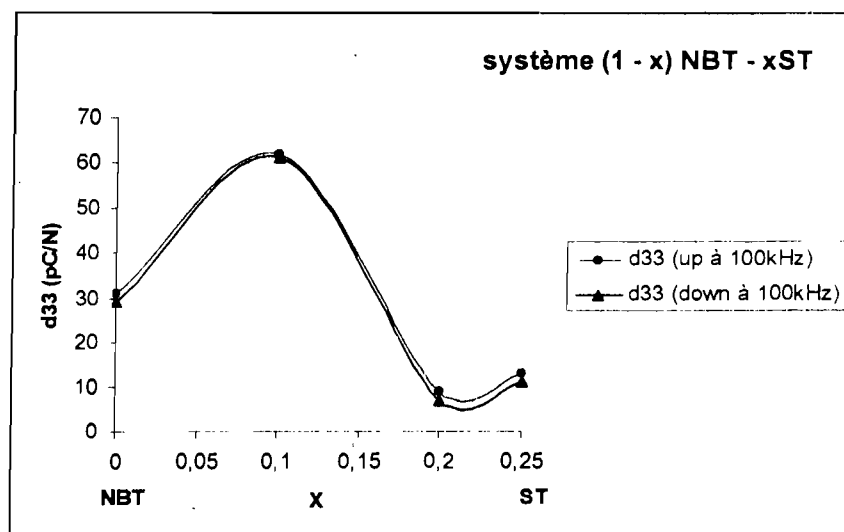


Fig.III.24. : Variation de  $d_{33}$  de quelques céramiques du système  $(1 - x)$  NBT -  $x$ ST en fonction de la composition

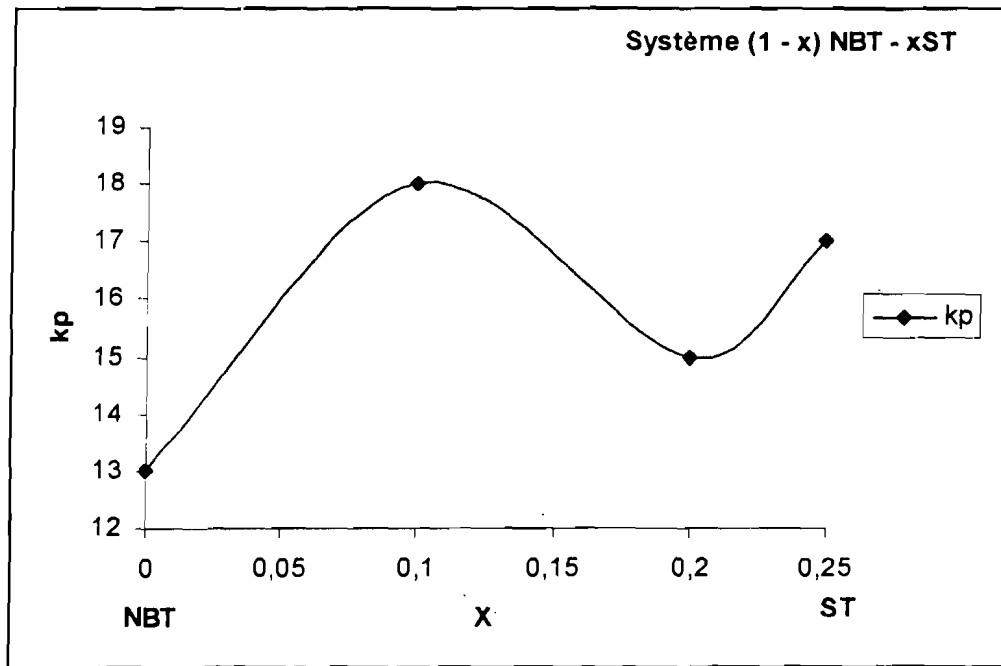


Fig.III.25. : Evolution de  $k_p$  de quelques compositions du système (1 - x) NBT - xST en fonction de la composition.

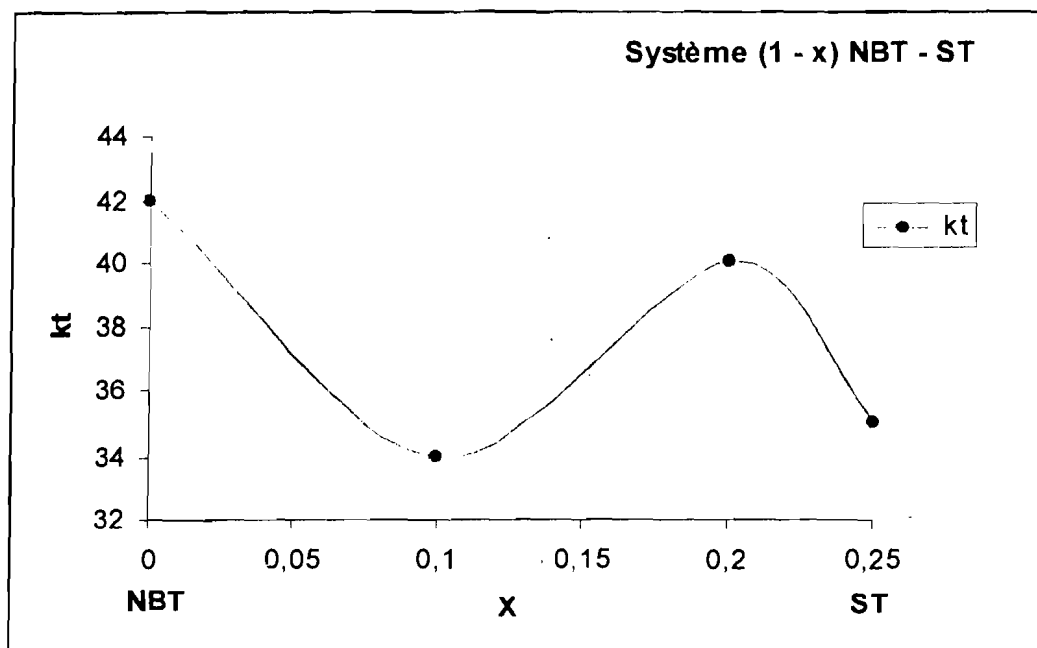


Fig.III.26. : Evolution de  $k_t$  de quelques compositions du système (1 - x) NBT - xST en fonction du taux de ST

### III.2.3. Système $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3)_{1-x} (\text{CaTiO}_3)_x$

#### III.2.3.1. Permittivité diélectrique à la température ambiante

La figure III.27 donne les courbes de variation de permittivité diélectrique  $\epsilon$  mesurée à la température ambiante sur les compositions étudiées. Toutes les courbes présentent la même allure à la fréquence du champ électrique choisie. Comme nous l'avons souligné pour les systèmes précédemment étudiés, l'analyse montre une forte dépendance de la constante diélectrique avec la concentration en CT. Elle augmente au fur et à mesure que la fréquence du champ électrique décroît. Les valeurs maximales de la constante diélectrique sont observées pour les compositions 20 et 30 % de CT situées aux frontières du domaine biphasé mis en évidence au chapitre précédent. Les valeurs obtenues à 100 Hz et 1 MHz sont regroupées dans le tableau III.5

(%molaire)		$\epsilon$ 0.1 kHz	$\epsilon$ 1 MHz	(%molaire)		$\epsilon$ 0.1 kHz	$\epsilon$ 1 MHz
NBT	CT			NBT	CT		
100	0	711	317	40	60	473	270
90	10	1640	327	30	70	210	223
<b>80</b>	<b>20</b>	<b>2037</b>	<b>621</b>	20	80	149	132
<b>70</b>	<b>30</b>	<b>1988</b>	<b>445</b>	10	90	143	154
60	40	1178	263	0	100	150	141
50	50	1021	252				

Tableau III.5. : Permittivité à température ambiante des solutions solides du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{CT}$

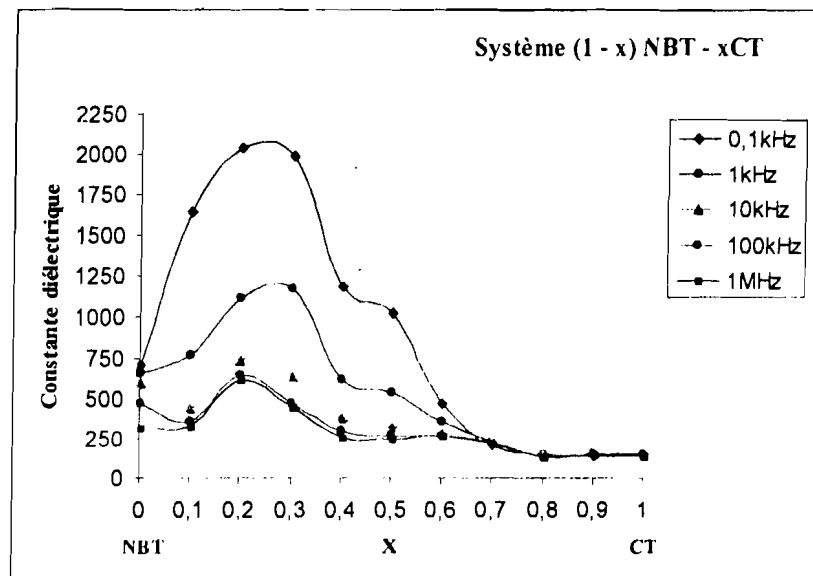


Fig.III.27. : Evolution de la constante diélectrique mesurée à température ambiante en fonction du taux de CT

### III.2.3.2. Caractéristiques diélectriques à température variable

La variation de permittivité  $\epsilon$  des céramiques présente un maximum assez large accompagné d'une dépendance à la fois avec la température et la fréquence du champ électrique semblable à celle pour les compositions des systèmes NBT-BT et NBT-ST précédemment étudiés.

Le maximum des courbes de  $\epsilon$  migre rapidement vers les plus basses températures au-dessous de la température ambiante quand la teneur en CT augmente. Les mesures réalisées à basse température permettent de suivre l'évolution de permittivité diélectrique pour quelques compositions. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.28. On constate que le phénomène de relaxation mentionné ci-dessus persiste jusqu'à 40 % de CT. Au-delà, le maximum est totalement décalé vers les températures inférieures à celle de l'azote liquide et le dispositif utilisé ne peut travailler que dans une gamme de température comprise entre 90 et 600 K.

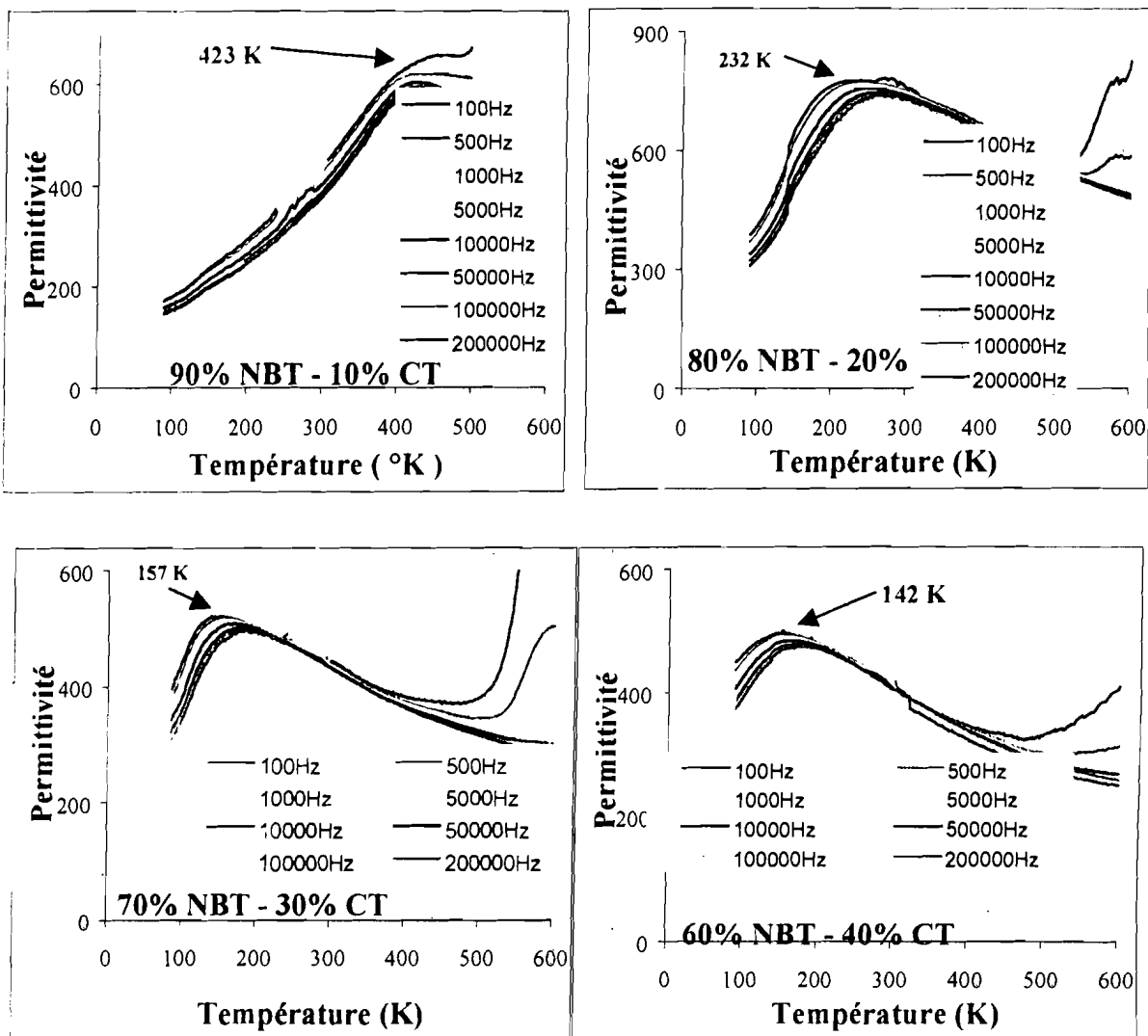


Fig. III. 28. Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-CT (cellule basse température)

**BIBLIOGRAPHIE**

[Ber-64]: D. Berlincourt, J. Acoust. Soc. Am. 36, 515-20, (1964).

[IRE-61]: I.R.E. standards on piezoelectric crystals: measurements of piezoelectrics ceramics, in proceedings, IRE, vol. 49, p. 1161-1170, (1961).

[Sin-95]: I.G. Siny, C.S. Tu and V.H. Schmidt, "Cristal acoustic behavior of the relaxor ferroelectric NBT in the intertransition region", Phys. Rev. Vol. 9, (1995).

## **DISCUSSION GENERALE**



Dans les matériaux ferroélectriques, les propriétés diélectriques, en particulier la permittivité, sont étroitement liées non seulement à la nature iono-covalente des liaisons chimiques, mais également à l'existence de transitions de phase à caractère plus ou moins bien défini comme, par exemple, la transition structurale apparaissant à – ou au voisinage de – la température de Curie.

Une des questions essentielles que l'on pouvait se poser en envisageant cette étude était la suivante:

*"Quelle est l'influence de la substitution au pseudo-cation  $(\text{Na,Bi})^{2+}$  de cations divalents sphériques tels que  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sur les caractéristiques structurales et par voie de conséquence sur les propriétés diélectriques de ces matériaux à base de NBT ainsi modifié ?"*

Le but de ce chapitre est d'essayer, à la lumière de considérations cristallographiques et en faisant appel aux modèles habituellement utilisés dans le domaine de la ferroélectricité, de rendre compte, voire de proposer une interprétation de la modification des propriétés de NBT remplacé par des cations alcalino-terreux. Cette réflexion n'est bien sûr que partielle dans la

mesure où elle ne repose que sur les résultats obtenus par la seule diffraction des rayons X et les mesures de permittivité.

Afin de rendre la présentation et la lecture plus aisée, exception faite de la discussion sur les aspects structuraux, le chapitre traitera des trois systèmes étudiés de manière séquentielle et se terminera par une synthèse.



#### IV. 1. Aspects structuraux

D'un point de vue structural, les trois systèmes étudiés présentent des domaines de solutions solides plus ou moins étendus entre le composé de référence NBT et trois composés de structure type pérovskite : BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> et CaTiO<sub>3</sub>.

Depuis la découverte des titanozirconates de plomb (PZT), il est désormais couramment admis qu'une ligne de transformation morphotropique (morphotropic phase boundary, ou MPB) apparaît lorsque, en fonction de la composition, la symétrie passe de rhomboédrique (par ex. PbZrO<sub>3</sub>) à quadratique (par ex. PbTiO<sub>3</sub>). Dans les matériaux correspondant à cette composition, les deux solutions solides limites rhomboédrique et quadratique coexistent. Cette « MPB » pourrait être considérée comme une lacune de miscibilité de largeur nulle. Compte tenu de cette observation, seul le système NBT (rhomboédrique) - BT (quadratique) répond à ce critère. Quant aux deux autres systèmes, ils ne devraient pas présenter de MPB, mais plutôt une lacune de miscibilité de largeur finie. En fait la différenciation entre ces deux notions est subtile et la distinction entre une ligne de transformation morphotropique et une lacune de miscibilité étroite est souvent contingente des méthodes de synthèse et de la précision des techniques expérimentales utilisées.

Dans notre cas, et à la lumière de résultats obtenus antérieurement au laboratoire et dans la littérature pour des systèmes voisins, nous avons choisi d'utiliser l'expression de domaine biphasé, qui correspond à une lacune de miscibilité de dimension finie.

Comme cela a été exposé au chapitre II, la détermination de ces zones de composition a été faite essentiellement par diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins dont la composition indiquée est la composition nominale. En outre, comme la connaissance exacte des compositions limites n'était pas le point central de ce travail, la précision sur les valeurs limites n'excède jamais 1 à 2%.

La stabilité de la structure pérovskite est communément décrite à partir du facteur de tolérance de Goldschmidt. Le tableau IV.1 présente les valeurs du facteur de tolérance pour les quatre composés envisagés. Le calcul a été réalisé en utilisant les valeurs des rayons ioniques des cations A en coordinence [12] et du titane en coordinence [6] et en prenant pour rayon ionique du pseudo-cation (Na,Bi)<sup>2+</sup> la valeur moyenne des rayons de Na<sup>+</sup> et de Bi<sup>3+</sup>. La valeur du rayon ionique de l'ion O<sup>2-</sup> est 0,140 nm [Sha-76]

Cation [12]	rayon (nm)
Na <sup>+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	0,135
Ba <sup>2+</sup>	0,161
Pb <sup>2+</sup>	0,149
Sr <sup>2+</sup>	0,144
Ca <sup>2+</sup>	0,134

Composé	t
NBT	0,970
BT	1,061
PT	1,020
ST	1,002
CT	0,966

Tableau IV.1. : Rayons ioniques et facteurs de tolérance

Comme attendu, le facteur de tolérance est égal à 1 pour SrTiO<sub>3</sub>, de symétrie cubique. Une taille de cation supérieure à celle de Sr<sup>2+</sup> entraîne une distorsion de la maille vers une symétrie quadratique (Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) alors que une taille inférieure conduit à une distorsion vers une symétrie rhomboédrique (Na<sup>+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) ou orthorhombique (Ca<sup>2+</sup>).

Pour des faibles substitutions d'alcalino-terreux, la symétrie des solutions solides reste rhomboédrique. Cependant, l'évolution du paramètre  $a_{rh}$  n'est pas la même pour tous (Fig. IV.1). Il augmente pour Sr (+ 6  $10^{-3}/\%$ ) et Ba (+ 54  $10^{-3}/\%$ ) et diminue pour Ca (- 31  $10^{-3}/\%$ ). Si les variations de  $a_{rh}$  suivent assez bien celles des rayons ioniques pour Sr et Ba, il n'en est pas de même dans le cas de Ca pour lequel on aurait pu s'attendre à ce que la substitution de  $Ca^{2+}$  ( $r = 0.134$  nm) à  $(Na^+.Bi^{3+})$  ( $r = 0.135$  nm) n'entraîne aucune évolution.

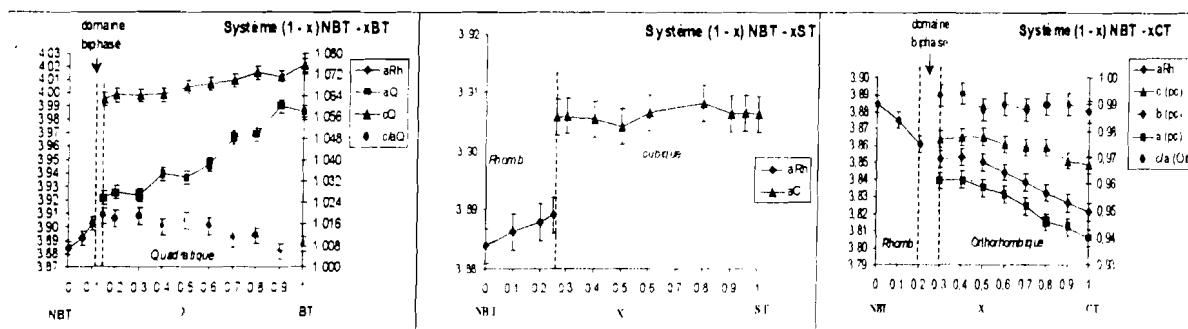


Fig.IV.1. : Paramètres de maille des solutions solides NBT-BT, NBT-ST et NBT-CT en fonction de la composition

Au-delà du domaine biphasé, les solutions solides adoptent les symétries quadratique (Ba), cubique (Sr) et orthorhombique (Ca) des phases  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  et  $CaTiO_3$  respectivement. Dans tous les cas une variation du volume apparaît. Rapportées à une pseudo-maille cubique, les variations relatives de volume peuvent être estimées à +3,2% ( NBT-BT), +1,2% ( NBT-ST) et -0,7% (NBT-CT). Lorsque le taux d'alcalino-terreux augmente, les volumes de maille évoluent conformément aux valeurs de leurs rayons ioniques respectifs. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les observations relevées dans le cas des systèmes NBT-PT et NBT-KBT [Elk-95, Saï-01].

## IV. 2. Propriétés diélectriques et transitions de phase

En faisant la synthèse des travaux déjà publiés sur NBT, dont un certain nombre est paru au cours des années 2001-02, on peut résumer le comportement de ce composé à l'aide du schéma représenté à la figure IV. 2.

Bien que le comportement électrique des diverses phases – à l'exception de celui de la phase rhomboédrique (R) – ait fait l'objet de nombreuses controverses, la plupart des auteurs s'accordent néanmoins sur la nature paraélectrique des phases quadratique (Q) et cubique (C). L'examen de la figure IV. 2. révèle plusieurs points qui rendent ce composé très différent des ferroélectriques classiques :

1. la première anomalie (vers 230°C) qui serait liée à l'apparition de la phase quadratique, dont la température dépend de la fréquence et semble illustrer un comportement de type « relaxeur »
2. la température du maximum de la permittivité observé vers 320°C est indépendante de la fréquence. Ce maximum, qui apparaît dans une zone de

- température où coexistent les deux phases R et Q, ne pourrait pas correspondre à une température de Curie
- l'apparition de la phase cubique vers 500°C n'entraîne pas d'anomalie visible de la permittivité

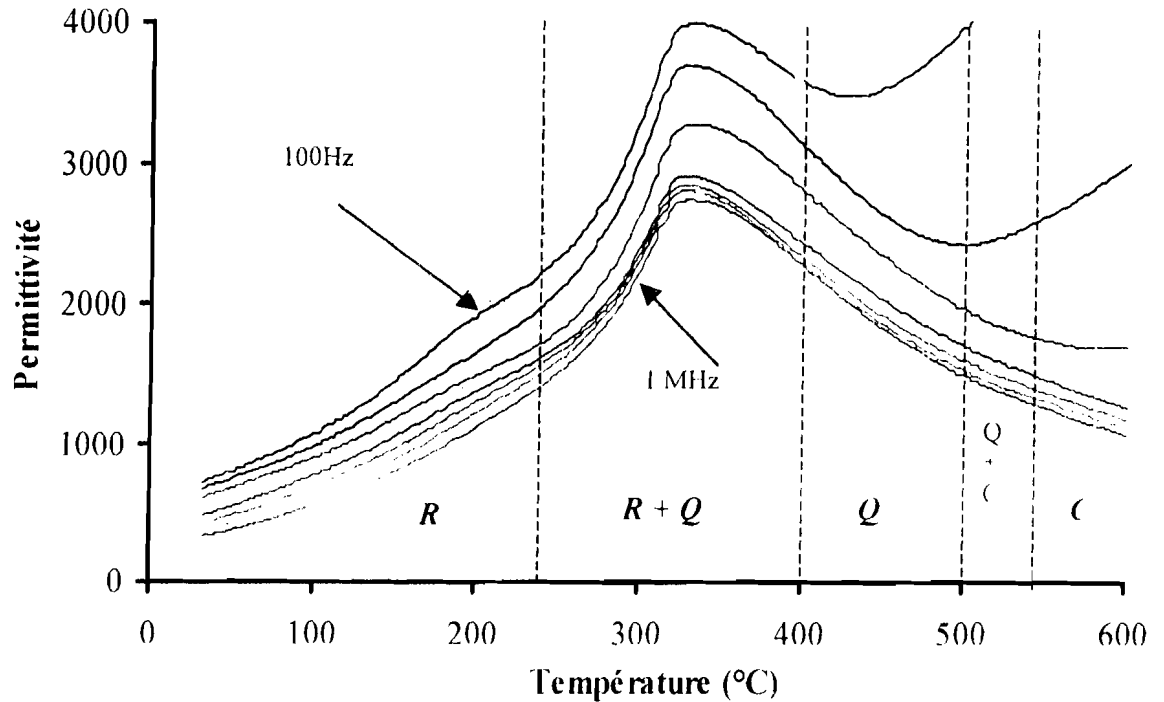


Fig. IV. 2. Permittivité et variétés polymorphiques de NBT en fonction de la température

L'ensemble de ces anomalies a été largement décrit et commenté dans la littérature et il semble désormais bien établi que les modifications structurales - et les évolutions diélectriques associées - soient en grande partie liées à la présence en site A du cation anisotrope  $\text{Bi}^{3+}$ . La substitution au pseudo-cation  $(\text{Na}^+, \text{Bi}^{3+})^{2+}$  de cations divalents sphériques de taille variable devait modifier les caractéristiques structurales (cf. paragraphe précédent) et certainement le comportement diélectrique. En effet, à la température ambiante, le titanate de baryum est ferroélectrique alors que les titanates de strontium et de calcium sont paraélectriques.

Les substitutions homovalentes dans les pérovskites ferroélectriques ont des effets parfaitement bien établis et expliqués. Par exemple, le remplacement du plomb dans  $\text{PbTiO}_3$  par le baryum entraîne une diminution de la température de Curie selon une loi linéaire du taux de substitution, de 490°C (PT) à 120°C (BT). Cette variation est conforme à l'existence d'une miscibilité totale entre PT et BT, tous deux quadratiques à la température ambiante et transitant vers la variété prototype cubique à leur température de Curie.

Nous exposerons et discuterons donc successivement les propriétés diélectriques des diverses solutions solides NBT-BT (ferroélectrique – ferroélectrique), NBT – ST (ferroélectrique – paraélectrique) et NBT-CT (ferroélectrique - paraélectrique).

#### IV. 2. 1. Le système NBT – BT

Les principaux résultats des mesures de permittivité en fonction de la température ont été présentés au chapitre III. Nous avons mis en évidence dans ce système trois domaines de composition de symétrie différente. Le premier domaine, riche en NBT est de symétrie rhomboédrique comme la phase parente NBT. Les compositions riches en BT adoptent naturellement la symétrie quadratique de BT. La frontière entre ces deux domaines a été située vers 10-15% BT.

Les évolutions de la permittivité dans chacun des domaines ainsi définis observées à la lumière des résultats obtenus par ailleurs pour des systèmes voisins, tels que NBT-PT par exemple, ne présentent pas de différences sensibles. Il est naturel que les phases de symétrie rhomboédrique aient un comportement voisin de celui de NBT et que les phases de symétrie quadratiques aient un comportement analogue à celui de BT.

##### IV.2.1.a. Les phases de symétrie rhomboédrique

Elles correspondent à des taux en baryum inférieurs à 15% molaire. La substitution de  $Ba^{2+}$  à  $(Na^+, Bi^{3+})^{2-}$  a bien sûr un effet de dilution du cation actif  $Bi^{3+}$  sans mise en ordre apparente des trois cations sur le site A. La symétrie reste globalement rhomboédrique. On est donc en droit de s'attendre à ce que les anomalies de la permittivité (épaulement vers 230°C et maximum vers 320°C) perdurent avec le cas échéant une évolution des températures correspondantes. Ce phénomène se produit effectivement comme en témoigne la figure IV.3 où sont rassemblées les évolutions de la permittivité à 100 Hz de NBT, NBT90-BT10 et NBT85-BT15

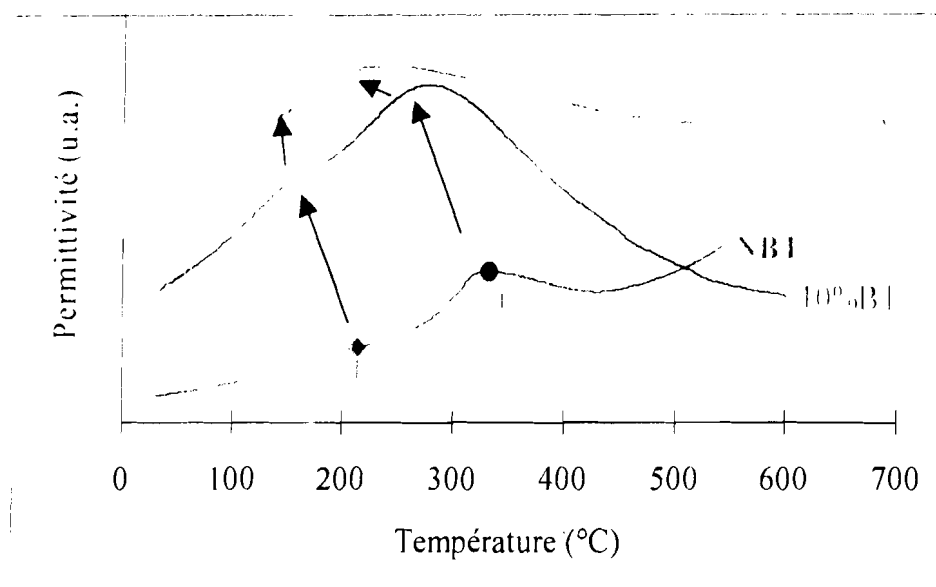


Fig.IV.3.

Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de NBT, NBT90-BT10 et NBT85-BT15

On a déjà considéré que, pour NBT,  $T_1$  était la température d'apparition d'une variété quadratique et que le maximum de permittivité pourrait être dû à une relaxation diélectrique dont l'origine serait la réponse aux interactions électriques et mécaniques entre des régions

polaires et une matrice non polaire [Suc-96, Suc-97]. En extrapolant cette hypothèse, les résultats obtenus montrent que, lorsque le taux en BT augmente :

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

Cette analyse suggère que la substitution par de faibles taux de baryum (jusqu'à 15% molaire) favorise la transition rhomboédrique (ferroélectrique) → quadratique (paraélectrique) et par voie de conséquence permet au domaine biphasé (R + Q) d'être plus riche en phase R que dans le cas de NBT seul. Un phénomène similaire avait déjà été mis en évidence dans les systèmes NBT-KBT et NBT-PT riches en NBT [Elk-95, Sai-01].

#### IV.2.1.b. Les phases de symétrie quadratique

Toutes les solutions solides dont les taux en BT sont supérieurs à 15% molaire sont de symétrie quadratique. La figure IV 4 rassemble les évolutions de la permittivité à 100 Hz de quelques unes d'entre elles.

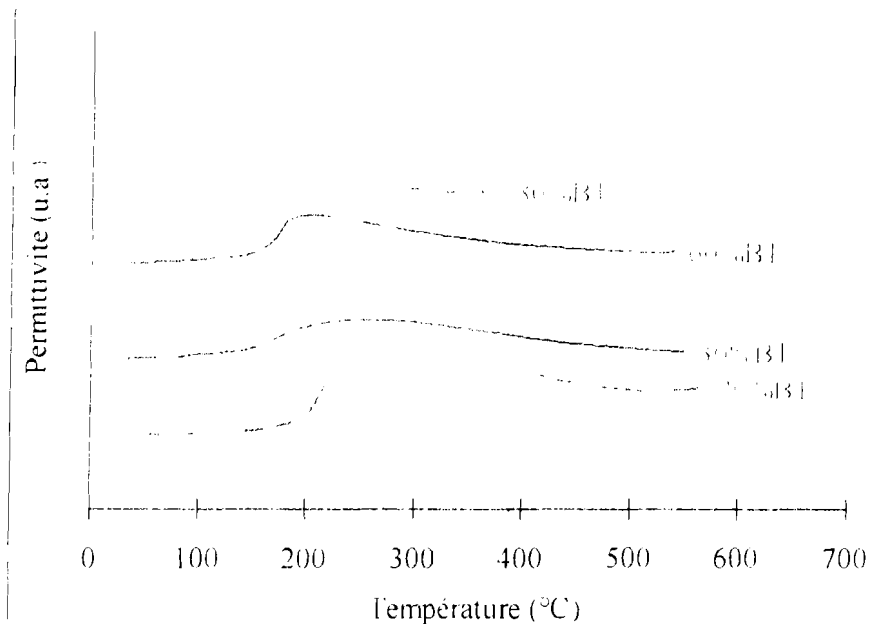


Fig.IV.4.

Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de quelques compositions du système NBT-BT

En partant de BT, on observe une augmentation régulière de la température du maximum de permittivité. Cette évolution est analogue à celle observée lorsque BT est modifié par la substitution homovalente de  $Ba^{2+}$  par un cation à paire libre comme  $Pb^{2+}$ . Toutefois, un autre phénomène se superpose : alors que la permittivité de BT présente un maximum à une température indépendante de la fréquence, ceux observés pour les autres compositions en dépendent fortement (cf Fig III.15, III.16, IV. 5). Plus la fréquence de mesure augmente, plus le maximum est déplacé vers les hautes températures et plus la valeur de la permittivité décroît.

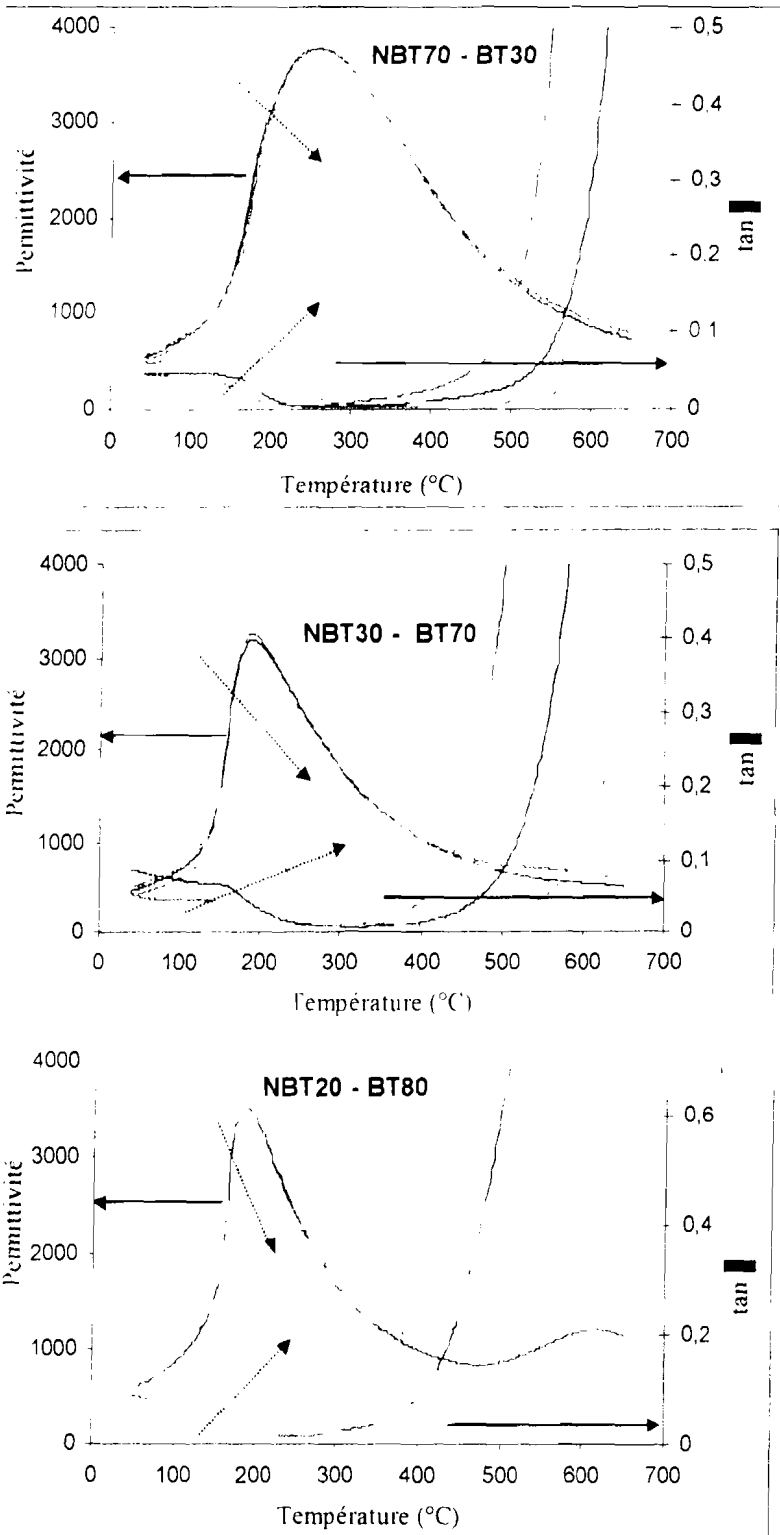


Fig. IV.5.

Variations thermiques de la permittivité et des pertes diélectriques ( $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  et  $10^6$  Hz) des compositions NBT70-BT30, NBT30-BT70 et NBT20-BT80.

(les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)

Les pertes diélectriques associées passent par un maximum dont la température est voisine de celle où la permittivité passe par un point d'inflexion du côté basse température. Ce maximum est déplacé vers les hautes températures et sa valeur diminue quand la fréquence augmente. Il faut remarquer que les pertes augmentent très fortement dès que la température dépasse 400°C environ, signe d'un accroissement considérable de la conductivité électrique à partir de ces températures (Fig. IV.5).

Cet ensemble de résultats correspond à un comportement de type « relaxeur ». Son origine pourrait être vraisemblablement liée à deux causes principales :

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

Au plan diélectrique, dans l'état actuel de nos investigations, il est difficile de trancher entre les divers modèles physiques proposés pour expliquer le comportement des « relaxeurs ».

#### IV. 2. 2. Le système NBT – ST

Le cas du système NBT-ST est sensiblement différent de celui du système NBT-BT. En effet, contrairement à BT qui est quadratique et ferroélectrique à la température ambiante, ST est cubique et paraélectrique. Il vient immédiatement à l'esprit de rapprocher ce système de ceux où une pérovskite ferroélectrique est diluée par ST (par ex. BT-ST ou P1-ST). Dans ces cas-là, au plan diélectrique, on assiste à une décroissance quasi linéaire de la température de Curie avec le taux croissant de ST. A titre d'exemple, la substitution de 15% molaire de ST dans BT abaisse la température de Curie au voisinage de la température ambiante [Jaf-71]

Ici le problème est sensiblement différent en raison essentiellement des anomalies diélectriques observées pour NBT. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la dilution de NBT par BT entraînait rapidement (au-delà de 15% molaire) le passage vers la symétrie quadratique et par la suite la diminution de la température du maximum de la permittivité.

Les résultats des mesures de permittivité pour toutes les compositions étudiées du système NBT-ST ont été présentés au chapitre III (Fig. III. 22 et III. 23). Le comportement des diverses compositions de ce système présente des analogies et quelques différences avec le système précédent. La zone de compositions à laquelle se situe le changement de symétrie à la température ambiante (rhomboédrique  $\leftrightarrow$  cubique) a été située au voisinage de 25-27% ST par diffraction des rayons X. Nous examinerons successivement les deux domaines ainsi séparés.

##### IV.2.2.a. Les phases à symétrie rhomboédrique

Pour les compositions riches en NBT, les courbes de permittivité font apparaître un comportement voisin de celui de NBT. Néanmoins, comme le montre la figure IV.6, l'évolution des deux anomalies à  $T_l$  et  $T_m$  sont particulières.

Alors que pour les phases similaires du système NBT-BT, l'anomalie à  $T_l$  semblait disparaître au fur et à mesure de l'augmentation du taux en baryum, ici elle se maintient (du

point de vue de la valeur de la permittivité) et la température à laquelle elle se produit décroît de manière assez sensible avec le taux croissant en ST (au moins jusqu'à 25% molaire ST). La température du maximum de permittivité  $T_m$  décroît elle aussi à peu près dans les mêmes proportions.

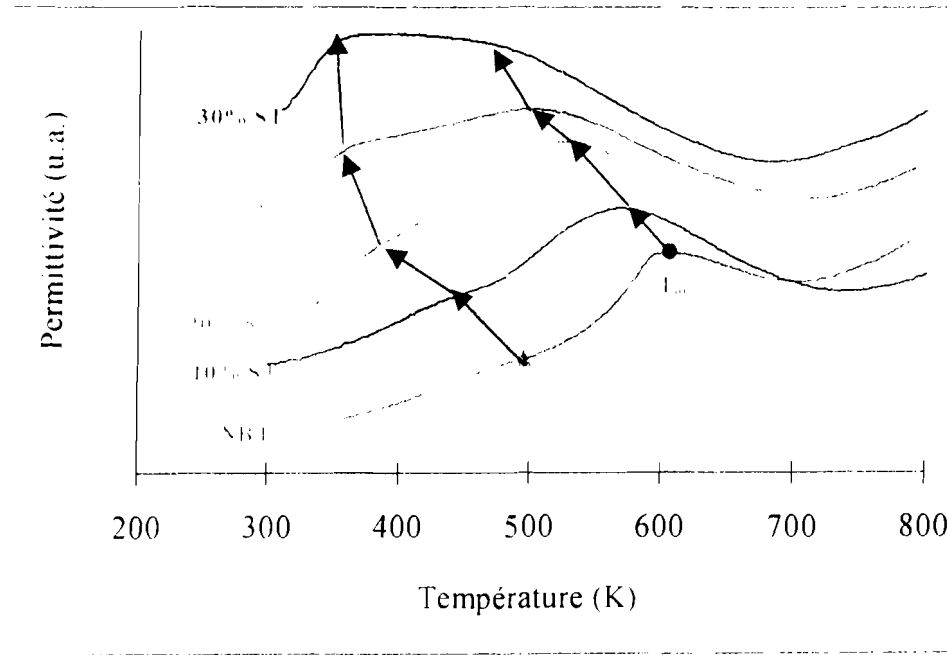


Fig.IV.6

Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de quelques compositions du système NBT-ST

En utilisant les mêmes arguments que dans la discussion précédente, on peut envisager que l'apparition de la symétrie quadratique se produirait à des températures de plus en plus basses.

#### IV.2.2.b. Les phases à symétrie cubique

D'après les résultats de diffraction X, il s'agit des compositions à taux de ST supérieurs à 27%. Les évolutions de la permittivité à 100 Hz de quelques unes d'entre elles sont rassemblées à la figure IV. 7.

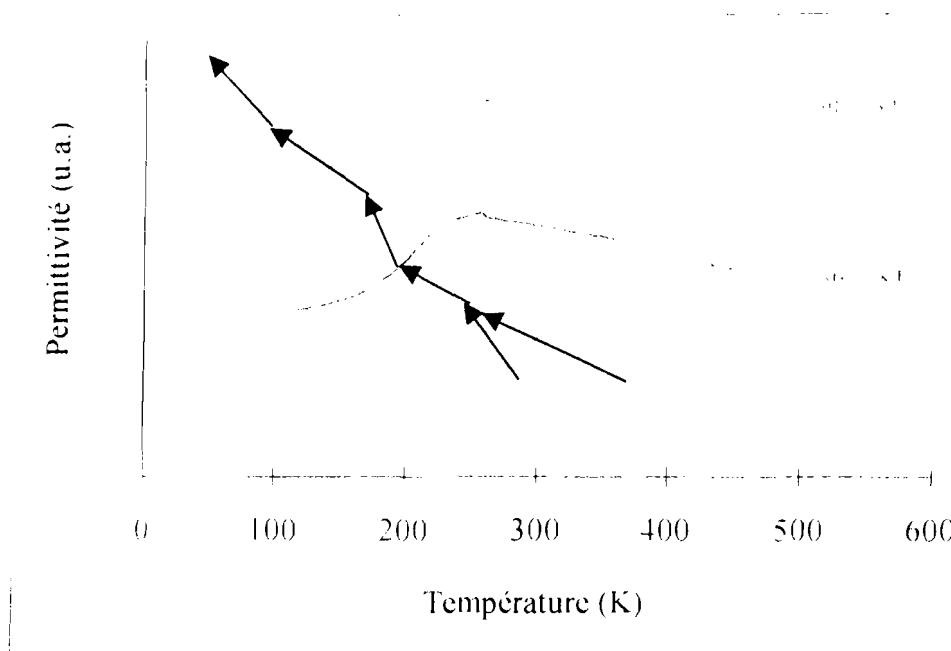


Fig.IV.7

Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de quelques compositions cubiques du système NBT-ST



Deux particularités apparaissent immédiatement à l'examen de ces courbes :

- dès 30% ST, les deux anomalies à  $T_1$  et  $T_m$  sont devenues très diffuses
- à partir de 40% ST, elles sont parfaitement confondues

La question qui se pose peut être formulée ainsi : si les anomalies de la permittivité à  $T_1$  et à  $T_m$  se confondent pour ne donner qu'un seul maximum, ce dernier correspond-il à la confusion des deux, ou bien à la disparition de l'un d'entre eux et si oui, lequel ? A la température ambiante ces solutions solides adoptent la symétrie cubique. Les températures correspondant aux maxima de la permittivité sont déplacées au-dessous de la température ambiante dès 40% molaire ST. Les analyses par diffraction X ne s'adressant qu'aux domaines (décroissance de la permittivité avec la température croissante), les mesures diélectriques confortent les résultats structuraux. Il est donc difficile de trancher entre les deux hypothèses en l'absence d'analyses structurales continues depuis les basses températures jusqu'au-delà de la température ambiante.

#### IV.2.2.c. Etude à fréquence variable

Les évolutions de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence et de la température font apparaître de manière claire un phénomène supplémentaire qui se superpose à ceux décrits aux paragraphes précédents. Pour toutes les compositions (rhomboédriques et cubiques), les courbes de permittivité évoluent fortement avec la fréquence de mesure. Les températures auxquelles apparaissent les anomalies de permittivité sont déplacées vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (Fig. IV.8 et IV. 9). Pour les compositions où les deux anomalies sont bien distinctes, il semble que le maximum observé pour les pertes diélectriques soit associé à la première anomalie ( $T_1$ ), c'est-à-dire à la transition rhomboédrique  $\leftrightarrow$  quadratique.

Le même phénomène apparaît pour les compositions à symétrie cubique avec une forte dispersion de la permittivité et des pertes associées analogue à celle observée dans les matériaux « relaxeurs » (Fig. IV.10). Néanmoins, la nature du phénomène semble certainement différente selon la symétrie des phases envisagées.

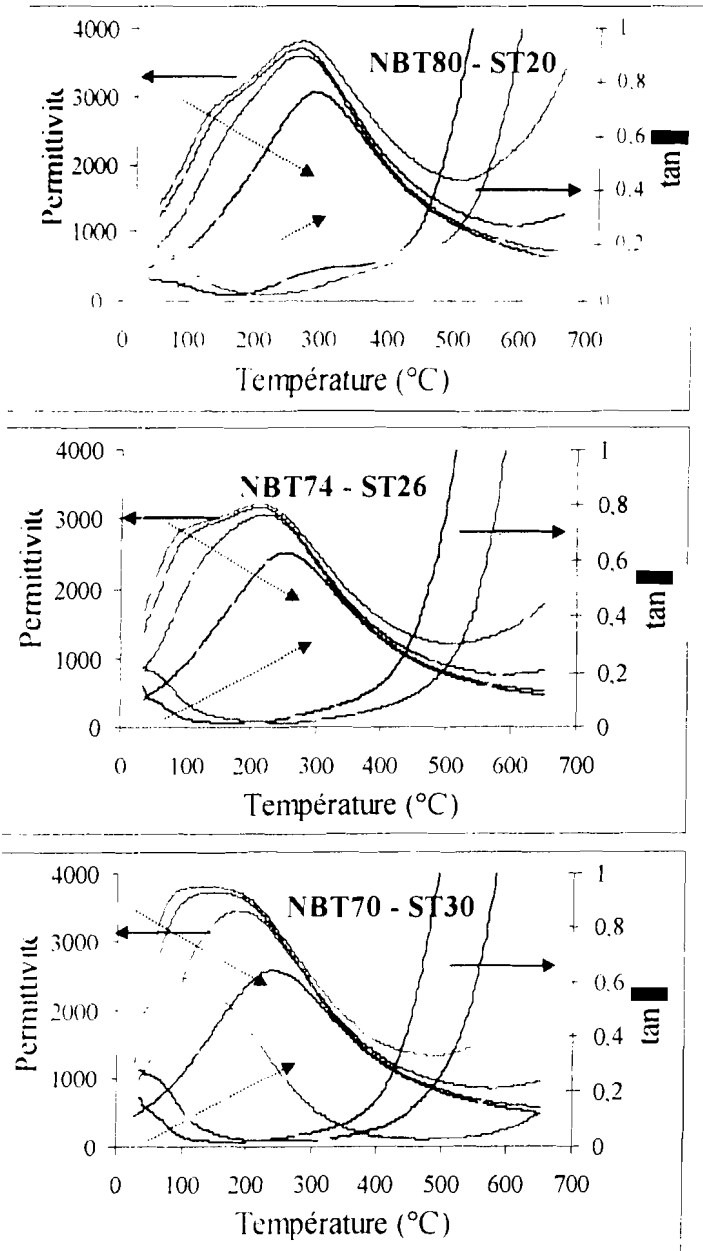


Fig.IV.8

Variations thermiques de la permittivité et des pertes diélectriques à  $10^3, 10^4, 10^5$  et  $10^6$  Hz de quelques compositions du système NBT-ST riches en NBT

(les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)

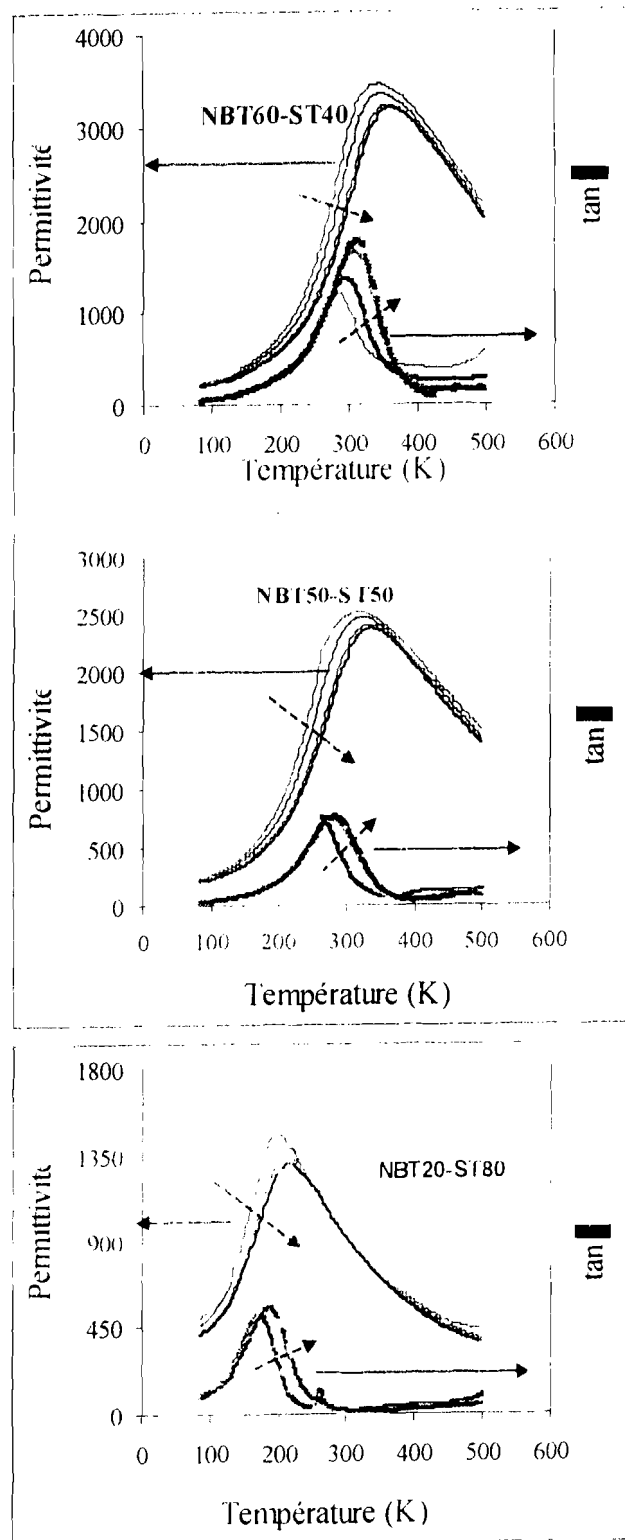


Fig. IV. 9

Variations thermiques de la permittivité à  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  et  $10^5$  Hz de quelques compositions du système NBT-ST riches en ST (les flèches en pointillés indiquent les fréquences croissantes)

### IV. 2. 3. Le système NBT – CT

Comme nous l'avons indiqué au chapitre III, les évolutions de la permittivité des solutions solides NBT-CT sont similaires à celles du système NBT-ST (cf Fig. III.28). Toutefois, il est difficile de mettre en évidence une température  $T_1$  pour les composés à symétrie rhomboédrique. Pour les compositions à symétrie orthorhombique, il apparaît un phénomène semblable à celui observé dans le cas des phases cubiques du système NBT-ST : forte dispersion de la permittivité dépendante de la fréquence.

### IV. 3. Transitions de phase diffuse et/ou relaxation

La discussion préliminaire des résultats que nous venons d'exposer débouche naturellement sur des interrogations concernant la nature des phénomènes structuraux et électriques qui se manifestent d'une part à l'occasion des transitions de phase  $R \leftrightarrow Q$ ,  $Q \leftrightarrow C$ ,  $R \leftrightarrow C$  ou  $R \leftrightarrow O$  et d'autre part au sein même des zones de composition ferroélectrique et paraélectrique.

Quel que soit le système envisagé, et à l'exception évidemment de BT pur, le comportement de la permittivité peut être considéré comme celui d'un « relaxeur », c'est-à-dire correspondant à une transition de phase diffuse accompagnée d'une dispersion en fréquence et en température. Néanmoins, dans la limite de la précision des mesures, l'évolution de la permittivité de la plupart des solutions solides dans le domaine paraélectrique obéit à une loi de type Curie-Weiss comme le montre la Fig. IV.10 où sont rassemblées les variations de l'inverse de la permittivité en fonction de la température pour trois compositions particulières. Les constantes de Curie calculées selon cette loi sont de l'ordre de  $2.0(\pm 0.2) 10^5$  K, valeurs habituellement observées pour les pérovskites. La figure montre également que  $1/\epsilon$  varie également de manière à peu près linéaire avec la température en-deçà de la température de transition. Le rapport des pentes en-deçà et au-delà de la température de transition est assez proche de  $-4$ . De plus les extrapolations de ces variations linéaires conduisent à des intersections avec l'axe des températures non confondues et inférieures à la température de Curie. Ces résultats traduiraient, pour les compositions comprises entre 20 et 90% BT, une transition de type voisin du 1<sup>er</sup> ordre (cf. Ch. I), ce qui peut paraître assez surprenant dans la mesure où elle s'accompagne d'une dispersion en fréquence et en température de la permittivité.

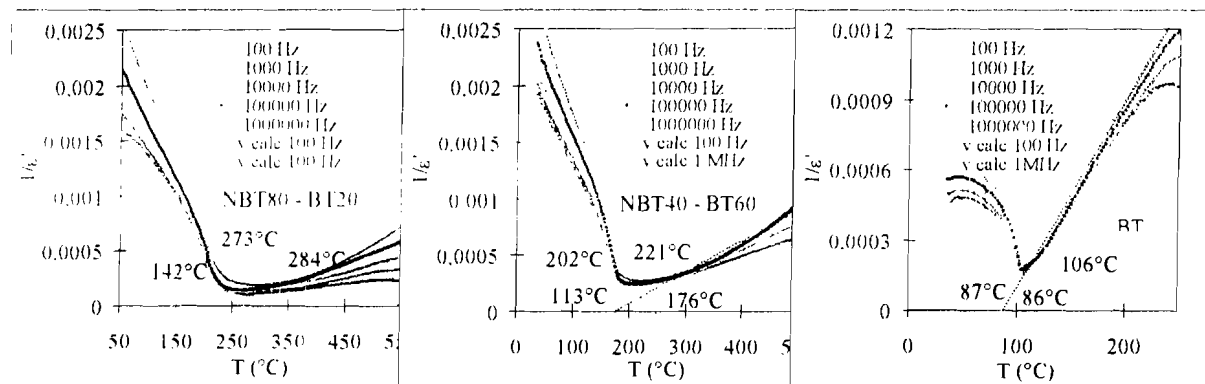


Fig. IV.10. : Variations de l'inverse de la permittivité en fonction de la température pour quelques phases du système NBT-BT

Dans le cas de solutions solides NBT - ST, le comportement de type « relaxeur » est encore plus complexe. Tant que le taux en ST reste inférieur à 30%, il apparaît à la fois pour l'épaulement ( $T_l$ ) et pour le maximum ( $T_m$ ) de la permittivité. Cela signifie que le système relaxe pour ces deux températures comme on l'a dit plus haut. Pour des taux en ST supérieurs (symétrie cubique) le système ne présente plus qu'un seul type de relaxation. Au-delà de  $T_m$ , l'évolution thermique de la permittivité (Fig. IV. 11) ne suit plus une loi de Curie-Weiss, mais peut être assez bien représentée par une loi du type

$$\varepsilon^{-1} - \varepsilon_m^{-1} = (T - T_m)^\gamma / C$$

avec  $\gamma$  compris entre 1,5 et 2 selon la fréquence de mesure ( $\gamma = 1$  pour la loi de Curie-Weiss et  $\gamma = 2$  pour un relaxeur idéal) [Uch-82, Pil-90]. Cette déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss peut s'expliquer par l'existence de fluctuations de domaines polaires au voisinage de la température du maximum de permittivité.

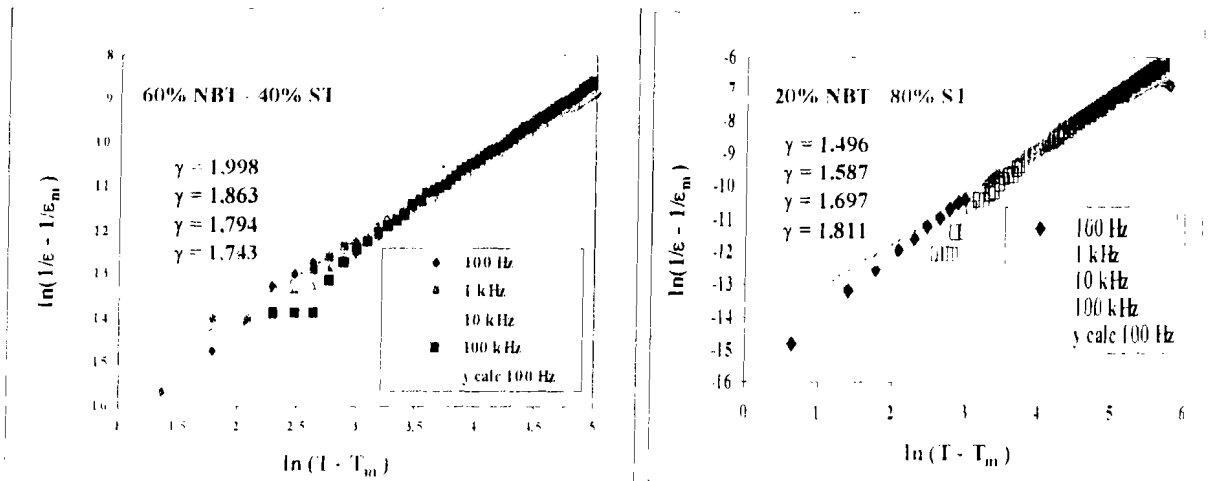


Fig. IV. 11. Variations de  $\ln(\varepsilon^{-1} - \varepsilon_m^{-1})$  en fonction de  $\ln(T - T_m)$  pour deux compositions du système NBT-ST

Nous avons essayé de traiter les données obtenues en faisant appel à plusieurs modèles adaptés au comportement relaxeur, comme la superparaélectricité (microrégions polaires en interactions aléatoires, loi de type Arrhénus) ou verres dipolaires (régions polaires dont les interactions sont gelées à basse température empêchant le développement de l'ordre polaire à longue distance, loi de type Vögel-Fulcher) [Cro-87, Vie-90]. Ce traitement ne nous a pas permis de trancher entre les deux modèles. Cela pourrait sans doute être fait à l'aide de mesures réalisées à des fréquences supérieures à 1 MHz. Néanmoins, le comportement de ces solutions riches en ST (comme d'ailleurs pour celles contenant CT) est à rapprocher du comportement « relaxeur » déjà observé par plusieurs auteurs dans le titanate de strontium dopé au bismuth pour lequel un passage d'un état de ferroélectrique « naissant » ou quantique (très faible taux de dopage) vers un état « relaxeur » (taux de dopage important) a été mis en évidence [Ska-58, Che-98].

Signalons enfin que le comportement électromécanique de ces solutions solides en fonction de la température peut donner quelques informations sur la présence de l'état ferroélectrique. Des mesures de résonance – antirésonance ont été en permanence réalisées à température croissante sur quelques échantillons. La présence d'un signal de résonance est la marque d'un état polaire, c'est-à-dire dans notre cas ferroélectrique. A titre d'exemple, la figure IV. 12 représente les évolutions avec la température du coefficient de couplage planaire de quelques compositions du système NBT-BT.

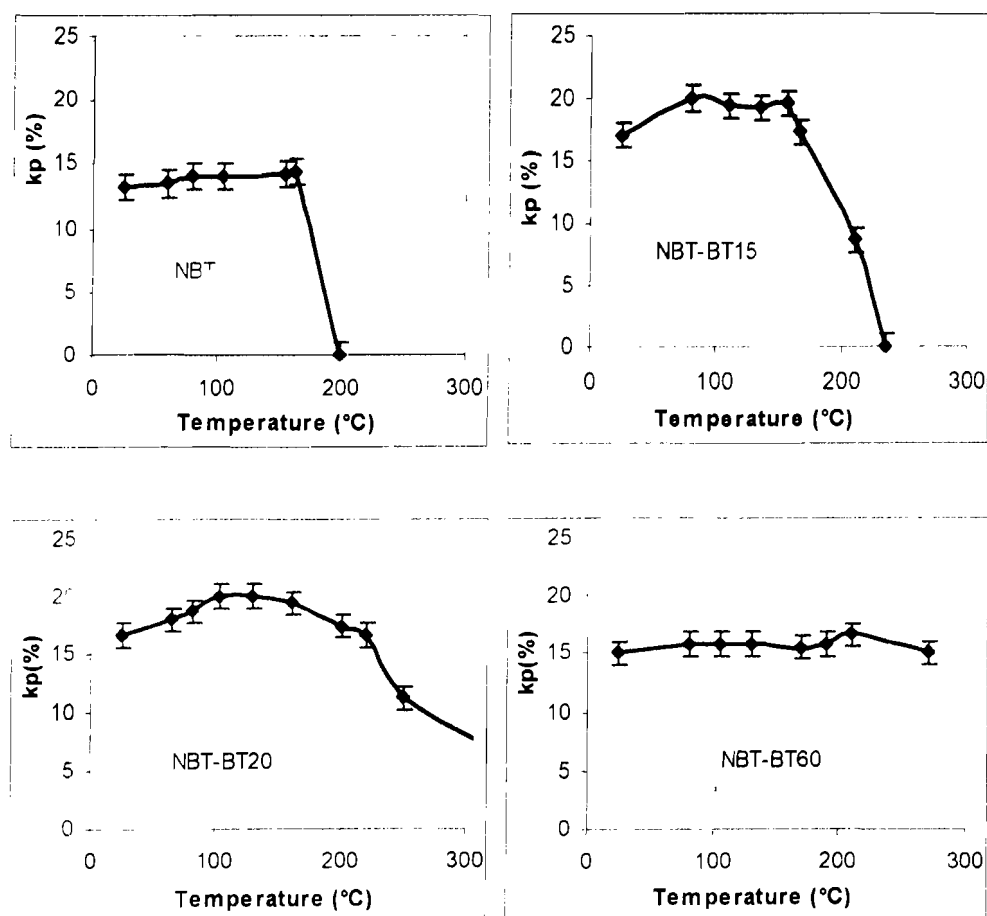


Fig. IV. 12. Variations thermiques du coefficient de couplage planaire  $k_p$  de quelques céramiques du système NBT-BT

On a vu que NBT devient biphasé R / Q vers 210-230°C. Ce domaine biphasé ne semble plus comporter de phase polaire, ou bien l'ordre à courte distance des moments dipolaires a disparu dans la mesure où on ne peut plus mesurer de coefficient de couplage dès 200°C. Un comportement similaire est également visible pour NBT85-BT15, situé au voisinage de la zone morphotropique et pour lequel la disparition du signal de résonance se produit vers 230°C. Cependant, à cette température, les deux phases R et Q sont censées coexister, ce qui semblerait indiquer un maintien du caractère polaire. Dès que l'on examine les compositions plus riches en BT, par exemple NBT80-BT20 et NBT40-BT60, le coefficient de couplage se maintient jusqu'à 250-280°C. Or ces températures sont situées au-

delà de la température du maximum de permittivité, donc dans un domaine correspondant à un état paraélectrique. Ces résultats, qui demandent à être confortés par d'autres mesures telles que cycles d'hystérésis et polarisation en fonction de la température, montrent la complexité des phénomènes liés à l'établissement et au maintien de l'état polaire dans un large domaine de température.

#### IV. 4. Conclusion

Les substitutions de cations alcalino-terreux  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  au couple  $(Na,Bi)^{2+}$  dans le titanate de bismuth et de sodium entraînent des modifications assez importantes de son comportement électrique en fonction de la température et de la fréquence. A côté des variations plus ou moins grandes du domaine purement ferroélectrique (phases de symétrie rhomboédrique), le caractère le plus marquant réside dans l'existence d'un large domaine de compositions où les matériaux présentent les caractéristiques des « relaxeurs ». L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer une esquisse de « diagramme d'états électriques » pour les systèmes NBT-BT et NBT-ST. Ils sont représentés à la figure IV 13.

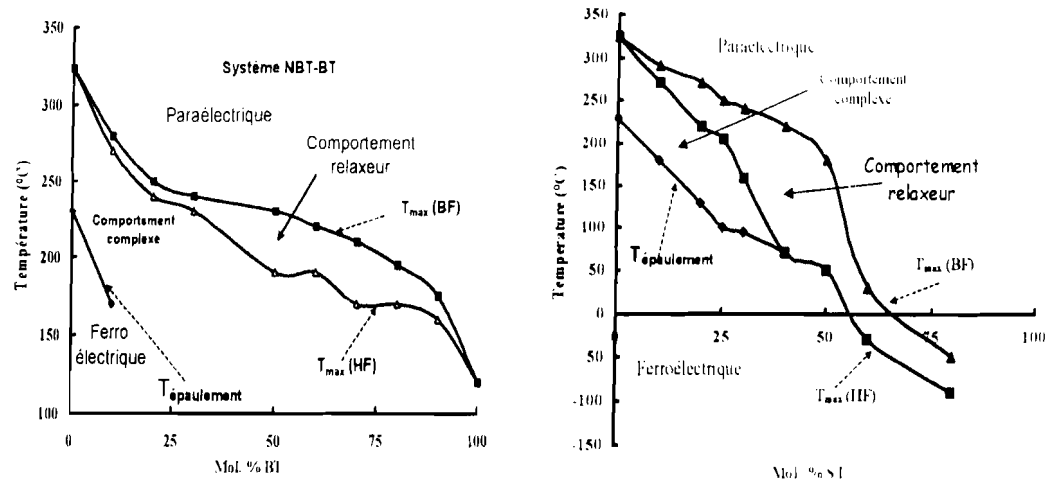


Fig. IV.13. « Diagrammes d'états électriques » proposés pour les systèmes NBT-BT et NBT-ST

Ces diagrammes devront par la suite être précisés par un approfondissement des déterminations structurales en particulier dans le domaine des basses températures et des caractérisations électriques à plus haute fréquence

## BIBLIOGRAPHIE

- [Che-98]: A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilharinho and J.L. Baptista, "Bi:SrTiO<sub>3</sub> : A quantum ferroelectric and a relaxor", *Phys. Rev. B*, 57(13), 7403-06, (1998).
- [Cro-87]: L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76, 241, (1987).
- [Elk-95]: O. Elkechäi, Thèse, Université de Limoges, (1995).
- [Jaf-71]: B. Jaffe, W.R. Cook Jr and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics" Academic press, London, (1971).
- [Pil-90]: S.M. pilgrim, A.E. Sutherland and S.R. Winzer, "Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[10] 3122-25, (1990).
- [Sai-01]: S. Saïd. Thèse, Université de Limoges, (2001).
- [Sha-76]: R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystalogr.*, A32, 751-9, (1976).
- [Ska-58]: G.I. Skanavi, I.M. Ksendzov, V.A. Trigubenko and G.V. Prokhvatilov, *Sov. Phys. JETP*, 6, 250, (1958).
- [Suc-96]: J. Suchanicz, K. Roleder, J. Kwapulinski and I. Jankowska-Sumara, *Phase Transitions*, 57, 173, (1996).
- [Suc-97]: J. Suchanicz, *Ferroelectrics* 200, 319, (1997).
- [Uch-82]: K. Uchino and S. Nomura "Critical exponents of the dielectric constant in diffuse-phase-transition crystals". *Ferroelectric Lett.*, 44, 55-61, (1982).
- [Vie-90]: D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, 68, 2916, (1990).
- [Zhi-98]: Y. Zhi, A. Chen, P.M. Vilharinho, P.Q. Mantas and J.L. Baptista "Dielectric relaxation behaviour of Bi:SrTiO<sub>3</sub>" *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1613-19, (1998).





CONCLUSION ET PERSPECTIVES



Ce travail constitue une contribution à l'étude de matériaux ferroélectriques exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement. A côté des niobates et tantalates de lithium, des matériaux de type bronze de tungstène ou phases d'Aurivillius, les composés dérivant de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , bien que connus depuis plus de quarante ans, commencent à attirer l'attention de quelques groupes de recherche.

Les études présentées ici font partie d'un ensemble d'investigations qui ont débuté en 1994 au SPCTS. Profitant de l'expérience acquise pendant ces années sur les systèmes NBT-PT, NBT-KBT et KBT-PT, notre effort s'est porté sur l'étude des modifications structurales et électriques de NBT substitué par BT, ST et CT. En effet, si NBT a fait et fait encore l'objet de nombreuses études, l'essentiel des travaux sur ses solutions solides avec les titanates alcalino-terreux a porté sur l'amélioration de leurs propriétés piézoélectriques, surtout du côté riche en NBT.

Les diverses solutions solides étudiées ont été préparées par voie solide et les céramiques correspondantes obtenues par frittage naturel. L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer ou d'établir la symétrie des diverses solutions solides en fonction de la composition pour les trois systèmes. Leur caractéristique commune est l'existence, à la température ambiante, d'une frontière morphotropique ou d'un domaine biphasé séparant les variétés rhomboédriques (riches en NBT) des variétés quadratiques (> 15% BT), cubiques (> 27% ST) ou orthorhombiques (> 30% CT).

L'étude des propriétés diélectriques dans un large domaine de température (de 77 K à 800 °C) et de fréquence (de 100 Hz à 1 MHz) a conduit à la mise en évidence de plusieurs types de comportements liés à la fois au système et à la composition. D'une manière générale, pour les phases riches en NBT qui ont conservé la symétrie rhomboédrique, l'évolution de la permittivité rappelle celle de NBT avec quelques modifications des températures caractéristiques telles que celles d'apparition de la variété quadratique (NBT-BT) ou du passage à la variété cubique (ST) ou orthorhombique (CT). Ces résultats sont venus conforter les analyses partielles réalisées par diffraction des rayons X en fonction de la température. Un deuxième point commun est l'existence d'une transition diffuse accompagnée d'une forte dispersion de la permittivité avec la température et la fréquence. Ce comportement, de type relaxeur (analysé en termes d'écart à la loi de Curie-Weiss) est vraisemblablement lié (1) au plan structural aux effets de la substitution de cations divalents sphériques de tailles différentes au pseudo-cation (Na, Bi), (2) au plan électrique à la modification de l'organisation des moments dipolaires et de la coexistence de la variété orthorhombique et des variétés plus symétriques à haute température.

Enfin, une étude partielle a montré que le caractère piézoélectrique des céramiques est parfois maintenu à des températures supérieures à celles de la transformation de la phase rhomboédrique, ce qui confirme la complexité du comportement diélectrique de ces matériaux.

Ce travail doit pouvoir se poursuivre dans plusieurs directions :

- approfondissement des déterminations des caractéristiques électriques par mesures complémentaires dans un plus large domaine de température (jusqu'à 4,2 K) et de fréquence (jusqu'aux hyperfréquences)
- étude des propriétés ferroélectriques (cycles d'hystérésis, polarisation spontanée)
  - étude de la symétrie locale (spectrométrie Raman, microscopie électronique en transmission)

Les demandes concernant les nouveaux matériaux piézoélectriques devenant pressantes, il semble naturel de se diriger également vers la croissance de monocristaux (autocristallisation ou par flux) et vers le dépôt en couches minces (dispositifs microélectromécaniques).

ANNEXE

## Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'examen radiocristallographique des poudres polycristallines a été réalisé à température ambiante et à température variable.

### Acquisition des données

#### *A température ambiante*

Les poudres synthétisées ont été analysées par diffraction des rayons X à température ambiante. Les diffractogrammes des rayons X sont effectués pendant une durée de 13 heures par comptage pas à pas de  $0.04^\circ$  à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'un monochromateur arrière graphite. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

#### *A température variable*

Le dispositif utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une chambre en température Antor Parr (HTK10) et d'un détecteur linéaire Elphyse d'angle d'ouverture de  $14^\circ$ . Le porte échantillon qui sert d'élément chauffant est en platine. Le rayonnement utilisé est celui de la raie  $K\alpha$  du cuivre. L'échantillon, déposé sous forme de poudre, est chauffé à différentes températures. L'acquisition des données de chaque diagramme est réalisée après un recuit à  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ , avec un pas de  $0.029^\circ$  sur un intervalle angulaire en  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$ . La vitesse de chauffe est de  $5^\circ/\text{min}$ . Le diagramme de diffraction des rayons X est obtenu en 10 minutes à chaque température de mesure.

Les diffractogrammes des rayons X obtenus sont analysés au moyen de la chaîne de programmes DIFFRAC-AT.

Composition (% molaire)		Paramètre de maille				Angle ( $^\circ$ )
NBT	BT	$a_{Rh}$ (Å)	$a_Q$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a_Q$	
100	0	3.884				89.605
94.5	0.55	3.894				89.682
94	0.6	3.891				89.594
90	10	3.903				89.824
85	15		3.935	3.996	1.015	90
80	20		3.936	3.998	1.016	90
70	30		3.923	3.997	1.019	90
60	40		3.939	3.998	1.015	90
50	50		3.937	4.004	1.017	90
40	60		3.946	4.006	1.015	90
30	70		3.967	4.009	1.011	90
20	80		3.968	4.015	1.012	90
10	90		3.989	4.012	1.006	90
0	100		3.985	4.021	1.009	90

Tableau : Paramètres de maille des compositions du système  $(1-x)\text{NBT} - x\text{BT}$  obtenus à partir des diagrammes de rayons X à température ambiante.

Composition (% molaire)		Paramètre de maille		Angle (°)
NBT	ST	$a_{Rh}$ (Å)	$a_{Cub}$ (Å)	
100	0	3.884		89.605
90	10	3.886		89.612
80	20	3.888		89.727
75	25	3.889		89.569
74	26		3.906	90
70	30		3.906	90
60	40		3.905	90
50	50		3.904	90
40	60		3.906	90
20	80		3.908	90
10	90		3.906	90
05	95		3.906	90
0	100		3.906	90

**Tableau** : Paramètres de maille des solutions solides du système (1 - x) NBT - xST obtenus à partir des spectres de rayons X à température ambiante.

Phase (% molaire)		Paramètre de maille					Angle (°)
NBT	CT	$a_{Rh}$ (Å)	$c_p$ (Å)	$b_p$ (Å)	$a_p$ (Å)	$c/a_{Cub}$	
100	0	3.884					89.605
90	10	3.875					89.571
80	20	3.861					89.550
70	30		3.864	3.852	3.839	0.993	
60	40		3.865	3.853	3.840	0.994	
50	50		3.865	3.850	3.835	0.988	
40	60		3.861	3.844	3.831	0.996	
30	70		3.859	3.838	3.824	0.988	
20	80		3.859	3.832	3.815	0.990	
10	90		3.851	3.826	3.812	0.990	
0	100		3.848	3.821	3.806	0.987	

**Tableau** : Paramètres de maille des compositions du système (1 - x) NBT - xCT obtenus à partir des diagrammes des rayons X à température ambiante.



## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

#### Figures

I.1 : Organisation des différentes classes cristallines.....	17
I.2 : Représentation des domaines ferroélectriques dans un cristal ferroélectrique.....	18
I.3 : Cycle d'hystérésis des cristaux ferroélectriques.....	19
I.4 : Mouvements atomiques dans la maille de BaTiO <sub>3</sub> .....	21
I.5 : Variation de la susceptibilité diélectrique (1/ε) en fonction de la température.....	22
I.6 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO <sub>3</sub> .....	23
I.7 : Evolution de la constante diélectrique de NBT en fonction de la température et de la fréquence.....	26

### Chapitre II

#### Figures

II.1 : Cycle thermique de synthèse.....	39
II.2.a : Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides à température ambiante.....	40
II.2.b : Diagrammes de diffraction des rayons X des solutions solides à température ambiante.....	41
II.3 : Domaines d'existence des solutions solides du système (1 - x) NBT - xBT.....	41
II.4 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition du système (1 - x)NBT - xBT.....	42
II.5.a : Evolution du profil d'une famille de raies de diffraction en fonction de la température pour NBT pur.....	43
II.5.b : Evolution du profil d'une famille de raies de diffraction en fonction de la température pour NBT pur.....	44
II.6 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de quelques raies de diffraction de NBT en fonction de la température.....	44
II.7 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de 90%NBT-10%BT en fonction de la température.....	45
II.8 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de 85%NBT-15%BT en fonction de la température.....	45
II.9 : Evolution du profil d'une famille de raies de diffraction de BT pur en fonction de la température.....	46
II.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X à température variable pour la solution solide 50 % NBT-50 % BT.....	46
II.11 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de NBT (a <sub>pc</sub> = paramètre de maille pseudo - cubique).....	47
II.12 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la composition 90%NBT-10%BT (a <sub>pc</sub> = paramètre de maille pseudo - cubique).....	48
II.13 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la composition 85%NBT-15%BT.....	48
II.14 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de la solution solide 80%NBT-20%BT.....	49

II.15 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de la solution solide 50%NBT-50%BT.....	49
II.16 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de la solution solide 20%NBT-80%BT.....	50
II.17 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour BT pur.....	50
II.18 : Variation de la température de transition de phase en fonction du taux de BT.....	51
II.19 : Photos de la morphologie des poudres synthétisées observées au microscope électronique à balayage.....	52
II.20.a : Evolution de profil d'un groupe de raies de diffraction obtenues à température ambiante en fonction de la concentration de ST.....	53
II.20.b : Evolution de profil de deux groupes de raies de diffraction en fonction de la concentration de ST.(à la température ambiante).....	54
II.21 : Domaines d'existence des solutions solides du système (1 - x) NBT - xST.....	54
II.22 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition du système (1 - x) NBT - xST.....	55
II.23 : Microstructure de quelques compositions du système (1 - x)NBT - xST.....	56
II.24.a : Diffractogrammes des solutions solides du système (1 - x) NBT - x CT.....	57
II.24.b : Diffractogrammes des solutions solides du système (1 - x) NBT - x CT.....	57
II.25 : Domaines d'existence des compositions du système (1 - x) NBT - x CT.....	58
II.26 : Evolution des paramètres de maille du système (1-x) NBT - x CT. ....	58
II.27 : Micrographie de quelques compositions du système étudié.....	59
II.28 : Procédé d'élaboration des céramiques étudiées.....	60
II.29 : Cycle thermique de frittage des céramiques des trois systèmes étudiés.....	61
II.30 : Images de microscopie électronique à balayage de la surface de quelques céramiques du système (1 - x) NBT - xBT.....	63
II.31 : Microstructure de la surface des céramiques du système (1 - x) NBT - xST.....	65
II.32 : Micrographie de microscope électronique à balayage observée à la surface des céramiques frittées du système (1 - x) NBT - xCT.....	66

### **Tableaux**

II.1 : Produits utilisés pour les synthèses.....	38
II.2 : Paramètres du cycle thermique de frittage et taux de densification des céramiques du système (1 - x) NBT - xBT.....	62
II.3 : Paramètres de frittage et densité relative des céramiques du système (1 - x) NBT - xST.....	64
II.4 : Paramètres de frittage et densité relative des échantillons.....	65

### **Chapitre III**

#### **Figures**

III.1 : Dépendance des différentes contributions à la polarisabilité par rapport à la fréquence.....	73
III.2 : Circuit équivalent.....	73
III.4 : Schéma du dispositif de mesures diélectriques.....	76
III.5 : Schéma récapitulatif de l'effet piézoélectrique.....	76
III.6 : Dispositif de polarisation des échantillons céramiques.....	77
III.7 : Modes de vibration d'un disque mince polarisé.....	78

III.8 : Schéma équivalent d'une céramique polarisée.....	79
III.9 : Diagrammes d'impédance.....	79
III.10 : Permittivité de BaTiO <sub>3</sub> en fonction de la température.....	81
III.11 : Variation thermique de la permittivité de NBT.....	82
III.12 : Variation thermique de la permittivité de ST.....	82
III.13 : Evolution de la constante diélectrique des compositions du système NBT-BT à température ambiante à diverses fréquences.....	83
III.14 : Variation thermique de la permittivité de la solution solide NBT90-BT10.....	84
III.15 : Variation thermique de la permittivité des solutions solides NBT80-BT20, NBT70-BT30 et NBT50-BT50.....	85
III.16 : Variation thermique de la permittivité des solutions solides NBT40-BT60, NBT30-BT70 et NBT20-BT80.....	86
III.17 : Evolution de d <sub>33</sub> de quelques compositions du système (1 - x) NBT - xBT en fonction du taux de BT.....	87
III.18 : Evolution de k <sub>p</sub> pour quelques céramiques du système (1 - x) NBT - x BT en fonction de la composition.....	88
III.19 : Variation de k <sub>t</sub> pour quelques céramiques du système (1 - x) NBT - xBT en fonction de la composition.....	88
III.20 : Evolution de la permittivité à température ambiante des compositions du système (1 - x) NBT - xST.....	89
III.21 : Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-ST Rhomboédriques.....	91
III.22 : Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-ST cubiques.....	92
III.23 : Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-ST cubiques.....	93
III.24 : Variation de d <sub>33</sub> de quelques céramiques du système (1 - x) NBT - xST en fonction de la composition.....	94
III.25 : Evolution de k <sub>p</sub> de quelques compositions du système (1 - x) NBT - xST en fonction de la composition.....	95
III.26 : Evolution de k <sub>t</sub> de quelques compositions du système (1 - x) NBT - xST en fonction du taux de ST.....	96
III.27 : Evolution de la constante diélectrique mesurée à température ambiante en fonction du taux de CT.....	96
III.28 : Variations thermiques de la permittivité des solutions solides NBT-CT.....	97

### Tableaux

III.1 : Constantes diélectriques des compositions du système NBT- BT à température ambiante.....	83
III.2 : Grandeurs piézoélectriques de quelques compositions du système NBT-BT.....	87
III.3 : Constantes diélectriques obtenues par les mesures diélectriques à température ambiante des compositions étudiées.....	89
III.4 : Grandeurs piézoélectriques de quelques céramiques du système NBT-ST.....	94
III.5 : Permittivité à température ambiante des solutions solides du système (1 - x) NBT - xCT.....	96

## Chapitre IV

### Figures

IV.1 : Paramètres de maille des solutions solides NBT-BT, NBT-ST et NBT-CT en fonction de la composition.....	101
IV.2 : Permittivité et variétés polymorphiques de NBT pur en fonction de la température.....	104
IV.3. : Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de NBT, NBT90-BT10 et NBT85-BT15.....	105
IV.4. : Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de quelques compositions du système NBT-BT.....	106
IV.5. : Variations thermiques de la permittivité et des pertes diélectriques des compositions 70%NBT-30%BT, 30%NBT-70%BT et 20%NBT-80%BT.....	107
IV.6. : Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de quelques compositions du système.....	109
IV.7. : Variations thermiques de la permittivité à 100 Hz de quelques compositions cubiques du système NBT-ST.....	109
IV.8. : Variations thermiques de la permittivité et des pertes diélectriques à $10^3, 10^4, 10^5$ et $10^6$ Hz de quelques compositions du système NBT-ST riches en NBT.....	111
IV.9. : Variations thermiques de la permittivité à $10^2, 10^3, 10^4$ et $10^5$ Hz de quelques compositions du système NBT-ST riches en ST.....	112
IV.10. : Variations de l'inverse de la permittivité en fonction de la température pour quelques phases du système NBT-BT.....	113
IV.11. : Variations de $\epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ en fonction de $(T-T_m)$ pour deux compositions du système NBT-ST.....	114
IV.12. : Variations thermiques du coefficient de couplage planaire $k_p$ de quelques céramiques du système NBT-BT.....	115
IV.13. : « Diagrammes d'états électriques » proposés pour les systèmes NBT-BT et NBT-ST.....	116

### Tableaux

IV.1 : Rayons ioniques et facteurs de tolérance.....	102
--	-----

## Résumé

Ce travail a été entrepris dans le cadre général des études sur les matériaux céramiques ferroélectriques exempts de plomb. A la suite de travaux antérieurs réalisés au SPCTS, le choix s'est porté sur les solutions solides des systèmes  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  (NBT-BT),  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{SrTiO}_3$  (NBT-ST) et  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{CaTiO}_3$  (NBT-CT). Les échantillons céramiques étudiés ont été préparés par voie solide. L'étude radiocristallographique a permis de délimiter les domaines d'existence à la température ambiante des diverses variétés cristallines dont la symétrie peut être rhomboédrique (domaines riches en NBT), quadratique, cubique ou orthorhombique selon que les compositions sont riches en BT, ST ou CT. L'étude des propriétés diélectriques en fonction de la température et de la fréquence a conduit à distinguer divers comportements dépendant de la composition et de la symétrie cristalline. La caractéristique la plus marquante est la présence pour tous les systèmes d'un domaine de composition assez large pour lequel les matériaux correspondant ont un comportement similaire à celui des relaxeurs, certainement dû au désordre cationique provoqué par les substitutions. Pour les systèmes NBT-BT et NBT-ST, un diagramme des états diélectriques a été proposé. Les coefficients piézoélectriques mesurés pour certaines compositions voisines des limites structurales peuvent laisser envisager une utilisation prochaine de ce type de matériaux dans des dispositifs électromécaniques.

**Mots-clés** :  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , matériaux ferroélectriques, propriétés diélectriques, relaxeurs.

## Abstract

This work is concerned with the study of lead-free ferroelectric ceramics. The investigated materials are  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  (NBT-BT),  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{SrTiO}_3$  (NBT-ST) et  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  -  $\text{CaTiO}_3$  (NBT-CT) solid solutions prepared by the conventional ceramic method. The room temperature solubility ranges were determined by XRD. From the results of dielectric measurements as a function temperature and frequency, several behaviours were obtained dependent on the composition. The main feature is the occurrence of a relaxor-type behaviour the origin of which being due to the cationic disorder provoked by the substitutions. A diagram of electrical states was proposed for the NBT-BT and NBT-ST systems. The values of the piezoelectric coefficients are likely to predict that some compositions would be used in electromechanical devices as lead-free components.

**Key-words** :  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , ferroelectric materials, dielectric properties, relaxors.