



HAL
open science

Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃- xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ / Corrélations structures et propriétés

Feres Benabdallah

► **To cite this version:**

Feres Benabdallah. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃- xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ / Corrélations structures et propriétés. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2013. Français. NNT : 2013BOR14782 . tel-00879222

HAL Id: tel-00879222

<https://theses.hal.science/tel-00879222>

Submitted on 2 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En cotutelle

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
UNIVERSITE DE SFAX - TUNISIE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Ferès BENABDALLAH

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et
électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ -
 $x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés**

Directeurs de recherche : M. H. Khemakhem et M. M. Maglione

Soutenue le : 20 mai 2013

Après avis de :

M. H. DAMMAK	Professeur – Ecole Centrale Paris	Rapporteur
M. K. RAOUDI	Professeur – Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. H. DAMMAK	Professeur – Ecole Centrale Paris	Rapporteur
M. K. RAOUDI	Professeur – Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur
M. Y. ABID	Professeur – Faculté des Sciences de Sfax	Examineur
M. M. MAGLIONE	Directeur de Recherche – ICMCB	Examineur
M. H. KHEMAKHEM	Professeur – Faculté des Sciences de Sfax	Examineur
Mme C. ELISSALDE	Directeur de Recherche – ICMCB	Examineur

Laboratoire : Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques

Adresse : Faculté des Sciences de Sfax, Route de la Soukra km 3.5 – B.P. n° 1171 – 3000
Sfax - Tunisie

Site internet : <http://www.fss.rnu.tn/>

Laboratoire : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Adresse : 87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex

Site internet : <http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr>



UNIVERSITÉ DE SFAX/ UNIVERSITÉ BORDEAUX I

FSS/ICMCB



Thèse en Cotutelle

***Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques
dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ /
Corrélations structures et propriétés***

Présentée par :

Feres Benabdallah

Pour obtenir le grade de Docteur

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Soutenue le 20/05/2013 devant la Commission d'Examen :

<i>M. DAMMAK, Hichem</i>	Professeur, Ecole Centrale Paris	rapporteur
<i>M. RAOUADI, Khaled</i>	Professeur, Faculté des Sciences de Bizerte	rapporteur
<i>M. ABID, Younes</i>	Professeur, Faculté des Sciences de Sfax	Examineur
<i>M. MAGLIONE, Mario</i>	Directeur de recherches, ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse
<i>Mme. ELISSALDE, Catherine</i>	Directeur de recherches, ICMCB, Bordeaux	Examineur
<i>M. KHEMAKHEM, Hamadi</i>	Professeur, Faculté des Sciences de Sfax	Directeur de thèse

2012 - 2013

A mes parents....

'Les mots sont insuffisants pour exprimer mes sentiments les plus profonds, les plus nobles pour vous. Ma persévérance et ma résolution d'escalader les chemins tortueux de la vie, de continuer sereinement mon rêve dans les circonstances les plus difficiles ne sont rien d'autre que les ombres de votre acharnement perpétuel pour garder le bonheur et la joie autour de moi.'

A mes deux frères Najeh et Fahd

A ma sœur Sihem et ma fiancée Chiraz

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques de la Faculté des Sciences de Sfax (Université de Sfax/Tunisie) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Université Bordeaux I/France).

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse M. Hamadi Khemakhem, professeur à la Faculté des Sciences de Sfax et M. Mario Maglione, directeur des recherches au CNRS pour m'avoir accueilli dans leurs unités de recherches, pour leur soutien sur toutes ces années, leurs conseils avérés et pour avoir su recadrer mes travaux quand cela s'est révélé nécessaire.

Je profite cette occasion pour remercier également Mme Catherine Elissalde pour avoir accepté de codiriger ma thèse et qui, au travers de ses commentaires et ses critiques constructives, m'a permis d'achever ce travail de façon très instructive et enrichissante.

A M. Younes Abid, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, j'adresse ma très vive gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus profonds et sincères vont également à M. Hichem Dammak, Professeur à l'Ecole Centrale Paris et M. Khaled Raouadi, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte d'avoir accepté d'être rapporteur.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Jens Kreisel, Directeur de recherches au Département des Sciences et d'Analyses des Matériaux (Luxembourg) et M. Dean S. Keeble, chargé des recherches au Département de Physique de l'Université de Warwick (Grande Bretagne) pour la collaboration fructueuse qui a permis, après des travaux intensifs sur la diffraction haute résolution sur poudre à l'ESRF de Grenoble, d'apporter des réponses aux problématiques soulevées par cette thèse.

Je suis redevable, et je tiens à ce qu'ils le sachent, à Messieurs Dominique Michaux et U-Chan Chung Seu qui m'ont fait bénéficier de leurs profondes connaissances de la technique SPS et à Monsieur Philippe Veber qui a su mettre à ma disposition les moyens propres à assurer la synthèse de monocristaux BCTZ dont les caractérisations physico-chimiques sont reportés en annexe 2 à la fin de ce mémoire.

Resteront présents à ma mémoire tous les chercheurs, ingénieurs, thésards et techniciens qui à un moment ou à un autre m'ont éclairé de leurs avis et par leurs interrogations. Sans oublier tous les autres, je citerai Annie, Regnault, Mickael, Anand, Marjorie, Delphin, Pierre, Elias... J'aurai également une pensée pour mes collègues de LMF et tous les personnels de l'ICMCB pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je garderai de ces trois années de thèse hautement créatrices, des souvenirs ineffaçables.

En réalité, le seul moyen naturel d'atteindre la vérité est la disposition naturelle de penser, lorsqu'elle est débarrassée de toutes les fausses idées et quand celui qui pense place toute sa confiance dans la miséricorde divine. La logique n'est rien d'autre qu'une description de l'action de penser et dans la plupart des cas la suit.

Abderrahmane Ibn Khaldoun / 1332-1406

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités et problématiques	
I.A. Généralités	6
I.A.1. Phénomène de la piézoélectricité	6
I.A.2. Matériaux Ferroélectriques	7
I.A.2.a. Définition	7
I.A.2.b. Domaines ferroélectriques	7
I.A.3. Transitions de phase	8
I.A.3.a. Théorie de Ginzburg- Landau	8
I.A.3.b. Aspects structuraux des transitions de phase	10
I.A.4. Equations de la piézoélectricité	11
I.A.5. Quantification de la réponse piézoélectrique	13
I.A.5.a. Couplage électromécanique	15
I.A.5.b. Facteur de qualité mécanique	15
I.A.6. Types des matériaux piézoélectriques	15
I.B. Evolution des propriétés électriques et électromécaniques dans les solutions solides de structure pérovskite	16
I.B.1. Structure pérovskite	16
I.B.2. Les solutions solides à base de plomb de structure pérovskite (cas du PZT)	18
I.B.2.a. Diagramme de phase de PZT : Nature de la phase morphotropique	18
I.B.2.b. Effet du dopage dans les céramiques de PZT	21
I.B.2.c. Contributions intrinsèque et extrinsèque à la réponse piézoélectrique dans les céramiques de PZT	22

I.B.2.d. Propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques de PZT dopé et non dopé au voisinage de la région morphotropique	23
I.B.3. Les solutions solides sans plomb de structure pérovskite	24
I.B.4. Modèle thermodynamique pour les structures pérovskites complexes	30
I.B.5. Choix du matériau : motivations et problématiques	31
Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes de calculs	
II.A. Synthèse des céramiques par voie solide	42
II.A.1. Mélange	42
II.A.2. Chamottage	42
II.A.3. Broyage et mise en forme	43
II.A.4. Frittage	
II.A.4.a. Description du mécanisme de frittage	43
II.A.4.b. Frittage flash ('Spark Plasma Sintering')	45
II.B. Caractérisations physico-chimiques	47
II.B.1. Etude de la structure par diffraction des RX	47
II.B.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	49
II.B.3. Etude de la composition par microsonde X	50
II.B.4. Mesures par spectroscopie d'impédance complexe	51
II.B.4.a. Rappels sur les mécanismes de polarisation : contributions à la permittivité diélectrique complexe	51
II.B.4.b. Mesures d'impédance complexe en fonction de la température et de la fréquence : principe et protocole expérimental	53
II.B.4.c. Mesures d'impédance en fonction de la température et du champ (bias) : non-linéarités diélectriques	55

II.B.5. Mesures piézoélectriques	57
II.B.5.a. Polarisation des échantillons	57
II.B.5.b. Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode de résonance électromécanique	58
II.B.5.c. Exploitation des mesures de résonance électromécanique : calcul des valeurs des éléments du circuit équivalent	59
II.B.6. Mesures pyroélectriques	65
II.B.7. Mesures ferroélectriques	66

**Chapitre III : Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et
électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$:
Corrélation structures et propriétés**

III.A. Introduction	70
III.B. Préparation des solutions solides du système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-}$ BaZrO_3 par voie solide classique	71
III.B.1. Synthèse de ZrO_2	71
III.B.2. Synthèse des céramiques BCTZ : contrôle de la formation de la phase pérovskite par Diffraction des RX	73
III.C. Microstructures des matériaux BCTZ élaborés	76
III.D. Contrôle et quantification de la composition par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde	78
III.E. Etude cristallographique du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$	81
III.E.1. Observation des phases et des transitions de phase dans les solutions solides BCTZ	84

III.E.2. Résolution structurale des phases du système pseudo-binaire (1-x) BTZ20-x BCT30 : Reconstruction du diagramme de phase	86
III.F. Etudes du spectre vibrationnel dans le système (1-x)BTZ20-x BCT30 par spectroscopie Raman	90
III.G. Etude des propriétés diélectriques des pérovskites complexes BCTZ	95
III.G.1. Evolution en fonction de la température et de la fréquence de la permittivité relative complexe dans BCTZ	95
III.G.2. Comportement diélectrique des céramiques BCTZ sous champ statique : caractéristiques non-linéaires	104
III.H. Caractérisations électromécaniques du système pseudo-binaire (1-x)BTZ20-xBCT30	106
III.I. Caractérisations ferroélectriques et pyroélectriques des céramiques BCTZ	115
III.J. Conclusions	118

Chapitre IV : Etude de l'effet de frittage flash (SPS) sur les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques des céramiques BCTZ

IV.A. Introduction	123
IV.B. Mise en forme et frittage des céramiques BCTZ par SPS	124
IV.C. Effet du frittage flash sur la microstructure des céramiques BCTZ	128
IV.D. Effet du frittage flash sur la structure cristallographique des céramiques BCTZ	132
IV.E. Effet du frittage flash sur les propriétés diélectriques des céramiques BCTZ	135
IV.F. Evolution des propriétés pyroélectriques, ferroélectriques et	

piézoélectriques dans les céramiques BCTZ mises en forme par SPS	138
IV.G. Conclusions	142
Conclusion générale et perspectives	145
Annexe 1	148
Annexe 2	170

Introduction Générale

Depuis les années 50, les céramiques piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ont été étudiées de manière intensive et massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons) en raison de leurs propriétés électromécaniques géantes. Cependant, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été progressivement mises en place, au Japon d'abord, puis en Europe, en Chine, aux Etats-Unis, dans le but de limiter l'usage des substances toxiques. Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT.

Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites complexes à base de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ et $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ lesquelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique [1]. Les solutions solides à base de BaTiO_3 investiguées révèlent en général des réponses électromécaniques assez faibles et peu stables en température et il avait fallu attendre jusqu'à la fin 2009 pour que Liu et Ren publient leur travail pionnier sur le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ dont les propriétés piézoélectriques dépassent celles de 'ultra-soft' PZT à température ambiante [2]. Depuis, le nombre d'articles visant à comprendre l'origine de cette réponse colossale ne cessent d'affluer.

Même si cette famille de pérovskites est explicitement exclue du champ d'application en micro-électromécanique à cause de leurs faibles températures de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, la re-investigation du diagramme de phase du système pseudo-binaire (température-composition) par les moyens de diffraction de haute résolution ainsi que la connaissance parfaite des corrélations entre les structures cristallines présentes et les réponses physiques record rapportées et confirmées plutard par de nombreux auteurs vont contribuer à mieux comprendre les mécanismes impliqués à l'échelle locale et à guider par conséquent les recherches futures pour la conception de nouvelles solutions solides sans plomb possédant des propriétés électromécaniques géantes.

Au démarrage de ma thèse (Novembre 2009), le travail original de Liu et Ren sur le système $(1-x)\text{BTZ}-x\text{BCT}$ n'était pas encore apparu et la bibliographie que j'avais faite vers cette époque sur l'évolution des propriétés piézoélectriques dans les solutions solides sans plomb de structure pérovskite -corrélation structures et propriétés- était très riche et vaste, si bien qu'il était difficile de sélectionner les matériaux pour la suite de la thèse. Ce n'est que deux mois après que nous avons pris la décision d'explorer à nouveau les propriétés structurales, électriques et électromécaniques des BCTZ. La problématique posée était de savoir si les réponses géantes observées étaient incontestablement associées à la zone morphotropique commençant par le point triple ($x=0.32$) ou plutôt à d'autres mécanismes physiques faisant intervenir la ou les phases cristallines présentes, la polarisation électrique et les contraintes électriques et thermiques imposées.

Ce travail de thèse s'intègre donc dans ce contexte et s'articule en deux parties :

- La première partie est consacrée essentiellement à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des céramiques de composition $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ ($x= 0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5) préparées par voie solide classique. Pour la première fois, des études structurales originales sont réalisées au voisinage du point triple, à l'aide de la diffraction des RX haute résolution (synchrotron) par les poudres. Celles-ci vont introduire des modifications majeures sur le diagramme de phase température-composition rapporté par Liu et Ren, permettant ainsi d'interpréter correctement le lien entre la structure cristallographique des matériaux étudiés et leurs propriétés intéressantes. Le modèle thermodynamique de la zone morphotropique déjà évoqué par ces auteurs sera alors revu sous la lumière des données structurales trouvées.

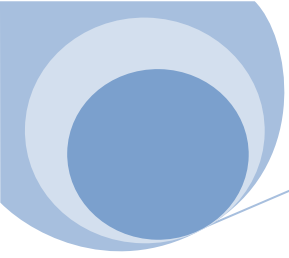
L'annexe 1 à la fin de ce rapport de thèse présente les affinements des diffractogrammes X à haute résolution par la méthode de Rietveld en fonction de la température et de la composition. Les paramètres structuraux affinés (taux et symétrie des phases en présence, paramètres de la maille cristalline, positions atomiques....) sont présentés sous forme des tableaux pour la série de compositions investiguées au sein du système $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$.

Les caractérisations diélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques sont effectuées de manière claire et détaillée sur des céramiques BCTZ avec excès de

1% mol. de TiO_2 (l'oxyde de titane étant choisi comme un agent de frittage). La connaissance approfondie du comportement de la polarisation en température et sous champ électrique est essentielle pour une meilleure compréhension des propriétés obtenues. Nous mettrons en évidence en particulier une grande flexibilité de la polarisation (caractère 'soft' électrique et élastique) qui viendra soutenir certains modèles expliquant l'origine des réponses électromécaniques géantes dans les pérovskites complexes.

- La deuxième partie rassemble les résultats de caractérisations des propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques massives BCTZ ($x=0.32$ et 0.5) mises en forme par frittage flash, une technique connue à l'échelle industrielle sous le terme SPS pour 'Spark Plasma Sintering'. Les différences dans les comportements physiques avec les mêmes compositions préparées par frittage conventionnel seront expliquées en termes d'effet de taille des grains (fluctuations importantes de composition, contraintes internes....) et de mobilité des murs de domaines.

A la fin de ce mémoire (Annexe 2), on rapporte les trois essais de croissance des cristaux BCTZ et leurs caractérisations physiques qui illustrent en particulier un passage continu d'un comportement relaxeur vers un autre ferroélectrique dans le système ternaire BaTiO_3 - BaZrO_3 - CaTiO_3 .



References

[1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton and T. Granzow, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1153 (2009)

[2] W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103, 257602 (2009)

Chapitre I

Généralités et Problématiques

Ce chapitre traite les caractéristiques générales des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et détaille l'évolution des propriétés électromécaniques dans les solutions solides de structure pérovskite avec et sans plomb. Différents modèles sont abordés pour expliquer les coefficients piézoélectriques géants observés à proximité de la zone morphotropique dans le cas de PZT puis dans le cas général des pérovskites complexes sans plomb.

La dernière partie est consacrée à la description du système étudié au cours de ce travail de thèse et évoque les problématiques à résoudre.

I.A. Généralités

I.A.1. Phénomène de la piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline: une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse.

Comme le montre la figure 1, parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centrosymétriques (dépourvues d'un centre d'inversion) et manifestent l'effet piézoélectrique à l'exception du groupe ponctuel (432).

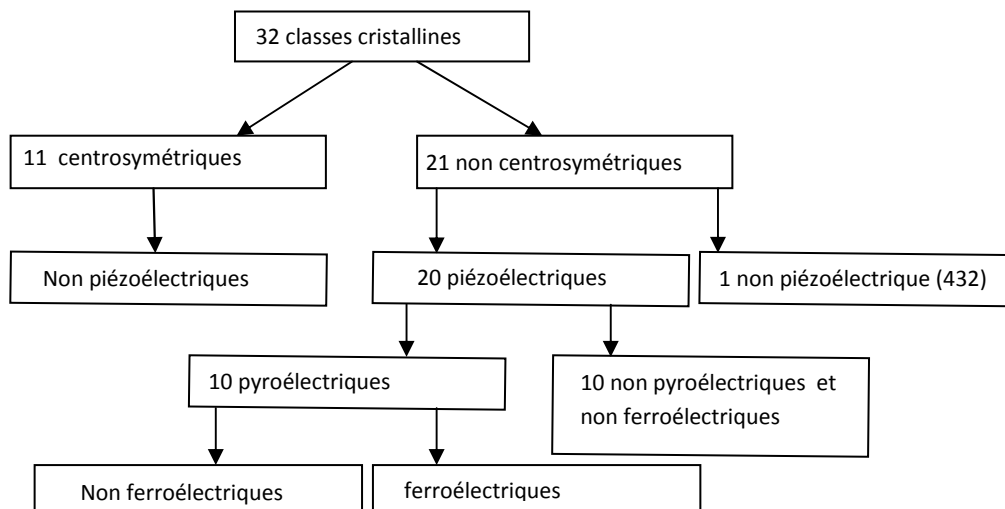


Fig.1 : Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température.

I.A.2. Matériaux Ferroélectriques

I.A.2.a. Définition

La ferroélectricité forme un sous groupe de la pyroélectricité. Un matériau ferroélectrique se caractérise par une température de transition structurale (T_c) entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (non polaire) et une phase basse température présentant une polarisation spontanée due à la distorsion spontanée de la maille cristalline [1,2]. Cette polarisation peut être réorientée ou même inversée (switching) selon des directions cristallographiques équivalentes sous l'effet du champ électrique extérieur, donnant lieu à un comportement hystérétique analogue à celui observé dans les matériaux ferromagnétiques sous l'effet d'un champ magnétique (fig.2). Le cycle d'hystérésis $P=f(E)$ est ainsi considéré comme la signature de la ferroélectricité.

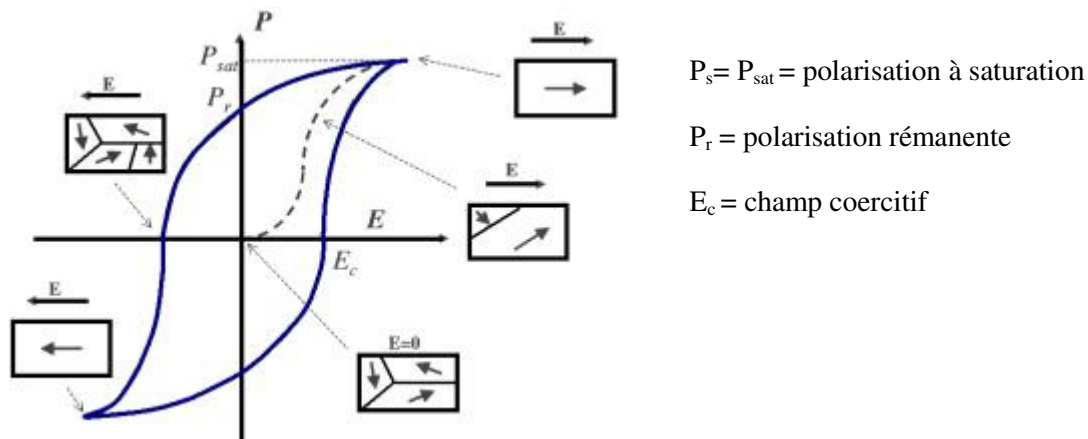


Fig.2 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

I.A.2.b. Domaines ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique est formé de régions homogènes appelées 'domaines' séparées par des parois ou murs de domaines. Chaque domaine possède un sens de vecteur de polarisation qui est différent de celui de son voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisation de différents domaines.

La configuration des domaines ferroélectriques n'est pas aléatoire mais obéit à des conditions de compatibilité mécanique et électrique. A titre d'exemple, la formation des domaines à partir de deux axes polaires j et k ne peut avoir lieu que si et seulement si :

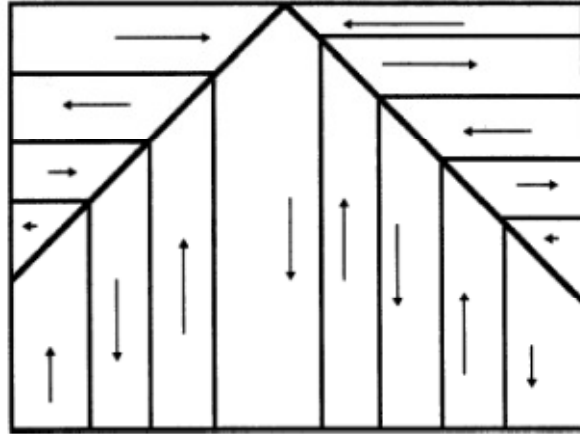


Fig.3 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques. Les murs séparant des états de polarisation d'orientation relative 180° sont ferroélectriques ; les autres sont ferroélastiques

$$\mathbf{e}^{(j)} - \mathbf{e}^{(k)} = 1/2 (\mathbf{a} \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{a}) \quad Eq.1$$

\mathbf{e} : déformation spontanée

$$(\mathbf{p}^{(j)} - \mathbf{p}^{(k)}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad Eq.2$$

\mathbf{p} : polarisation spontanée

\mathbf{n} : normale à l'interface

La première relation est la condition de compatibilité mécanique. Elle assure une intégrité mécanique de l'interface. La seconde est celle de compatibilité électrique. Elle assure une interface non chargée. Lorsque le nombre d'axes de polarisation devient élevé, la configuration des domaines devient plus compliquée et on a dans ce cas un système d'équations dont les solutions permettent de regrouper les domaines en différentes classes [3,4].

Dans le cas des matériaux de structure pérovskite (exemple BaTiO₃), la phase de symétrie quadratique est formée des domaines à 180° et à 90° alors que celle de symétrie rhomboédrique contient des domaines à 180°, à 109° et à 71°. Sous l'effet d'un champ électrique, la réorientation de ces domaines entraîne des distorsions importantes de la maille et par conséquent une déformation macroscopique du cristal [5].

I.A.3. Transitions de phase

I.A.3.a. Théorie de Ginzburg- Landau

La théorie thermodynamique de Landau permet de décrire l'équilibre d'un système qui présente une transition de phase en introduisant un paramètre d'ordre [6]. La transition sépare

une phase ordonnée à basse température d'une autre désordonnée et plus symétrique à haute température. Pour un matériau ferroélectrique, le paramètre d'ordre est la polarisation.

Dans l'hypothèse de Landau, l'énergie libre est une fonction analytique du paramètre d'ordre et peut être développée sous la forme suivante :

$$F(P, T) = \alpha_0 + \frac{1}{2} \alpha_1 P^2 + \frac{1}{4} \alpha_2 P^4 + \frac{1}{6} \alpha_3 P^6 - E \cdot P \quad \text{Eq.3}$$

où α_i sont des coefficients qui dépendent de la température et E est le champ électrique appliqué

Il faut noter que cette série ne contient pas de termes impairs pour des raisons de symétrie.

A l'équilibre thermique du système, les états stables de la polarisation électrique sont obtenus en minimisant l'énergie libre par rapport au paramètre P:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad \text{Eq.4}$$

Cette équation donne une expression du champ électrique en fonction de la polarisation :

$$E = \alpha_1 P + \alpha_2 P^3 + \alpha_3 P^5 \quad \text{Eq.5}$$

Ainsi, on peut obtenir l'expression de la susceptibilité linéaire au dessus de la transition en dérivant l'équation 5 par rapport à P et en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1 :

$$\chi = \frac{1}{\alpha_1} \quad \text{Eq.6}$$

Dans la théorie de Landau, on suppose que α_1 s'écrit de la manière suivante, T_0 étant la température de Curie :

$$\alpha_1 = a (T - T_0) \quad \text{Eq.7}$$

En combinant les équations (6) et (7), on trouve ainsi que la susceptibilité diélectrique obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq.8}$$

où C est la constante de Curie et T_0 est inférieure ou égale à la température de transition T_c . Généralement on peut distinguer deux cas qui dépendent des coefficients de l'équation (3) :

- $\alpha_2 > 0$ et $\alpha_3 \approx 0$, correspondant à une transition de phase du second ordre. La polarisation varie d'une manière continue au voisinage de la température de transition (fig.4)

- $\alpha_2 < 0$ et $\alpha_3 > 0$, donnant lieu à une transition de phase du premier ordre. La polarisation varie dans ce cas de façon discontinue au voisinage de la transition (fig.5).

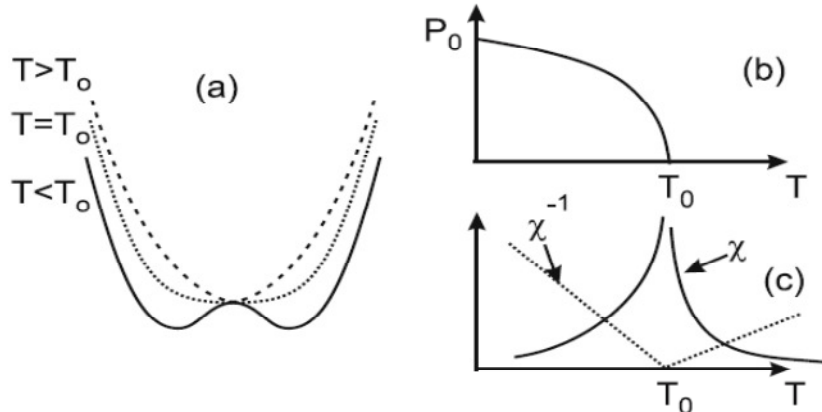


Fig.4 : Transition de phase de 2nd ordre. (a) l'énergie libre en fonction de la polarisation pour $T > T_0$, $T = T_0$ et $T < T_0$; (b) polarisation spontanée en fonction de la température; (c) la susceptibilité diélectrique et son inverse en fonction de la température.

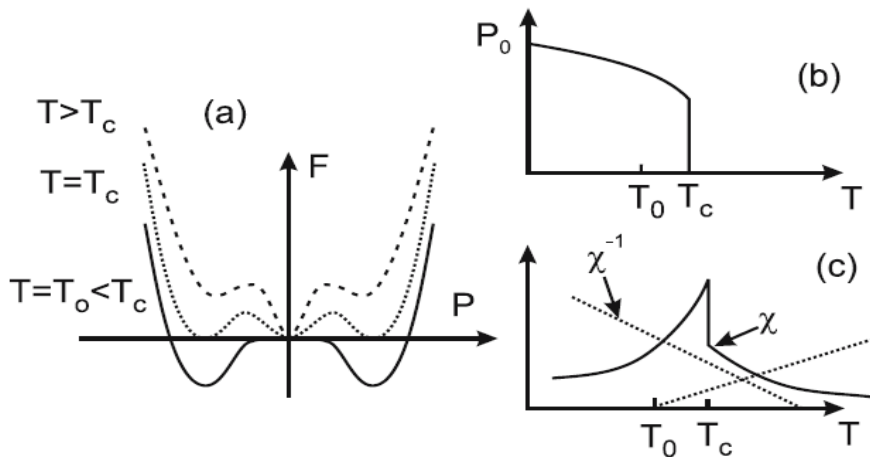


Fig.5 : Transition de phase de 1^{er} ordre. (a) l'énergie libre en fonction de la polarisation à $T > T_c$, $T = T_c$ et $T = T_0 < T_c$; (b) la polarisation spontanée en fonction de la température; (c) la susceptibilité diélectrique et son inverse en fonction de la température

I.A.3.b. Aspects structuraux des transitions de phase

- Mécanisme displacif : Lorsqu'un matériau ferroélectrique est refroidi à une température inférieure à T_c , on assiste à un déplacement des ions dans la maille en dehors de leurs positions d'équilibre occupées dans la phase haute température, induisant ainsi des dipôles dirigés suivant l'axe de déplacement. C'est le cas des matériaux de structure pérovskite (fig.6).

- Mécanisme ordre-désordre : les dipôles permanents existent même dans la phase haute température mais leur orientation relative est parfaitement aléatoire et par suite la polarisation macroscopique est nulle. C'est l'orientation de ces dipôles selon des axes préférentiels de la structure basse température qui provoque l'apparition d'une polarisation spontanée.

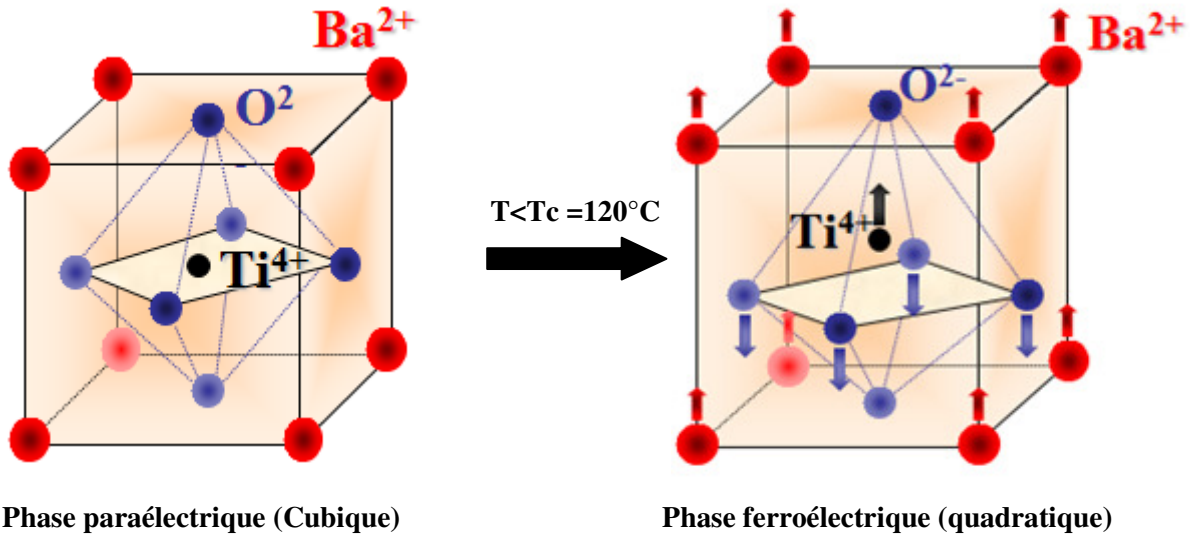


Fig.6 : Transition de phase de type displacif dans la structure pérovskite de BaTiO₃. Le déplacement relatif des ions Ti⁴⁺ et O²⁻ dans des directions opposées est à l'origine de l'apparition d'une polarisation spontanée.

I.A.4. Equations de la piézoélectricité

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre les grandeurs électriques (champ électrique E , déplacement électrique D) et les grandeurs mécaniques (contrainte T , déformation S). Elle peut être décrite mathématiquement à partir d'un modèle phénoménologique faisant intervenir des potentiels thermodynamiques. L'ensemble des équations décrivant l'effet piézoélectrique dépendent alors du choix de la grandeur thermodynamique et des variables indépendantes utilisées [7]. Dans le cas d'un matériau piézoélectrique sous des conditions adiabatiques et isothermes, la fonction de Gibbs élastique G_1 est définie comme:

$$G_1 = -\frac{1}{2} \left(s_{ijkl}^D T_{ij} T_{kl} + 2 g_{nij} D_n T_{ij} \right) + \frac{1}{2} \beta_{mn}^T D_m D_n \quad Eq.9$$

où g est le coefficient piézoélectrique de tension, s est la compliance élastique et β est l'inverse de la permittivité. Les variables indépendantes dans (9) sont la contrainte T et le déplacement électrique D .

Les équations linéaires de la piézoélectricité sont obtenues en dérivant l'équation (9) :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{ij} = -\frac{\partial G_1}{\partial T_{ij}} = s_{ijkl}^D T_{kl} + g_{nij} D_n \\ E_m = \frac{\partial G_1}{\partial D_m} = \beta_{mn}^T D_n - g_{nij} T_{ij} \end{array} \right\} \quad Eq.10$$

où S est la déformation relative et E est le champ électrique.

Il existe d'autres représentations des équations linéaires de piézoélectricité qui dérivent d'autres grandeurs thermodynamiques [8]. L'ensemble de ces équations (y compris l'équation (10)) sont données avec des éléments des tenseurs notés de manière condensée en utilisant les conventions de Voigt schématisée figure 7 :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_p = s_{pq}^D T_q + g_{pm} D_m \\ E_m = \beta_{mn}^T D_n - g_{pm} T_p \end{array} \right\} \quad Eq.11$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_p = s_{pq}^E T_q + d_{pm} E_m \\ D_m = \varepsilon_{mn}^T E_n + d_{pm} T_p \end{array} \right\} \quad Eq.12$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_p = c_{pq}^E S_q - e_{pm} E_m \\ D_m = \varepsilon_{mn}^S E_n + e_{pm} S_p \end{array} \right\} \quad Eq.13$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_p = c_{pq}^D S_q - h_{pm} D_m \\ E_m = \beta_{mn}^S D_n - h_{pm} S_p \end{array} \right\} \quad Eq.14$$

(^x) indique que la grandeur considérée est à x constant ou nul

Les paramètres des équations (11-14) sont des tenseurs en raison de la dépendance directionnelle des propriétés du matériau (anisotropie). Les couples des indices (m, n) et (p, q) varient entre (1 à 3) et (1 à 6) respectivement .

Les coefficients élastiques c et s sont des tenseurs d'ordre 4 constituant une matrice (6x6). Les grandeurs électriques ε et β sont des tenseurs d'ordre 2 représentés par une matrice (3x3). Quant aux coefficients piézoélectriques d, e, g et h , ils sont des tenseurs d'ordre 3 et forment une matrice de (3x6). Le nombre des éléments de ces tenseurs peuvent être réduits par des considérations de symétrie [9].

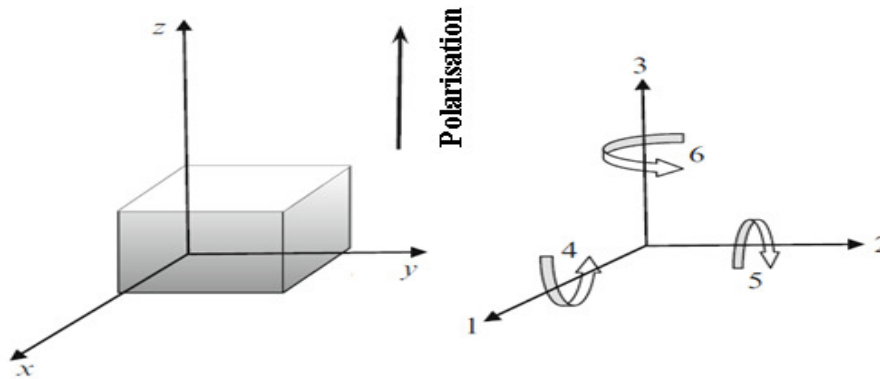


Fig.7 : Notation tensorielle utilisée dans les équations (11-14). L'axe de polarisation est suivant l'axe (3)

A titre d'exemple, pour une céramique ferroélectrique polarisée suivant l'axe 3 mais dont l'orientation des cristallites ne présente pas de direction privilégiée, la symétrie est de type (∞mm) et les matrices des coefficients piézoélectriques, diélectriques et élastiques sont réduites à :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

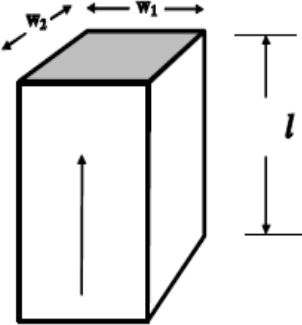
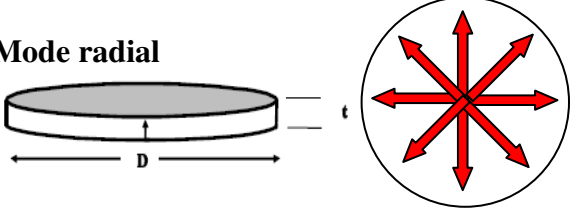

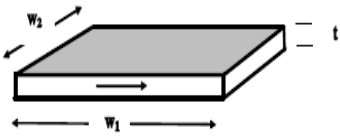
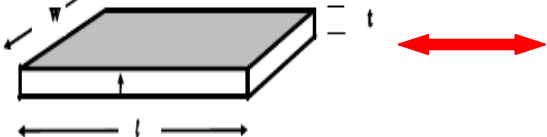
$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{bmatrix}$$

Ces coefficients seront utilisés pour la modélisation des propriétés piézoélectriques de nos céramiques polarisées.

I.A.5. Quantification de la réponse piézoélectrique

Un matériau piézoélectrique, excité par un champ électrique alternatif de faible intensité (quelques volts /cm) et de pulsation ω , se déforme en générant une onde acoustique de même pulsation : plus explicitement, lorsque ω est égale à un mode propre de résonance du matériau, une résonance est induite. Cette résonance électromécanique dépend de la géométrie

de l'échantillon, de la direction du champ d'excitation E et de la polarisation. La caractérisation d'un résonateur piézoélectrique nécessite différentes géométries avec des dimensions bien définies, afin de contraindre la vibration dans une direction spécifiée et d'assurer la séparation des modes de résonances (tableau 1)

Mode de vibration	Dimensions	Constantes mesurées
Mode longitudinal 	$l > 5w_1, l > 5w_2$	$k_{33}, d_{33}, g_{33}, \epsilon_{33}^T, \epsilon_{33}^S$ $s_{33}^D, s_{33}^E, Q_{33}$
Mode radial 	$20t < D$	$k_p, d_{31}, \epsilon_{33}^T$ s_{11}^E, s_{12}^E
Mode en épaisseur 	$10t < w_1, 10t < w_2$ pour un disque ($20t < D$)	$k_t, e_{33}, h_{33}, \epsilon_{33}^S$ c_{33}^D, c_{33}^E, Q_t
Mode de cisaillement 	$w_1 \text{ et } w_2 > 10t$	$k_{15}, d_{15}, g_{15}, \epsilon_{11}^T, \epsilon_{11}^S$ $s_{55}^D, s_{55}^E, c_{55}^D, c_{55}^E, Q_{15}$
Mode transverse ou latéral 	$l > 10t, w > 3t \text{ et } l > 3w$ pour un disque ($20t < D$)	$k_{31}, d_{31}, g_{31}, \epsilon_{33}^T$ $s_{11}^D, s_{11}^E, Q_{31}$

Tab. 1 : Modes de résonance fondamentaux pour la caractérisation d'un matériau piézoélectrique : la géométrie, les dimensions de l'échantillon et la direction de polarisation (axe 3 toujours perpendiculaire aux électrodes grisées), sont des éléments déterminants pour sélectionner les modes de vibration

I.A.5.a. Couplage électromécanique

Le couplage électromécanique définit la capacité d'un matériau piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Il n'est pas relié aux pertes ni au rendement mais traduit plutôt une adaptation entre ces deux formes d'énergie du matériau.

Le coefficient de couplage est obtenu à partir d'une étude thermodynamique du système considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques. Il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$k_{ij}^2 = \frac{\text{énergie mécanique transformée (S et T) dans la direction } i}{\text{énergie électrique fournie (E et D) dans la direction } j}$$

k_{ij} varie suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration provoqué (tableau.1) et dépend des coefficients élastiques, diélectriques et piézoélectriques. Les expressions du facteur de couplage pour les cinq modes de résonance piézoélectrique sont :

- **mode longitudinal** $k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}^E \varepsilon_{33}^T}}$
- **mode transverse** $k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \varepsilon_{33}^T}}$
- **mode radial** $k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2 s_{11}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E}}$
- **mode en épaisseur** $k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{c_{33}^D \varepsilon_{33}^S}}$
- **mode de cisaillement** $k_{15} = \frac{d_{15}}{\sqrt{\varepsilon_{11}^T s_{55}^E}}$

I.A.5.b. Facteur de qualité mécanique

Ce facteur caractérise les pertes mécaniques dans le matériau. Il peut être écrit de la manière suivante :

$$Q_m = \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

I.A.6. Types des matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont synthétisés sous différentes formes en utilisant différentes techniques :

- **Les céramiques** : ce sont généralement des solutions solides de structure pérovskite dans un système binaire ou ternaire. Les céramiques de zircono-titanate de plomb ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) ont été découvertes en 1954 et sont de loin les plus utilisées à l'échelle industrielle en raison de leurs propriétés électromécaniques géantes et

stables en fonction de la température. Actuellement et pour des raisons environnementales, des recherches intensives sont axées sur l'élaboration des solutions solides sans plomb de structure pérovskite ayant des propriétés comparables à celles de PZT.

- **Les polymères** : l'effet piézoélectrique dans le polymère synthétique, polyvinylidène difluorure (PVDF) $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$, polarisé a été mis en évidence par KAWAI en 1969. Cette découverte a suscité un engouement pour ce thème de recherche. Dans l'industrie, ce sont essentiellement le PVDF et ses dérivés qui sont couramment utilisés [10].
- **Les cristaux** : ce sont généralement des oxydes ferroélectriques qui possèdent des structures en domaines. On distinguera alors les monocristaux monodomains et polydomaines selon qu'une ou plusieurs directions de polarisation coexistent dans le cristal. Les propriétés d'un monocristal piézoélectrique sont optimisées en jouant sur la composition chimique, l'orientation cristallographique et la structure des domaines ferroélectriques. Les coefficients piézoélectriques les plus élevés sont obtenus pour les cristaux polydomaines de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-xPT, $x=0,35$) et $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZN-xPT, $x=0,08$) de symétrie rhomboédrique orientés suivant la direction [001] [11].
- **Les composites** : ce sont des céramiques massives divisées et plongées dans une matrice non piézoélectrique (une résine). Ces matériaux possèdent des performances plus intéressantes que les céramiques dans le domaine des transducteurs acoustiques hautes fréquences. En effet, leurs meilleurs coefficients de couplage électromécaniques couplés avec leurs impédances acoustiques plus adaptées permettant une bonne résolution en imagerie médicale.

I.B. Evolution des propriétés électriques et électromécaniques dans les solutions solides de structure pérovskite : corrélation structure / propriétés

Comme l'immense majorité des matériaux piézoélectriques sont de structure pérovskite, nous rappelons ici leurs propriétés fondamentales.

I.B.1. Structure pérovskite

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite forment une famille de composés de formule ABO_3 dont la structure est apparentée à celle du titanate de calcium CaTiO_3 . La phase prototype peut être décrite comme une simple maille cubique centrosymétrique avec un

groupe spatial Pm3m (O_h). La structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. Le cation A^{n+} de grand rayon ionique, généralement mono ou bivalent, se place au sommet du cube tandis que le cation B^{m+} , de faible rayon ionique et qui est généralement tétra ou pentavalent, est localisé au centre. L'atome d'oxygène occupe le milieu des faces du cube (figure 8).

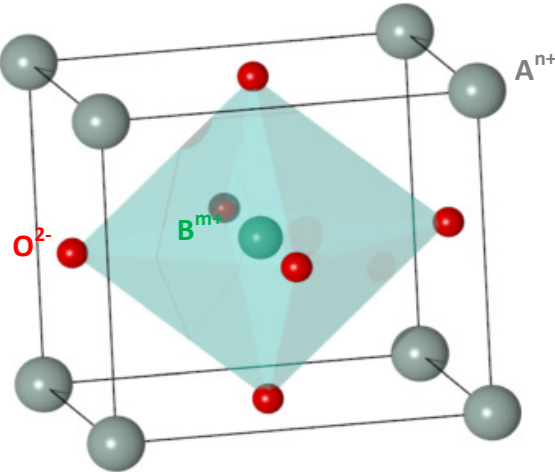


Fig.8 : Maille prototype de la pérovskite ABO_3

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs essentiels :

- La polarisabilité ou la covalence des liaisons chimiques
- Le facteur de tolérance 't' de Goldschmidt qui est fonction des rayons ioniques de A^{n+} , B^{m+} et O^{2-} et qui s'exprime par la relation [12]:

$$t = \frac{r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{B^{m+}} + r_{O^{2-}})}$$

ou $r_{A^{n+}}$, $r_{B^{m+}}$ et $r_{O^{2-}}$ sont respectivement les rayons ioniques de A^{n+} , B^{m+} et O^{2-} .

Généralement, la structure pérovskite est stable pour t compris entre 0,9 et 1,1. Une grande déviation de t de l'unité empêche systématiquement la cristallisation du composé de formule ABO_3 dans une structure pérovskite.

Il faut noter que des considérations géométriques favorisent une distorsion quadratique pour $t > 1$ à température ambiante. Cependant, ceci n'est pas le cas réellement pour plusieurs pérovskites possédant un facteur de tolérance supérieur à 1 ; ils sont en effet cubiques et donc

non ferroélectriques à température ambiante. Pour $t < 1$, des symétries plus basses (orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique...) sont souvent favorisées [13].

La maille pérovskite peut donc subir différentes distorsions accompagnées souvent par une rotation des octaèdres d'oxygènes:

- (a) selon la direction [100] induisant une symétrie quadratique
- (b) selon la direction [110] entraînant une symétrie orthorhombique
- (c) selon la direction [111] entraînant une symétrie rhomboédrique
- (d) selon des directions [hk0] ou [hkl] induisant une symétrie monoclinique ou triclinique respectivement.

La distorsion quadratique peut avoir lieu selon 3 directions [100] équivalentes en développant une polarisation spontanée selon +/- [1,0,0], +/- [0,1,0] et +/- [0,0,1]. Par analogie, on a 12 orientations possible de la polarisation dans la phase orthorhombique, 8 dans la phase rhomboédrique, 24 dans la phase monoclinique et 48 dans la phase triclinique.

I.B.2. Les solutions solides à base de plomb de structure pérovskite (cas du PZT)

I.B.2.a. Diagramme de phase de PZT : Nature de la phase morphotropique

Les céramiques de zircono-titanate de plomb de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) sont des solutions solides formées à partir du mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de plomb PbTiO_3 et de zirconate de plomb PbZrO_3 . PbTiO_3 est cubique paraélectrique à haute température et transite à 490°C (transition du 1^{er} ordre) vers une phase quadratique ferroélectrique alors que PbZrO_3 est antiferroélectrique à température ambiante (symétrie orthorhombique) et passe à 230°C vers une phase cubique paraélectrique.

La structure cristallographique de PZT dépend étroitement de la fraction molaire 'x' de PbTiO_3 et de la température. La figure 9 montre le diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 proposé par Woodward et al.[14].

La phase haute température est de symétrie cubique quelque soit la composition. En dessous de T_c , le diagramme est marqué par l'existence d'une frontière de phase morphotropique divisant la région ferroélectrique en deux parties : une région riche en titane de symétrie quadratique ($P4mm$) et une autre riche en zirconium de symétrie rhomboédrique laquelle est divisée en deux zones basse et haute température de symétrie $R3c$ et $R3m$ respectivement. La frontière de phase morphotropique (FPM) se localise à proximité de $x=0,48$ où les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont maximales [15-17].

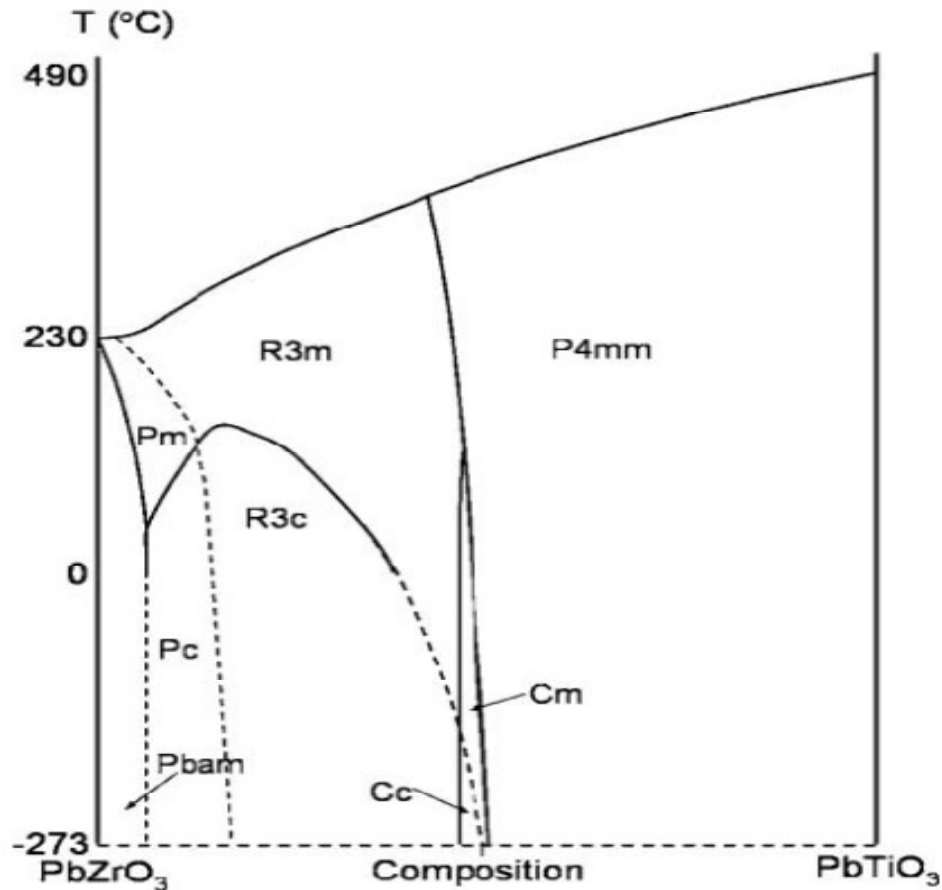


Fig.9 : Diagramme de phase du système binaire $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ d'après Woodward et al. [14]

Différents modèles ont été élaborés pour expliquer le comportement des céramiques ferroélectriques de PZT au voisinage de la zone morphotropique :

- Les compositions de la FPM présentent des fortes constantes diélectriques et piézoélectriques ainsi qu'une polarisation rémanente importante dues à la coexistence de phase de symétrie quadratique et rhomboédrique. Ce fait permet de développer 14 directions possibles de la polarisation spontanée et par suite 14 directions selon lesquelles le matériau peut être polarisé sous l'effet d'un champ électrique extérieur [18].
- La région morphotropique est formée par une phase monoclinique stable qui joue le rôle du pont liant la phase de symétrie rhomboédrique à celle de symétrie quadratique (fig.10). L'axe polaire de la phase monoclinique est contenu dans le plan (110) et orienté suivant une direction intermédiaire entre celles des axes polaires de deux phases extrêmes [19-20]. Les propriétés électromécaniques géantes observées pour les compositions de la région morphotropique sont ainsi corrélées à la rotation de la

polarisation de manière continue dans le plan monoclinique induisant une déformation intrinsèque de la maille cristalline [21-22].

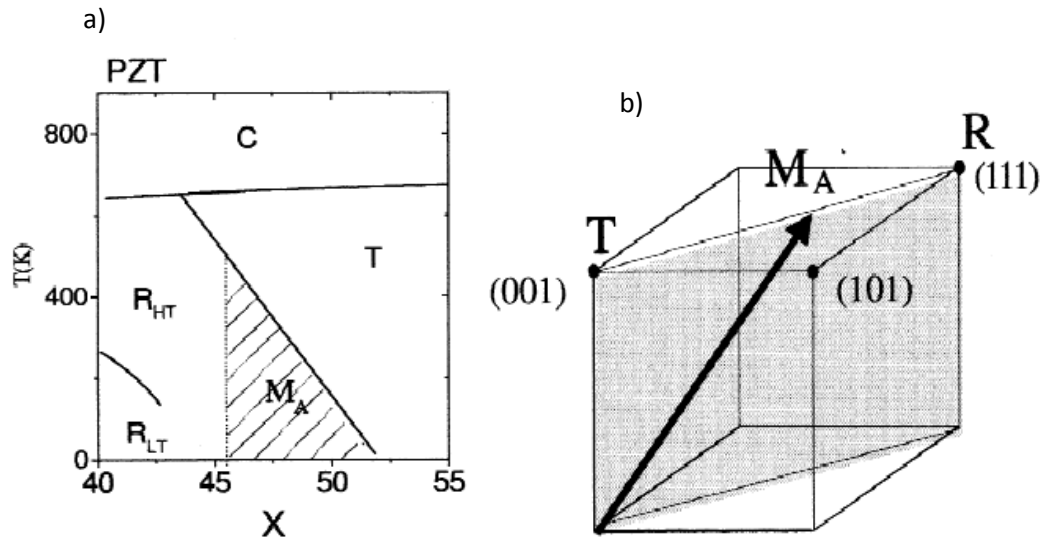


Fig.10 : (a) Diagramme de phase de PZT proposé par Noheda et al. : mise en évidence de l'existence de la phase monoclinique dans la région morphotropique. (b) rotation continue du vecteur de polarisation de la phase monoclinique dans le plan (110) entre les deux phases quadratique et rhomboédrique : celle-ci est à l'origine des propriétés colossales de PZT au voisinage de FPM.

- Récemment, un modèle a été développé pour expliquer l'origine de la phase monoclinique observée au voisinage de la région morphotropique pour les oxydes ferroélectriques complexes (PZT, PMN-PT et PZN-PT). Il est basé sur la miniaturisation des domaines de symétrie quadratique ou rhomboédrique (taille de quelques dizaines de nanomètres) due à la faible densité d'énergie des murs de domaines en adoptant une structure martensitique (fig.11). Ainsi, la zone morphotropique est formée par des microdomaines ferroélectriques de taille nanométrique indiscernables qui peuvent être vus comme des macrodomaines homogènes de la phase monoclinique ('adaptive phase model') dont les paramètres de maille sont fonction de ceux de la phase quadratique ou rhomboédrique en moyennant sur plusieurs nanodomaines [23-26].

Il est évident que la nature de la phase morphotropique est si complexe que le débat entre les scientifiques n'est pas achevé de nos jours. Glazer et al. suggèrent que la phase monoclinique existe localement (à l'échelle de quelques mailles élémentaires) pour toutes les compositions de la solution solide de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ en considérant les phases quadratique et

rhomboédrique comme des distorsions monocliniques mais avec différents degrés de désordre structural : *la notion de région morphotropique n'existe plus dans ce cas*. En revanche, l'extension de l'étude structurale sur une grande échelle (≈ 100 nm) en utilisant la diffraction des RX haute résolution ou neutronique limite la présence de la phase monoclinique uniquement aux compositions de FPM [27].

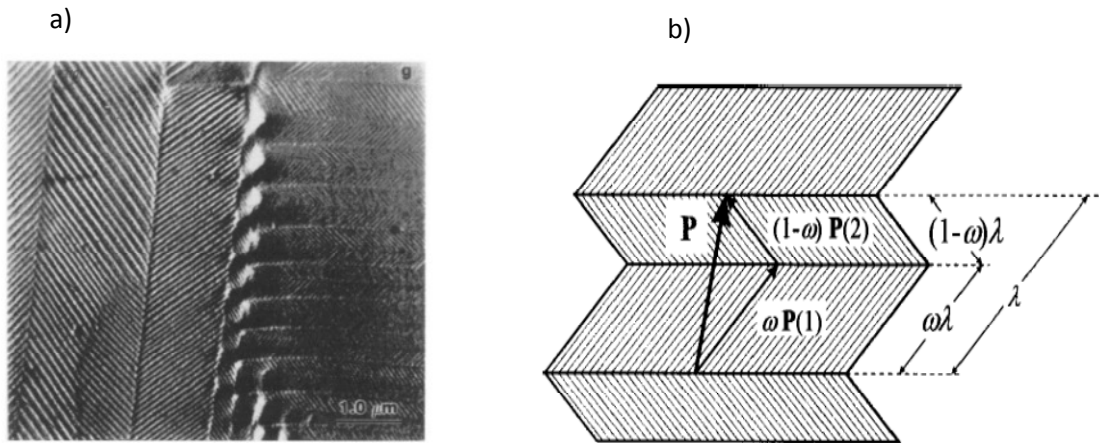


Fig.11 : a) Configuration des domaines dans une structure martensitique : les rayures alternées (blanches et noires) représentent des nanodomaines quadratiques jumelés ('domain twinning') avec des directions alternées de l'axe polaire. Ces nanodomaines deviennent les macrodomaines de la phase hybride ('adaptive phase'). b) Polarisation moyenne de la phase ferroélectrique hybride (monoclinique) formée par des nanodomaines quadratiques à 90° : ω est la fraction volumique des domaines de polarisation P_1 et λ représente la taille de domaine de la phase hybride de symétrie monoclinique.

La caractérisation des cristaux de PZT par diffraction neutronique a permis de mieux comprendre l'évolution de la structure cristalline des compositions au voisinage de la phase morphotropique. En effet, Phelan et al. ont mis en évidence une coexistence de phase rhomboédrique (R3m/R3c) et monoclinique (Cm) pour les cristaux étudiés ($x=0.325$ et $x=0.46$). Le résultat le plus impressionnant dans cette étude est l'évolution graduelle de la structure de PZT d'une phase rhomboédrique prédominante à grande échelle pour les compositions loin de la FPM à une phase monoclinique omniprésente (à grande échelle) pour les compositions à proximité de la FPM sous l'effet de la substitution du zirconium par du titane [28].

I.B.2.b. Effet du dopage dans les céramiques de PZT

Les propriétés physiques des céramiques PZT dépendent fortement des substitutions cationi-

ques (dopage) en site A ou en site B de la maille pérovskite. Généralement, on peut classer les PZT en deux grandes familles selon la valence du dopant et celle de l'ion substitué :

- Dans les PZT durs, les dopants sont de valence inférieure à celle de l'ion substitué. Ce sont des ions accepteurs (Na^+ et K^+) en site A ou (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} et Ni^{2+}) en site B) induisant la création des lacunes d'oxygènes et une contraction de la maille pérovskite. Ceci entraîne une augmentation du champ coercitif et du facteur de qualité mécanique mais abaisse la permittivité diélectrique, les pertes, le coefficient de couplage et la température de Curie. De plus, la taille des grains des céramiques devient plus faible.

Il faut remarquer que la présence des lacunes d'oxygènes bloque le mouvement des murs de domaines et par suite la polarisation est plus difficile sous l'action d'un champ électrique.

- Dans les PZT doux, les dopants sont de valence supérieure à celle de l'ion substitué. Ce sont des ions donneurs (La^{3+} en site A ou Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B) dont l'excès de charge positive induit des lacunes cationiques.

De point de vue électrique et électromécanique, les PZT doux possèdent une grande permittivité, de fortes pertes diélectriques et un coefficient de couplage élevé. Cependant, on observe une diminution du champ coercitif, de la température de Curie et du facteur de qualité mécanique.

I.B.2.c. Contributions intrinsèque et extrinsèque à la réponse piézoélectrique dans les céramiques de PZT

De manière générale, il existe deux types de contribution aux réponses diélectriques et piézoélectriques dans les céramiques ferroélectriques. Le premier type est dit intrinsèque et il est dû à la distorsion de la maille cristalline sous l'effet d'un champ électrique. L'autre type est appelé extrinsèque, il est lié au mouvement des murs de domaines auxquels on attribue plus de la moitié des réponses diélectriques et électromécaniques [29-31].

Il faut noter que les murs de domaines à 90° , 71° et 109° ferroélastiques affectent à la fois les propriétés diélectriques et piézoélectriques alors que les murs de domaine à 180° non ferroélastiques affectent seulement la réponse diélectrique du matériau.

Comme le mouvement des murs des domaines est un mécanisme thermiquement activé, il est possible de discriminer les deux contributions en mesurant la réponse piézoélectrique des PZT

à très basse température. En effet à des températures voisines de 0 K, les parois de domaines sont figées et les valeurs des grandeurs mesurées correspondent uniquement à la réponse intrinsèque [32].

Une autre méthode se basant sur la technique de diffraction des RX haute résolution (synchrotron) s'avère efficace pour différencier entre les deux contributions dans les céramiques de PZT durant le processus de polarisation [33]. La réponse intrinsèque est évaluée à partir de décalage des pics de diffraction alors que la réponse extrinsèque est déterminée à partir du changement des intensités des pics sous l'effet du champ appliqué (fig.12).

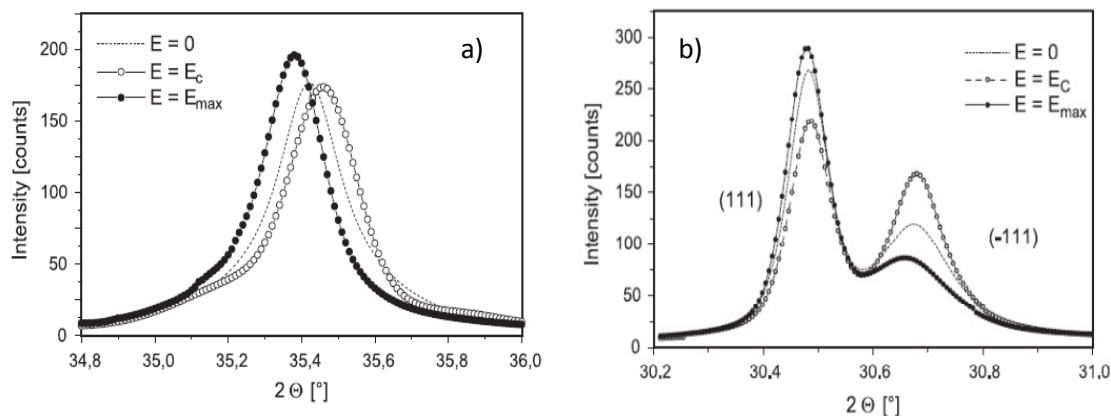


Fig.12 : Evolution des pics de diffraction pour une céramique de PZT doux de structure rhomboédrique sous l'effet du champ électrique (composition proche de la phase morphotropique): (a) le décalage de pic (200) traduit la déformation de la maille pérovskite (contraction/ expansion). (b) le changement des intensités des pics (111)/(-111) est corrélé au mouvement des murs des domaines ferroélastiques (rotation de polarisation différente de 180° lors du croisement du mur de domaine)[34,35].

I.B.2.d. Propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques de PZT dopé et non dopé au voisinage de la région morphotropique

Comme on vient de voir précédemment, les propriétés des céramiques de PZT dépendent fortement de la composition (propriétés maximales pour la zone morphotropique) , des modifications chimiques (dopage) , de la température , du champ électrique (réorientation des domaines)..... Dans le tableau ci-dessous, on rappelle les propriétés diélectriques et électromécaniques à température ambiante pour quelques compositions de PZT (dopé et non dopé) au voisinage de la zone morphotropique [36] :

Céramique PZT	T_c (°C)	ϵ	tg δ	Coefficient piézoélectrique		Coefficient de couplage	
				d_{31} (pC/N)	d_{33} (pC/N)	k_{31}	k_{33}
PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃	386	730	0.004	-93	220	0.31	0.67
PZT-4 (dur)	328	1300	0.004	-123	289	0.33	0.70
PZT-5 (doux)	365	1700	0.02	-171	374	0.34	0.60

PZT-4 : (Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃

PZT-5 : Pb_{0.988}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.976}Nb_{0.024}O₃

I.B.3. Les solutions solides sans plomb de structure pérovskite

Des recherches intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT. Une prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux, à savoir limiter la toxicité du plomb et résoudre les problèmes liés à la récupération et au recyclage du matériau en fin de vie, était la force motrice de ces travaux. Ceci a amené les chercheurs à se pencher sur des solutions solides à base de titanate de barium, de niobate de potassium et de sodium, de titanate de sodium et de bismuth, etc.. En s'inspirant du modèle de PZT, le but était de construire un diagramme de phase contenant une zone morphotropique où les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont optimales sur un grand intervalle de température.

Les solutions solides sans plomb de structure pérovskite sont généralement obtenues à partir des systèmes binaires ou ternaires formant des diagrammes de phase à partir de deux ou trois composés dont la symétrie de l'état ferroélectrique est différente. Ici, on présente les diagrammes de phase ferroélectrique pour quelques systèmes sans plomb possédant des propriétés intéressantes au voisinage de la zone morphotropique :

- ***Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ / Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ -Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃- BaTiO₃***

Découvert par Smolenskii et al. en 1960, le titanate de sodium et de bismuth Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) de structure pérovskite est ferroélectrique à température ambiante [37]. Cependant, une transition diffuse (comportement relaxeur) a lieu à température comprise entre 200 et 320°C séparant une phase de symétrie rhomboédrique d'une autre de symétrie quadratique. La transition de phase quadratique –cubique est observée à 540°C [38-40].

Il faut noter que la nature de la phase comprise entre 200-320°C était souvent un sujet de débat entre les scientifiques. Des travaux récents montre qu'une phase intermédiaire antiferroélectrique de symétrie orthorhombique sépare les deux phases extrêmes : ferroélectrique (rhomboédrique) et paraélectrique (quadratique)[41-42].

La préparation des céramiques BNT denses par frittage conventionnel est difficile à cause de la volatilisation de bismuth durant l'étape de frittage à température relativement élevée (>1200°C). Ceci entraîne l'augmentation de la conductivité et du champ coercitif du matériau. Cependant, l'usage de la technique du frittage par pressage à chaud 'hot pressing sintering' à température plus basse ou d'un excès de bismuth (lors d'un frittage normal) permet de densifier la céramique et d'avoir un coefficient d_{33} de l'ordre de 94 pC/N et une température de dépolarisation de 200°C [43-44].

La figure 13 montre le diagramme de phase de $(1-x)\text{BNT}-x\text{BaTiO}_3$ proposé par Takenaka et al.[45]. La zone morphotropique séparant les phases ferroélectriques de symétrie rhomboédrique et quadratique est localisée à $x= 0.06-0.07$ et présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques excellentes. Le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} , le coefficient de couplage k_{33} , la permittivité et les pertes diélectriques atteignent respectivement des valeurs de l'ordre 125 pC/N, 0.55, 580 et 1,3% à température ambiante.

Les compositions de la région morphotropique possèdent des températures de Curie T_c relativement élevées ($225 \leq T_c \leq 288^\circ\text{C}$) mais aussi des températures de dépolarisation T_d assez faible à cause de la formation d'une phase antiferroélectrique [46-48].

Le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ a été fabriqué par Popper et al. en 1957 et ses propriétés ferroélectriques sont confirmées plus tard par Buhner [49-50]. BKT possède, à température ambiante, une structure pérovskite de symétrie quadratique et transite vers une structure pseudo-cubique à une température voisine de 300°C. Comme il est difficile de densifier ce matériau par frittage conventionnel, l'usage de frittage par pressage à chaud a permis d'avoir une densité expérimentale des céramiques de 97% de la valeur théorique conduisant à des coefficients d_{33} de 82 pC/N [51-52].

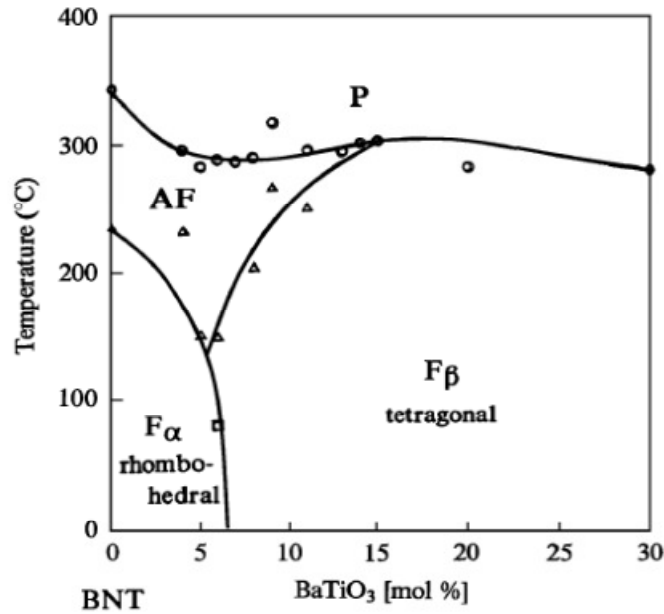


Fig.13 : Diagramme de phase de BNT-xBT : F_α phase ferroélectrique (rhomboédrique), F_β phase ferroélectrique (quadratique), AF phase antiferroélectrique et P phase paraélectrique

Le diagramme de phase du système ternaire Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ a été largement étudié en raison de ses propriétés piézoélectriques intéressantes combinées avec des températures de Curie relativement élevées pour les compositions situées au voisinage d'une région morphotrope séparant deux phases de symétrie quadratique et rhomboédrique (fig.14). A titre d'exemple, des coefficients d_{33} et K_p de l'ordre de 170 pC/N et 0.36 ont été rapportés à température ambiante pour la composition 88BNT-8BKT-4BT dont la température de Curie est égale à 262 °C [53]. Cependant, la réponse piézoélectrique (évolution de d_{33} avec la composition) varie de manière inversement proportionnelle avec la température de dépolarisation T_d : le plus grand coefficient d_{33} est obtenu pour la plus faible valeur de T_d [54].

Les propriétés de BNT-BKT-BT sont assez bonnes pour remplacer PZT dans certaines applications à savoir les accéléromètres et les transducteurs ultrasonores [55-56].

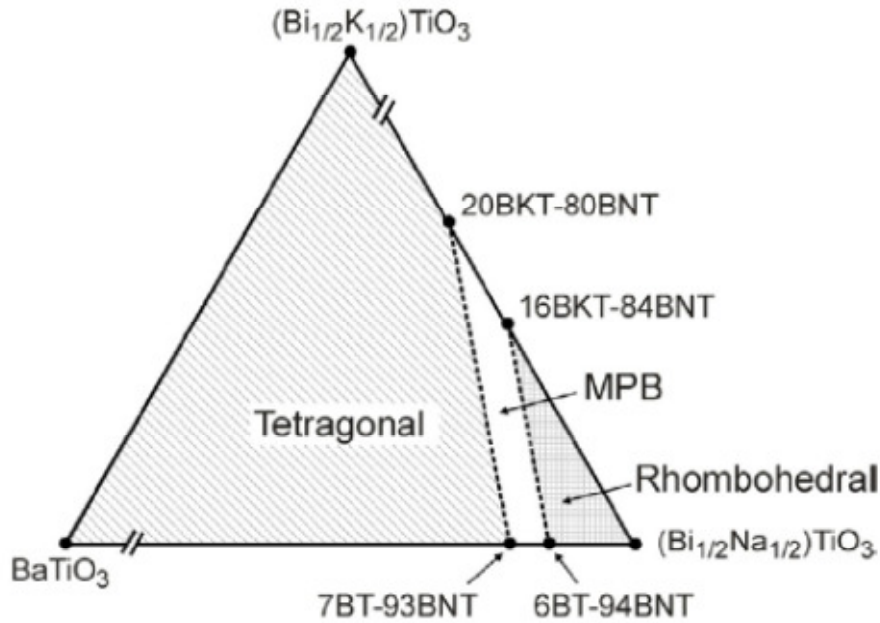


Fig.14 Diagramme de phase du système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ [57]

- $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3 / \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$

La solution solide $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ est formée à partir de deux composés de symétrie orthorhombique à température ambiante : le niobate de potassium KNbO_3 (ferroélectrique) et le niobate de sodium NaNbO_3 (antiferroélectrique). Le diagramme de phase de ce système binaire (fig.15) est beaucoup plus complexe que celui de PZT montrant plusieurs transitions de phase induites par la température ou la composition [58-59].

Une région morphotropique séparant deux phases quadratiques à haute température et deux phases orthorhombiques à température ambiante est située approximativement à $x=0.5$. Cette composition ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) présente des propriétés piézoélectriques intéressantes mais aussi dépendantes de la technique de synthèse. En effet, d_{33} et K_p sont de l'ordre de 100 pC/N et 0.39 pour la céramique $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ préparée par frittage conventionnel et atteignent 160 pC/N et 0.48 lors d'un pressage à chaud (hot pressing sintering) [60-65].

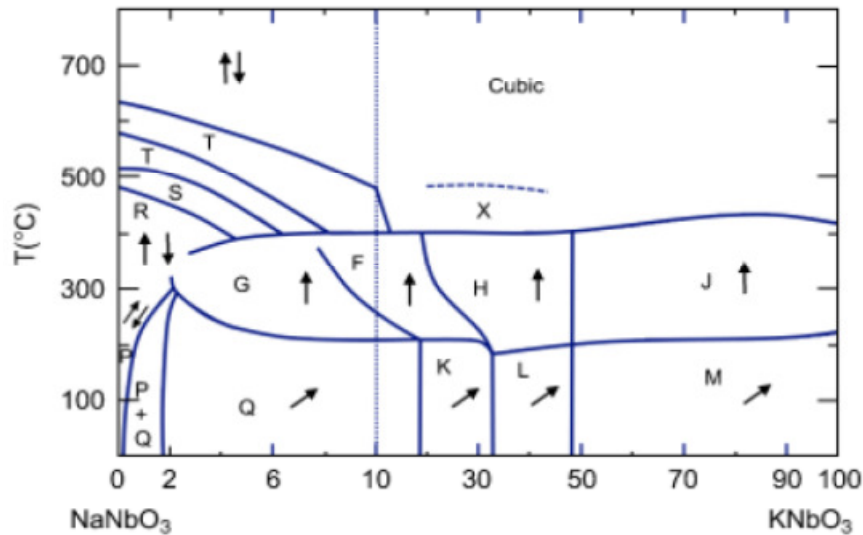


Fig.15 : Diagramme de phase de $K_xNa_{1-x}NbO_3$. Les régions (Q, K, L) sont ferroélectriques monocliniques ou orthorhombiques, (M, G) ferroélectriques orthorhombiques, (F, H, J) ferroélectriques quadratiques et la région P est antiferroélectrique orthorhombique [58-59].

Afin d'améliorer les performances du niobate de potassium et de sodium, Guo et al. ont étudié l'évolution de la structure dans la solution solide $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xLiNbO_3$. Ainsi, ils ont mis en évidence l'existence d'une zone morphotropique ($x \approx 0.06$) liant une phase orthorhombique à une autre quadratique. Celle-ci est à l'origine des propriétés géantes observées avec un $d_{33} = 235$ pC/N et un $K_p = 0.38$ à température ambiante [66].

En 2004, Saito et al. ont également découvert des propriétés piézoélectriques intéressantes dans le système $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - LiTaO_3$ au voisinage d'une région morphotropique séparant deux phases de symétrie orthorhombique et quadratique [67]. Le plus grand coefficient d_{33} (égal à 230 pC/N) a été obtenu à température ambiante pour la composition $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNb_{1-y}Ta_yO_3$ ($x = 0.03$, $y = 0.2$) notée LF3 sur le diagramme de phase (fig.16).

L'extension de l'étude au système ternaire $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - LiTaO_3 - LiSbO_3$ a permis d'améliorer encore les performances piézoélectriques et d'atteindre un coefficient d_{33} de l'ordre de 300 pC/N à 25 °C pour la composition $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ (LF4). Saito et al. ont réussi également à synthétiser des céramiques texturées et orientées préférentiellement selon $\langle 001 \rangle$ correspondant aux compositions LF3 et LF4 (notées LF3T et LF4T), lesquelles présentent une réponse piézoélectrique colossale avec des valeurs de d_{33} égales respectivement à 373 et 416 pC/N à température ambiante (fig.17).

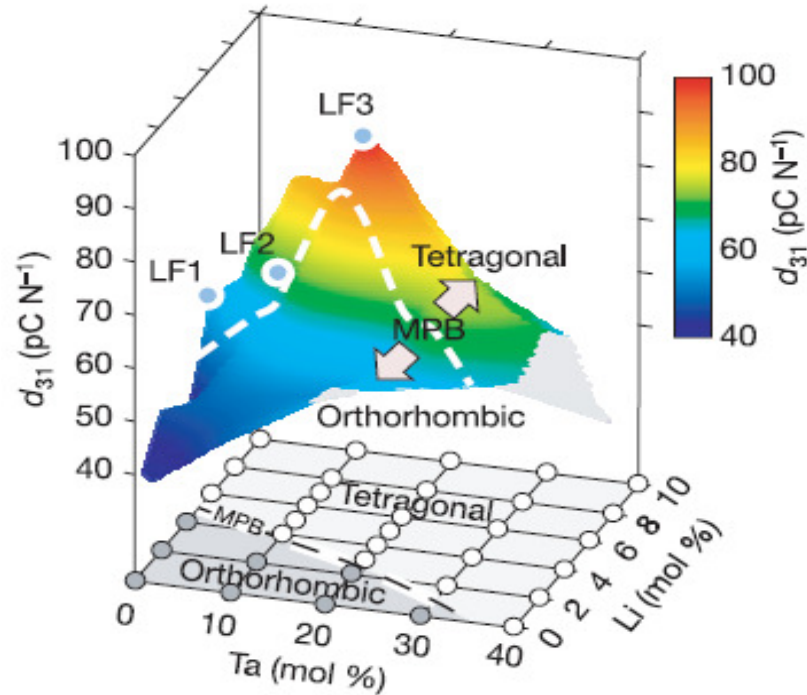


Fig .16 : Diagramme de phase de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ déterminé à 25 °C par diffraction des RX sur des céramiques non polarisées [67].

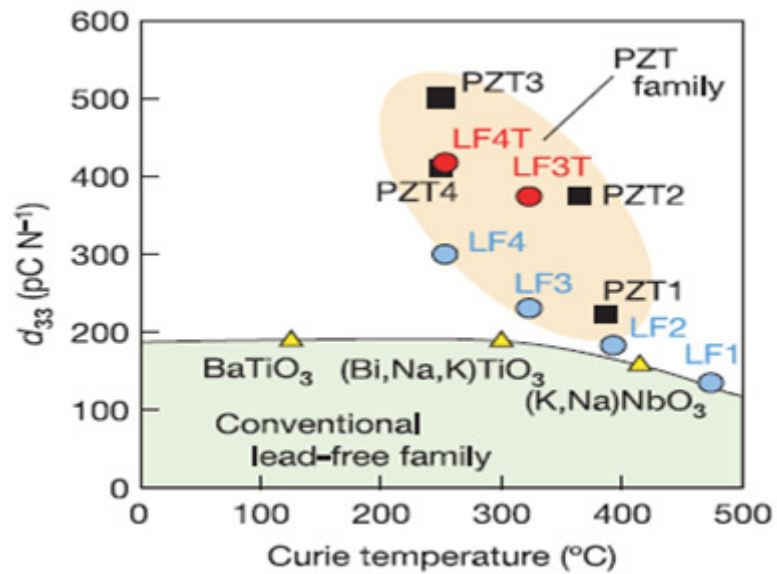


Fig.17 : Evolution du coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} mesuré à 25 °C en fonction de la température de Curie T_c pour différents systèmes avec et sans plomb ; LF(1-4), LF3T et LF4T représentent les compositions KNN-LT et KNN-LT-LS élaborées par Saito et al. [67].

I.B.4. Modèle thermodynamique pour les structures pérovskites complexes

Comme on vient de voir dans les paragraphes précédents, plusieurs solutions solides (avec et sans plomb) de structure pérovskite présentent une réponse électromécanique géante au voisinage de la zone morphotropique séparant deux phases avec différentes orientations de la polarisation spontanée. Du point de vue thermodynamique, l'aplatissement/ aplanissement 'flattening' du profil de l'énergie libre apparait comme la particularité fondamentale à l'origine des propriétés colossales observées. Ceci se traduit en d'autres termes par l'existence des chemins accessibles et faciles pour la rotation de la polarisation sous l'effet du champ électrique appliqué [68].

Considérons le cas du PZT 60/40 de symétrie rhomboédrique pour lequel l'énergie libre a été calculée à température ambiante (300 K) en utilisant la théorie thermodynamique de Landau-Ginsburg-Devonshire [69-70]. Comme on s'approche de la zone morphotropique, le profil de l'énergie libre devient plus aplati favorisant ainsi la rotation de la polarisation de l'état rhomboédrique ($P^R = (P_1^R, P_1^R, P_1^R)$) orientée selon la direction $\langle 111 \rangle$ vers l'état quadratique ($P^T = (0, 0, P_1^T)$) orientée selon la direction $\langle 001 \rangle$ via un plan monoclinique. Le chemin suivi par la polarisation lors de la rotation est illustré dans la figure 18.

En plus, le profil de l'énergie libre calculée à 540 K pour la même composition devient de plus en plus isotrope. Ceci est dû au fait que PZT60/40 est proche à la fois de la température de Curie (transition rhomboédrique-cubique) et de la zone morphotropique (transition rhomboédrique- quadratique) et par conséquent du point triple où les trois phases (R, T et C) coexistent.

De manière générale, la rotation et l'extension de la polarisation respectivement au voisinage de la zone morphotropique et de la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique représentent les deux mécanismes à l'origine de l'isotropie de l'énergie libre à proximité du point triple entraînant ainsi des réponses diélectriques et piézoélectriques excellentes [70-71].

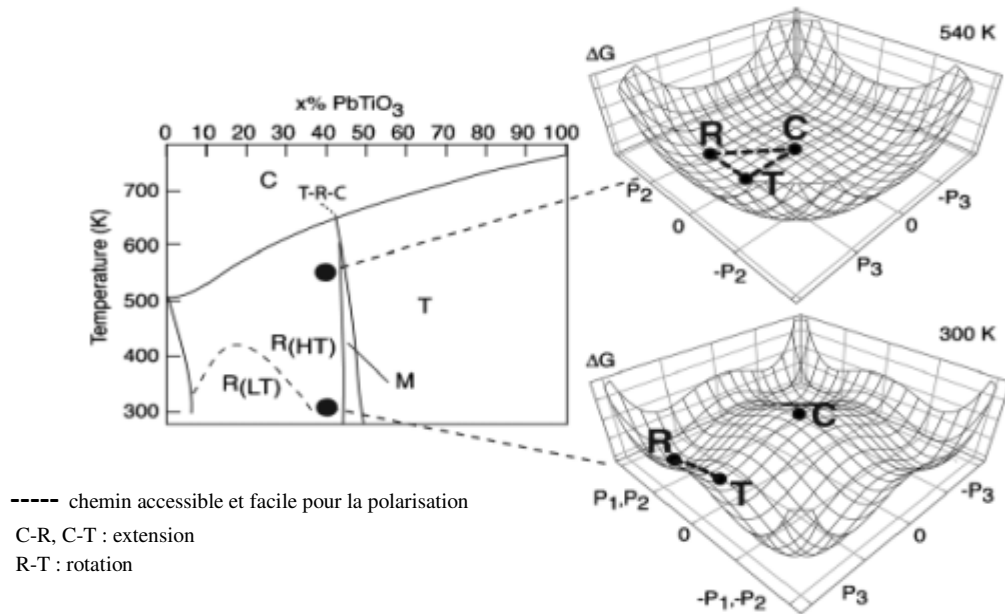


Fig. 18 : Profils de l'énergie libre du PZT 60/40 calculés à 300 et 540 K en utilisant la théorie de Landau-Ginsburg-Devonshire [69-70]. Les traits discontinus qui lient les phases de symétrie rhomboédrique (R), quadratique (T) et cubique (C) montrent les chemins accessibles et faciles pour la polarisation lors de la rotation (R-T) ou l'extension (C-R, C-T).

Ce modèle thermodynamique reste valable pour les pérovskites simples comme BaTiO_3 , PbTiO_3 au voisinage des températures de transition de phase ainsi que pour les solutions solides sans plomb (pérovskites complexes) ayant des zones morphotropiques commençant par un point triple.

Finalement, il faut remarquer qu'en plus de l'effet de la température et de la composition, l'application d'une contrainte mécanique ou d'un champ électrique peut également induire un 'flattening' de l'énergie libre [72].

I.B.5. Choix du matériau : motivations et problématiques

Les solutions solides à base de BaTiO_3 comme $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$, $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$, etc....., ont été largement investiguées ces dernières années. Celles-ci présentent des comportements multiples allant du ferroélectrique classique au ferroélectrique relaxeur, dépendant fortement du taux de substitution et par conséquent de la distribution aléatoire ou ordonnée des cations dans la maille pérovskite du titanate de baryum [73-77].

Du point de vue électromécanique, la plupart des compositions ferroélectriques appartenant à ces systèmes et synthétisées par frittage conventionnel présentent généralement des propriétés comparables à celles de BaTiO_3 [78-79]. Ceci s'explique par le fait que ces pérovskites

complexes ne forment pas des diagrammes de phase où les changements de composition engendrent de manière systématique des transitions structurales (région morphotropique) contribuant à l'accroissement des réponses piézoélectriques. Du coup, plusieurs chercheurs se sont tournés vers d'autres techniques de synthèse afin d'améliorer leurs performances. On distingue alors deux approches différentes : la première consiste à employer les techniques de frittage non conventionnel comme le frittage flash (spark plasma sintering) et microonde [80]. La deuxième revient à contrôler la microstructure à l'échelle micrométrique en favorisant par exemple une orientation préférentielle lors du synthèse (texturation)[81-83].

Récemment, Liu et Ren ont montré que les solutions solides ternaires de formule générale $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ présentent, pour certaines compositions, une réponse piézoélectrique géante. A titre d'exemple, la composition $0.5\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3\text{-}0.5\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ possède un coefficient d_{33} de 620 pC/N ainsi qu'une déformation de l'ordre de 0.057% (après l'application du champ électrique) à température ambiante. Ces propriétés électromécaniques dépassent celles des PZT doux (d_{33} et S_{max} sont de l'ordre de 590 pC/N et 0.045 % pour PZT-5H) [84].

Le système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ a été étudié intensivement par J. Ravez et al. à la fin des années 90 (1999). Cependant, personne à l'époque n'a pu mettre en évidence les propriétés électromécaniques géantes mentionnées précédemment car les activités de recherches autour de ce système ont été restreintes uniquement à l'étude de la structure et des propriétés diélectriques et ferroélectriques [85-86]. La figure 19 montre le diagramme de phase du système $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ obtenu par J. Ravez et al.. On distingue ainsi l'existence de trois zones ayant des comportements structuraux et diélectriques différents :

- Pour les compositions très proches de BaTiO_3 et de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (zone I (verte)), le comportement diélectrique est analogue à celui de BaTiO_3 et présente trois anomalies correspondant aux transitions suivantes :

rhomboédrique (R) \longrightarrow orthorhombique (O) \longrightarrow quadratique (T) \longrightarrow cubique (C)

Lorsque le taux de substitution de Ca^{2+} au Ba^{2+} en site A de la pérovskite augmente, la température de transition R-O diminue fortement et même disparaît. Seules $T_{\text{O-T}}$ et T_{c} sont alors détectables.

Les compositions de la zone I ont un comportement ferroélectrique classique et leurs transitions de phase ferroélectrique-paraélectrique changent progressivement du premier ordre au second ordre au fur et à mesure qu'on s'éloigne de BaTiO₃.

- Pour les compositions de la zone II (jaune) voisines de la solution solide BaTi_{1-x}ZrxO₃ avec $0.1 \leq x \leq 0.27$, il existe uniquement une seule anomalie diélectrique à T_c correspondant à la transition de phase rhomboédrique –cubique. Le pic de ϵ'_r à la température de Curie est relativement large mais ne présente aucune dispersion en fonction de la fréquence. De plus, il y a une légère déviation de la loi de Curie-Weiss dans la phase paraélectrique. Toutes ces caractéristiques indiquent que la transition est bien diffuse.
- Les compositions de la zone III (rouge) voisines de BaTi_{1-x}ZrxO₃ avec $0.275 \leq x \leq 0.42$ possèdent un pic large (diffus) en fonction de la température. De plus, quand la fréquence de mesure augmente, le maximum du pic, ϵ'_{rmax} , diminue et la température, T_m associée à ce maximum augmente. Les pertes diélectriques (tanδ) s'accroissent aussi avec la fréquence. Ces propriétés sont typiques d'un ferroélectrique relaxeur pour cette gamme de compositions.
- La zone intermédiaire commune aux régions II et III présente un comportement original. En effet, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence pour les compositions de cette zone montre l'existence des transitions successives suivantes:

ferroélectrique classique $\xrightarrow{T_1}$ relaxeur $\xrightarrow{T_m}$ paraélectrique

La ligne des compositions investiguées par Liu et Ren est reportée sur la fig.19 (ligne bleue discontinue). Elle correspond au système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-x}Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ dont le diagramme de phase (température-composition) proposé par les mêmes auteurs est présenté dans la fig.20. On peut noter que cette ligne de compositions à forte activité piézoélectrique correspond au changement de comportement ferroélectrique déjà mis en évidence à la fin des années 90 par J. Ravez et al [85].

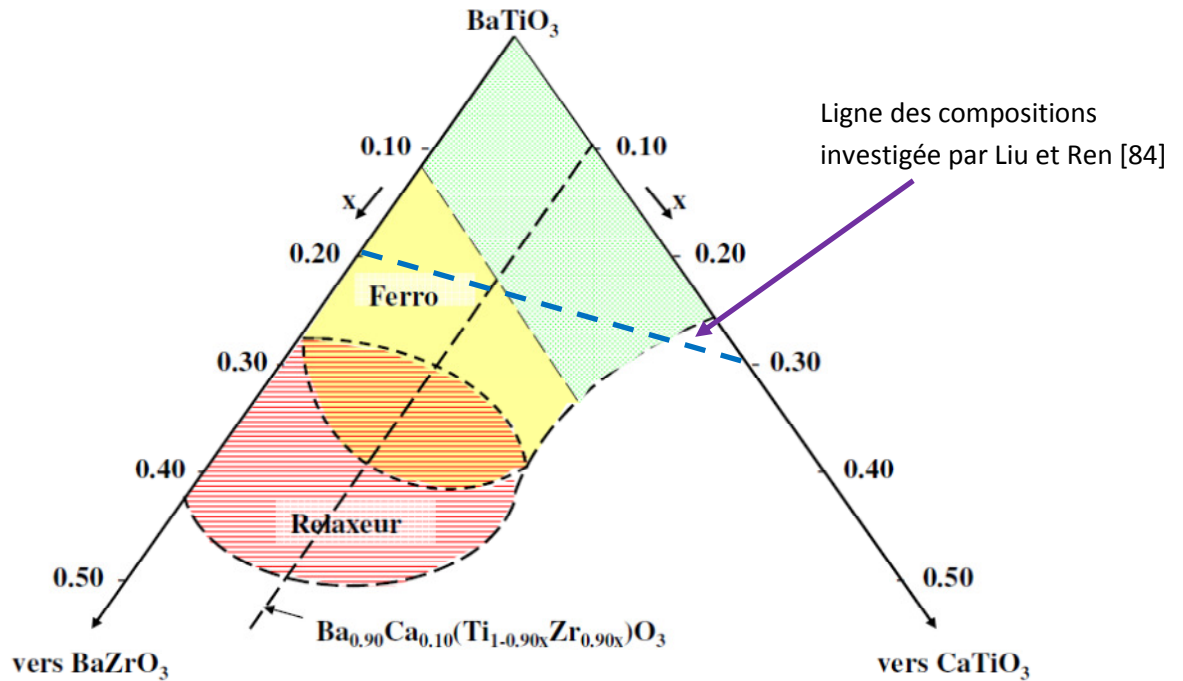


Fig.19 : Diagramme de phase du système ternaire BaTiO₃-CaTiO₃-BaZrO₃ [85]

Contrairement au PZT, le système étudié possède une frontière de phase morphotropique inclinée dépendante simultanément de la température et de la composition. Celle-ci commence par un point triple et divise le diagramme à basse température en deux régions ferroélectriques : l'une est de symétrie rhomboédrique et l'autre est quadratique. La phase haute température est paraélectrique de symétrie cubique.

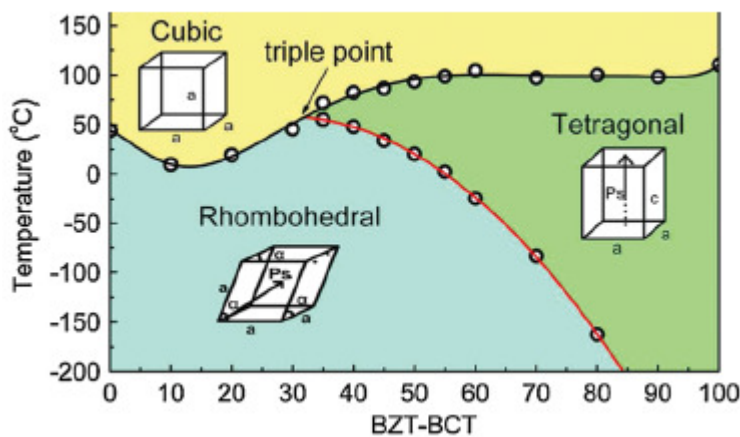


Fig.20 : Diagramme de phase du système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃-xBa_{0,7}Ca_{0,3}TiO₃ [84].

Malgré les modèles cités pour expliquer l'origine des activités piézoélectriques géantes dans ce genre des pérovskites complexes sans plomb, les mécanismes physiques qui régissent ces réponses inhabituelles et qui sont en relation avec certains paramètres tels que la structure à l'échelle nanométrique (coexistence des phases, flexibilité de la maille et rotation des octaèdres d'oxygènes) et la flexibilité de la polarisation sous des contraintes thermiques et électriques restent encore incompréhensibles.

Dans ce travail de thèse, nous proposons de revenir sur ce système en étudiant à la fois sa structure cristalline, sa microstructure, ses propriétés diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques sur des céramiques synthétisées par frittage conventionnel puis par frittage flash.

La croissance cristalline est une voie qu'on vient de suivre dans ce mémoire afin de mieux comprendre les corrélations entre structures et propriétés dans les pérovskites BCTZ. Cette contribution à la thèse intéressante est mise en annexe et considérée comme l'une des perspectives primordiales dans la course à la recherche des nouveaux solutions solides sans plomb à forte réponse électromécanique.

References

- [1] I.S. Jeludev, *Ferroelectricity and Symmetry*, Solid State Physics, vol. 26, Academic Press, New York (1971)
- [2] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Materials, Properties, Applications*, Chapman & Hall, London (1996 reprinted)
- [3] Y.C.Shu and K.Bhattacharya, *Phil. Mag. B*, vol.81, 2021-2054 (2001)
- [4] J.Y. Li, R. C. Rogan, E.Üstündag and K. Bhattacharya , *Nature Materials*, vol.4, 776-781 (2005)
- [5] W. Cao, *Nature Materials*, vol.4, 727-728 (2005)
- [6] J.C. Tolédano, P. Tolédano, *The Landau Theory of Phase Transition*, World Scientific Lecture Notes in Physics, vol.3, World Scientific (1987)
- [7] Mason WP, ‘*Physical Acoustics and the Properties of Solids*’, D. Van Nostrand Co Inc, Princeton, New Jersey (1958)
- [8] T. O. Ikeda, *Fundamentals of piezoelectricity*, Oxford University Press (1990)
- [9] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford (1979)
- [10] S.B. Lang and S. Muensit, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 85, 125-134, (2006)
- [11] S-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* vol. 82, 1804-1811, (1997)
- [12] V. M. Goldschmidt, ‘*Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII: Die Gesetze der Krystallochemie*’*Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shrifter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse, 2, 5–116* (1926).
- [13] M. R. Suchomel and P. K. Davies, *J. Appl. Phys.* 96, 4405–10 (2004)
- [14] D.I. Woodward, J. Knudsen and I.M. Reaney, *Phys. Rev. B* 72, 104110 (2005)
- [15] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, (1971)
- [16] N. Setter, *Piezoelectric Materials and Devices*. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne (2005)
- [17] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York (2003)
- [18] W. Cao and E. Cross, *Phys. Rev. B* 47, 4825 (1993)

- [19] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S.-E. Park, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2059 (1999)
- [20] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B* 61, 8687 (2000)
- [21] R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5423-5426 (2000)
- [22] L. Bellaiche, Alberto García and David Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5427-5430 (2000)
- [23] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li and D. Viehland, *J. Appl. Phys.* 94, 3629 (2003)
- [24] A. G. Khachatryan, S. M. Shapiro and S. Semenovskaja, *Phys. Rev. B* 43, 10832 (1991)
- [25] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachatryan, J. F. Li and D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.* 91, 197601 (2003)
- [26] Y. U. Wang, *Phys. Rev. B* 74, 104109 (2006)
- [27] A. M. Glazer, P. A. Thomas, K. Z. Baba-Kishi, G. K. H. Pang and C. W. Tai, *Phys. Rev. B* 70, 184123 (2004)
- [28] D. Phelan, X. Long, Y. Xie, Z.-G. Ye, A. M. Glazer, H. Yokota, P. A. Thomas and P. M. Gehring, *Phys. Rev. Lett.* 105, 207601 (2010)
- [29] D. Damjanovic and M. Demartin, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 4943-53 (1997)
- [30] E. I. Bondarenko, V. Y. Topolov, and A. V. Turik, *Ferroelectr. Lett.* 13, 13 (1991)
- [31] X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2421-3 (1998)
- [32] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross and W. A. Schulze, *J. Mater. Sci.* 18, 968 (1983)
- [33] A. Endriss, M. Hammer, M. J. Hoffmann, A. Kolleck and G. A. Schneider, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1229 (1999)
- [34] J.-T. Reszat, A. E. Glazounov and M. J. Hoffmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1349 (2001)
- [35] R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke, M. J. Hoffmann, H. Kungl, J.-T. Reszat and S. Wagner, 'Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging', chapter 7, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005)
- [36] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 677 (1998)
- [37] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Krainik, 'New ferroelectrics of complex composition. IV', *Sov. Phys.—Solid State* 2, 2651 (1961)

- [38] G. O. Jones and P. A. Thomas, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 58, 168 (2002).
- [39] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania and J. Handerek, *Ferroelectrics* 77, 107 (1988)
- [40] J. Suchanicz, *Ferroelectrics* 172, 455 (1995)
- [41] V. Dorcet, G. Trolliard and P. Boullay, 'Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition', *Chem. Mater.* 20, 5061 (2008).
- [42] G. Trolliard and V. Dorcet, 'Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part II: second order orthorhombic to tetragonal phase transition', *Chem. Mater.* 20, 5074 (2008)
- [43] K. Sakata and Y. Masuda, *Ferroelectrics* 7, 347 (1974)
- [44] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma and T. Takenaka, *Ceram. Trans.* 167, 8 (2004)
- [45] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 30 [9B] 2236 (1991).
- [46] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach and Y. Deng, *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 3950 (2008)
- [47] B.-J. Chu, D.-R. Chen, G.-R. Li and Q.-R. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 2115 (2002)
- [48] C. Xu, D. Lin and K. W. Kwok, *Solid State Sci.* 10, 934 (2008)
- [49] P. Popper, S. N. Ruddlesden and T. A. Ingles, *Trans. Br. Ceram. Soc.* 56, 9 (1957)
- [50] C. F. Buhner, *J. Chem. Phys.* 36, 798 (1962)
- [51] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, Part 1, 5040 (2005)
- [52] Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, Part 1, 1081 (2007).
- [53] S. Zhang, T. R. Shrout, H. Nagata, Y. Hiruma and T. Takenaka, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* 54, 910 (2007)
- [54] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii and K. Matumoto, *J. Electroceram.* 19, 259 (2007).
- [55] S. H. Choy, X. X. Wang, C. P. Chong, H. L. W. Chan, P. C. K. Liu and C. L. Choy, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 84, 313 (2006)
- [56] S. H. Choy, X. X. Wang, H. L. W. Chan and C. L. Choy, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 82, 715 (2006)
- [57] Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, Part 1, 4350 (2005)

- [58] M. Ahtee and A. M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. A : Found. Crystallogr.* 32, 434 (1976)
- [59] M. Ahtee and A. W. Hewat, *Acta Crystallogr., Sect. A : Found. Crystallogr.* 34, 309 (1978)
- [60] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 861 (2006)
- [61] H. L. Du, Z. M. Li, F. S. Tang, S. B. Qu, Z. B. Pei and W. C. Zhou, *Mater. Sci. Eng. B* 131, 83 (2006)
- [62] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2701 (2005)
- [63] R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 209 (1962)
- [64] L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 438 (1959)
- [65] A. V. Turik, V. A. Tais'eva, I. P. Raevskii, L. A. Reznichenko and O. I. Prokopalo, *Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater* 14, 912 (1978)
- [66] Y. P. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4121 (2004)
- [67] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* 432, 84 (2004)
- [68] H. Fu and R. E. Cohen, *Nature* 403, 281 (2000)
- [69] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang and L. E. Cross, *Ferroelectrics* 99, 63 (1989)
- [70] D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 2663 (2005)
- [71] D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.* 97, 062906 (2010)
- [72] M. Budimir, D. Damjanovic and N. Setter, *Phys. Rev. B* 73, 174106 (2006)
- [73] Z. Abdelkafi, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, R. Von Der Mühl and L. Bihc, *J. of Alloys and Compounds* 427, 260 (2007)
- [74] Annie Simon, Jean Ravez and Mario Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 963 (2004)
- [75] F. Bahri, A. Simon, H. Khemakhem and J. Ravez, *Phys. status solidi* 184, 459 (2001)
- [76] X. Cheng and M. Shen, *Mat. Res. Bull.* 42, 1662 (2007)
- [77] X. Chou, J. Zhai, H. Jiang, and X. Yao, *J. Appl. Phys.* 102, 084106 (2007)
- [78] Z. Yu, C. Ang, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 92, 1489 (2002)
- [79] Z. Abdelkafi, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, A. Simon and M. Maglione, *phys. stat. sol. (a)*, 1–5 (2008)
- [80] H. Maiwa, *J. Mater. Sci.* 43, 6385 (2008)
- [81] T. Kimura, Y. Yi and F. Sakurai, *Materials* 3, 4965 (2010)
- [82] S. Wada, K. Takeda, T. Muraishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi and T. Kimura, *Ferroelectrics* 373, 11 (2008)

- [83] E. M. Sabolsky, L. Maldonado, M. M. Seabaugh and S. L. Swartz, *J. Electroceram.* 25, 77 (2010)
- [84] W. Liu and X. Ren, *Phys. Rev. Lett.* 103, 257602 (2009)
- [85] J. Ravez, C. Broustera and A. Simon, *J. Mater. Chem.* 9, 1609 (1999)
- [86] J. Ravez, R. von der Mühl, A. Simon and P. Sciau, *J. Mater. Chem.* 9, 2829 (1999)

Chapitre II

*Techniques Expérimentales et
Méthodes de calculs*

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales, électriques et électromécaniques.

II.A. Synthèse des céramiques par voie solide

La synthèse des céramiques par voie solide comporte quatre étapes principales à fin d'aboutir à des matériaux denses de composition et de structure bien déterminées comme l'indique l'organigramme de la fig.1.

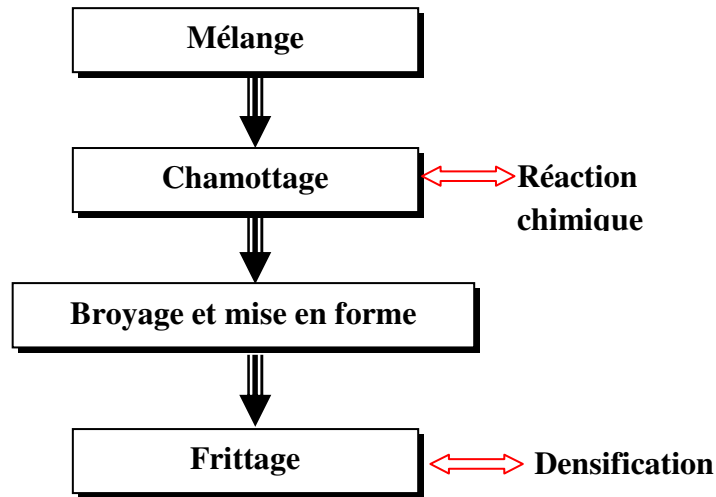


Fig.1 : Etapes de synthèse des céramiques par voie solide

II.A.1. Mélange

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (éthanol) dans des jarres en agate pendant quelques heures à l'aide d'un broyeur planétaire.

Au cours de cette première étape, on assure simultanément une répartition uniforme et un broyage des précurseurs, en particulier lorsque leurs granulométries sont très différentes.

II.A.2. Chamottage

Le chamottage consiste à faire réagir à haute température le mélange des poudres ainsi obtenu pour avoir un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère d'oxygène et s'accompagne d'une perte de masse à cause de dégagement gazeux de CO_2 et H_2O pendant la réaction chimique donnant lieu à la phase ABO_3 .

Les principaux paramètres du chamottage sont la vitesse de montée en température, la température et la durée du palier de calcination et la rampe de refroidissement.

II.A.3. Broyage et mise en forme

La chamotte formée à haute température est constituée d'agglomérats. Elle est alors broyée pour diminuer la taille des grains d'abord à sec à l'aide d'un broyeur à boule vibrante puis en milieu alcoolique avec un broyeur planétaire dans deux jarres contenant chacune une dizaine de billes en agate (fig.2a) . La taille des particules diminue avec la durée de broyage et peut atteindre une valeur limite de l'ordre de $1\mu\text{m}$ au bout d'une heure.

Après avoir séché la chamotte (mise à l'étuve pendant 24h à 100°C), des pastilles de forme cylindrique de 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur sont faites à l'aide d'une pastilleuse par pressage uniaxial variant de 1.5 à 2 tonnes par cm^2 (fig.2b).

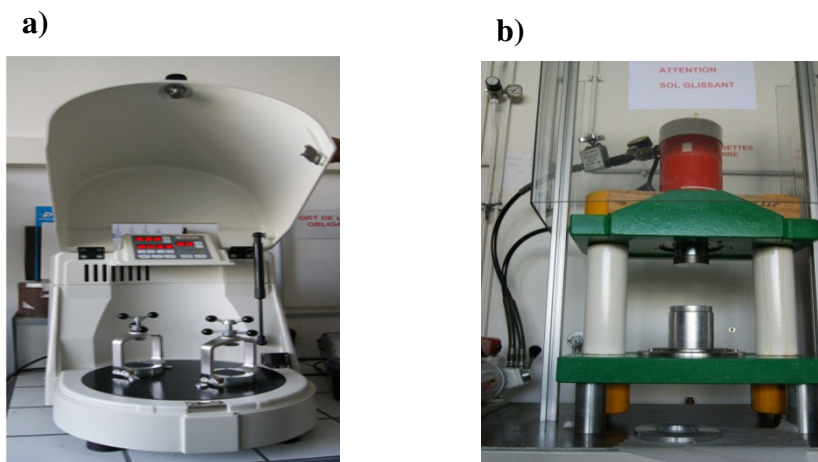


Fig.2 : (a) Broyeur planétaire permettant le broyage et le mélange des poudres dans un milieu éthylique sous l'effet de la rotation des deux jarres (200 à 500 tours /min). (b) Presse uniaxiale

II.A.4. Frittage

II.A.4.a. Description du mécanisme de frittage

Le frittage est un traitement thermique qui se produit à une température inférieure à la température de fusion du matériau sous un flux d' O_2 (pour éviter les défauts de stœchiométrie et les lacunes d'oxygène). Il permet la densification de la céramique en faisant croître les grains, diminuant ainsi la porosité. Ce traitement thermique est considéré comme un processus

thermodynamiquement irréversible et s'accompagne par une diminution de l'énergie de surface (surface libre des grains puis surfaces des pores ouverts et fermés).

Dans le frittage, on distingue trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage (fig.3). Dans un premier temps, il se forme des zones de raccordement entre les grains ('bridge or neck of matter') : ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, déformation plastique, etc.. ; et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement devient proche de 50% du rayon de grain. Ensuite il y a densification suite à l'élimination des pores ouverts. Enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [1].

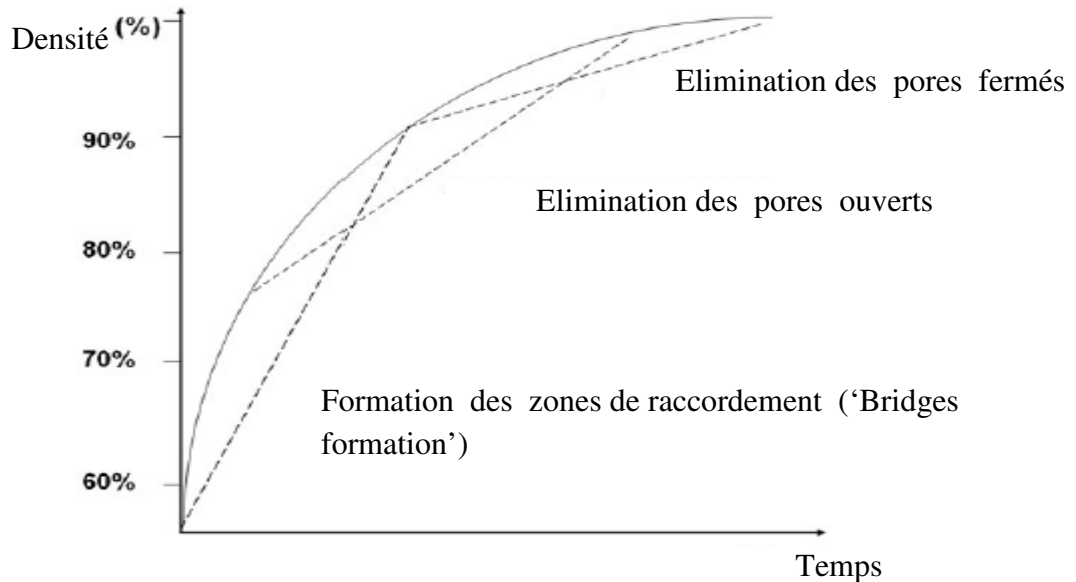


Fig. 3 : Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage

Une grandeur importante qui permet de déterminer le taux de densification d'une céramique après frittage est la compacité C . Celle-ci peut s'écrire sous la forme suivante:

$$C = \frac{d_{exp}}{d_{th}} \quad Eq. 1$$

avec d_{exp} est la densité expérimentale de la céramique obtenue après le frittage. Elle est égale au rapport de la masse de la pastille frittée par son volume (forme cylindrique):

$$d_{exp} = \frac{m}{\pi r^2 e} \quad Eq. 2$$

d_{th} est la densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon :

$$d_{th} = \frac{ZM}{VN} \quad Eq. 3$$

ou Z est le nombre de motifs par maille élémentaire, M la masse molaire du composé, V le volume de la maille élémentaire et N le nombre d'Avogadro.

II.A.4.b. Frittage flash ('Spark Plasma Sintering')

L'idée de base de cette technique était de développer une machine capable de créer un plasma via une décharge électrique lors du frittage sous pression des céramiques et des composites, espérant ainsi que le frittage assisté par un plasma pourrait entraîner une bonne consolidation des matériaux désirés [2]. En effet, la création d'un plasma lors de la décharge nettoie les surfaces des grains de toute substance adsorbée et les rend fortement actives, entraînant une augmentation de la diffusion dans les joints de grains et par conséquent favorise le frittage et le grossissement des grains [3].

Le SPS est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel, car les précurseurs sont également introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage (voir figure 4). Dans la grande majorité des cas, cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite mais elle peut être en acier ou en carbure ultradur. L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa.

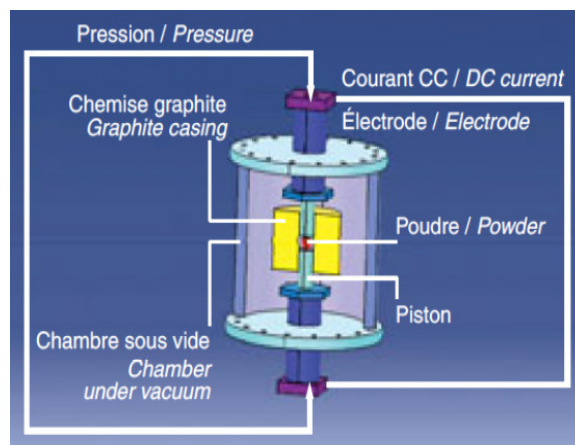


Fig.4 : schéma de principe de frittage flash (spark plasma sintering)

Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut être réalisé aussi sous atmosphère neutre (argon, azote).

La particularité majeure de ce procédé réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas appropriés, à travers l'échantillon.

Dans la plupart des installations SPS, des séries de pulses de courant continu (pulse d'une durée de 3ms) entrecoupées de temps morts (figure 5) d'intensité et de tension variables, sont appliquées pour atteindre la température de frittage désirée. L'enceinte elle-même agit donc en tant que source de chauffage, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600°C/mn), et assure un bon transfert de la chaleur à l'échantillon.

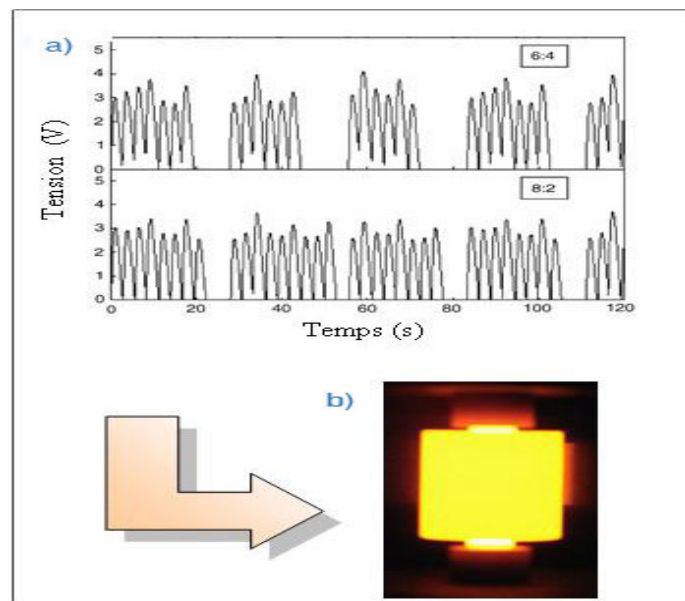


Fig.5 : (a) Séquences des trains de pulse de courant traversant l'ensemble (électrode + échantillon). (b) Pastilleuse en graphite à la température de frittage

Il est important de signaler que plusieurs auteurs proposent d'autres mécanismes pour expliquer la consolidation des matériaux par frittage flash. Vu que la génération d'un plasma n'a pas été réellement prouvée, certains auteurs prétendent que l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide [4]. D'autres indiquent que le frittage flash n'apportent rien de plus que les méthodes conventionnelles et insistent sur le fait

que l'accroissement de la cinétique de frittage peut aisément s'expliquer par l'application d'une pression plus élevée que dans la voie classique conventionnelle. De plus, la température de frittage lue est sous-estimée car celle-ci est mesurée par pyrométrie optique à la surface de la chemise en graphite et non au niveau de l'échantillon. D'autres mécanismes mettant en jeu les effets de la vitesse de chauffe et du courant ayant différents séquences des trains de pulses sont considérés comme des facteurs déterminants pour la densification des céramiques [5-7].

Au cours de ce travail de thèse, la voie du frittage SPS a été sélectionnée comme une piste prometteuse pour la mise en forme et le frittage des céramiques BCTZ. Les différents traitements thermiques sont réalisés sous vide en faisant varier la température et le temps du palier ainsi que la pression appliquée à l'aide d'une machine SPS SYNTEX. INC (modèle SPS-515S) afin d'optimiser les paramètres de frittage et obtenir par conséquent des matériaux de structure pérovskite denses possédant des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques attirantes.

II.B. Caractérisations physico-chimiques

II.B.1. Etude de la structure par diffraction des RX

La diffraction des rayons X est considérée comme une technique clé pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins.

Dans ce travail de thèse, la technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD en configuration Bragg /Brentano θ - θ équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) d'une anticathode de cuivre avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (fig.6).

Dans la configuration dite « θ - θ », le tube à rayons X et le détecteur bougent symétriquement en faisant chacun un angle θ (variable) avec la surface horizontale de l'échantillon. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. On obtient ainsi des diffractogrammes ($I = f(2\theta)$) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous laquelle l'échantillon a cristallisé.

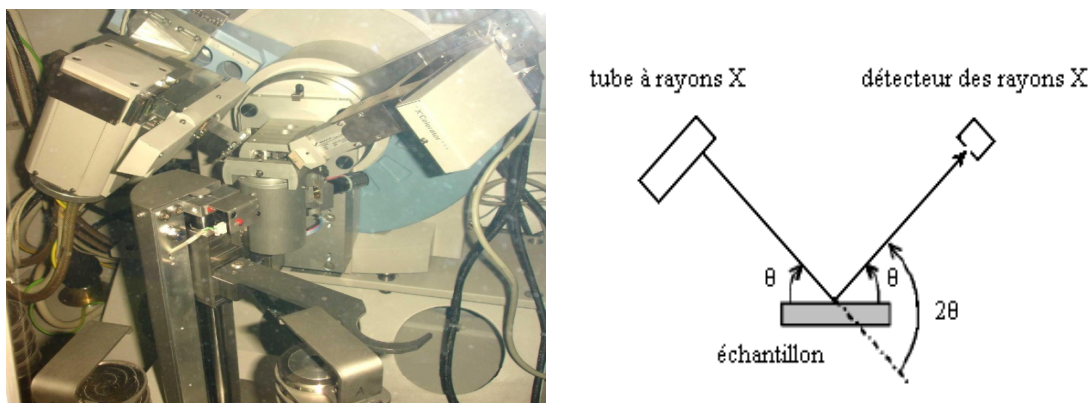


Fig.6 : Diffractomètre PANalytical X'Pert MPD en configuration Bragg/Brentano dite « θ - θ »

La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad \text{Eq. 4}$$

d_{hkl} représente la distance réticulaire caractéristiques des plans atomiques (hkl)

λ est la longueur d'onde de rayonnement

n est l'ordre de l'interférence (nombre entier)

θ est l'angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl)

La mesure des angles de Bragg permet de déterminer le réseau translatore du matériau (par exemple la maille cristalline), mais pour obtenir la nature et la position des atomes dans la maille, il faut utiliser les intensités diffractées. Un ajustement global de profil à l'aide de la fonction analytique Pseudo-Voigt est indispensable pour la détermination précise des paramètres de maille. La structure du composé (nature et position de chaque atome dans la maille) est résolue par la méthode de Rietveld, laquelle est capable de surmonter la difficulté liée à l'incertitude sur le signe du facteur de structure F définie par :

$$F_{hkl} = \sum_i N_i f_i e^{j 2\pi (h x_i + k y_i + l z_i)} \quad \text{Eq. 5}$$

où f_i et (h,k,l) représentent respectivement le facteur de diffusion et la position de l'atome i .

L'intensité diffractée, I , pour une réflexion (hkl) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F .

II.B.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (fig.7).

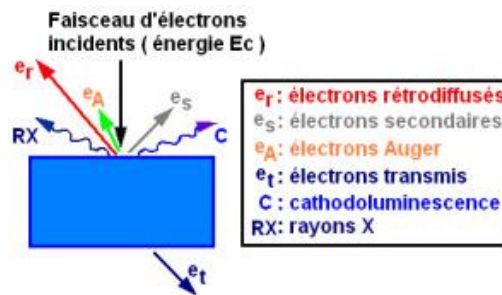


Fig.7 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons

De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV).

Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le

contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique).

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage, un JEOL 6360 A, avec un grandissement allant de 500 à 15000 et des tensions accélératrices de 10 à 15 kV (fig.8). Pour une bonne qualité des images, on a relié les surfaces et les tranches des céramiques BCTZ explorées par un pont métallique en cuivre qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement du matériau par le faisceau primaire d'électrons.



Fig.8 : Microscope électronique à balayage JEOL 6360 A

II.B.3. Etude de la composition par microsonde X

L'étude de la composition des échantillons de BCTZ a été réalisée par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectrometer) à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA SX 100. Cette technique est non destructive et permet de déterminer la concentration des éléments chimiques présents dans un volume de l'ordre de μm^3 . Elle est basée sur le principe suivant : les photons X sont générés par recombinaison radiative ; la lacune créée sur la couche K par un électron incident est comblée par un électron d'une couche supérieure (L_{II}) qui se désexcite en émettant un photon X (fig.9a). Étant donné que l'énergie du photon est caractéristique du niveau électronique et donc de l'atome, des microanalyses quantitatives et des cartographies X peuvent être effectuées par la mesure des intensités des raies d'émission X des différents éléments par référence à des témoins. Les échantillons à analyser et les témoins doivent avoir un état de surface parfaite.

La microsonde Cameca SX 100 du Centre Commun d'Analyse et de Microanalyse de surface de l'Université de Bordeaux est équipée de 3 détecteurs WDS permettant une cartographie simultanée de 3 atomes et d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometer) convertissant l'énergie des électrons en signal électrique à l'instar d'un MEB (fig.9b).

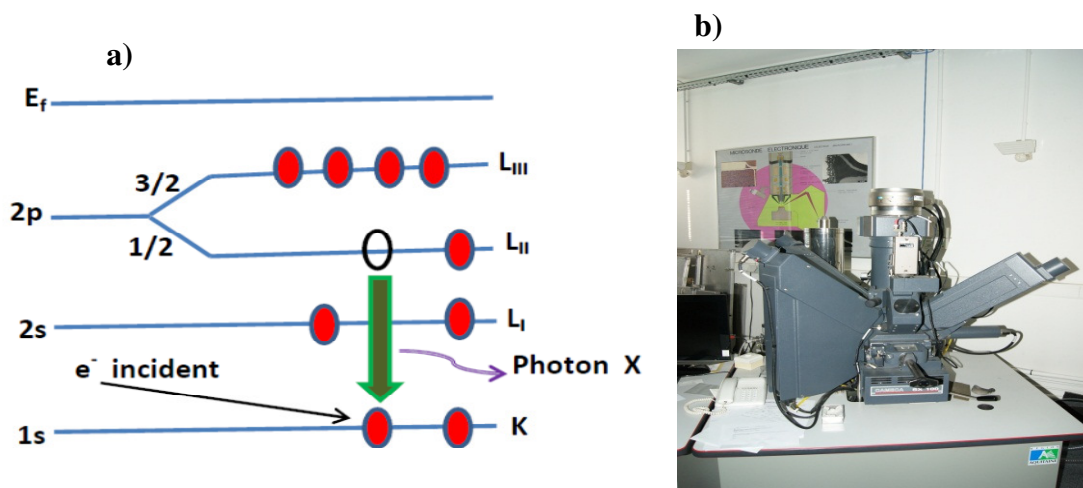


Fig.9 : (a) Processus d'émission des rayons X via interaction électron –matière (phénomène de désexcitation électronique entre la couche K et une couche supérieure L). (b) microsonde Cameca SX100 à 3 spectromètres WDS autour de la chambre à vide

II.B.4. Mesures par spectroscopie d'impédance complexe

Dans notre étude, les mesures faites par spectroscopie d'impédance complexe visent la détermination de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique et étudier leur évolution en fonction de différents facteurs à savoir la température, la fréquence et la tension électrique.

II.B.4.a. Rappels sur les mécanismes de polarisation : contributions à la permittivité diélectrique complexe

La permittivité diélectrique quantifie l'aptitude d'un matériau à se polariser lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique de fréquence variable. Généralement, il existe différents mécanismes de polarisation qui contribuent ensemble ou séparément à la réponse diélectrique globale du matériau (fig.10):

- **Polarisation électronique** : elle résulte du déplacement du nuage électronique par rapport au noyau atomique chargé positivement, provoquant ainsi l'apparition des

moments dipolaires. Ce mécanisme s'établit pendant un temps très court et s'accompagne par une résonance autour des fréquences optiques (10^{15} Hz).

- **Polarisation ionique** : elle est observée surtout dans les cristaux ioniques et correspond aux mouvements des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourds et donc moins mobiles que les électrons. Cette polarisation se manifeste par conséquent à des fréquences plus basses du champ d'excitation (10^{13} Hz).
- **Polarisation par orientation** : elle résulte de l'alignement des dipôles permanents lors de l'application d'un champ électrique. Ce mécanisme est généralement perturbé par les agitations thermiques des atomes et l'orientation moyenne des dipôles selon une direction voisine de celle du champ est donnée par la fonction de Langevin : $\langle \alpha_{or} \rangle = Np^2/3k_B T$, où N est la densité de dipôles de moment p , k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue du milieu. Ce type de polarisation apparaît à des fréquences voisines de 10^8 Hz.
- **Polarisation par charges d'espace** ('Maxwell-Wagner polarization') : Ce type de polarisation apparaît à basses fréquences lorsque le matériau contient des porteurs de charge partiellement mobiles sous l'action du champ électrique. Ceux-ci ont tendance à s'accumuler localement au niveau des défauts ou des joints de grains de la céramique, provoquant l'apparition des dipôles.

La polarisation totale induite dans le milieu diélectrique est la somme de toutes les contributions précédemment mentionnées. Elle est proportionnelle au champ électrique E : $P = \epsilon_0 \chi E$, avec ϵ_0 est la permittivité du vide et χ est la susceptibilité diélectrique, laquelle est reliée à la permittivité diélectrique relative par : $\chi = \epsilon_r - 1$.

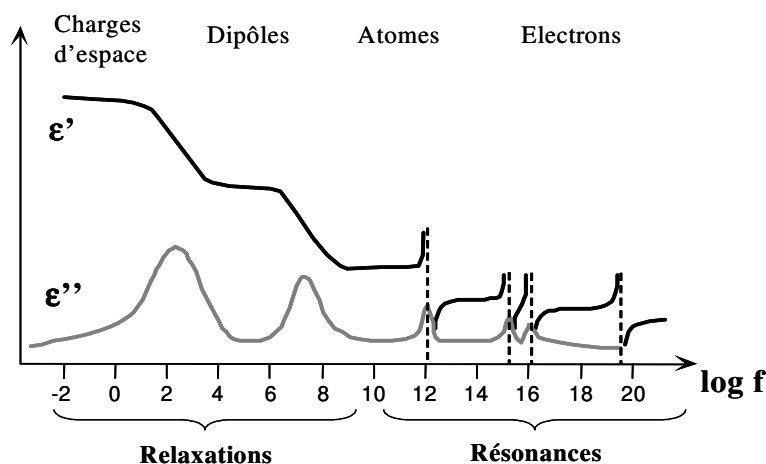


Fig.10 : différents mécanismes de polarisation dans un milieu diélectrique

Dans le cas d'un matériau linéaire homogène et isotrope, la permittivité diélectrique relative ϵ_r est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω ou de la fréquence f :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i \epsilon_r''(\omega) \quad \text{Eq. 6}$$

On définit le facteur de pertes diélectriques comme étant le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par la tension appliquée. Ces pertes traduisent le retard ou le déphasage δ entre la variation du champ électrique et celle de la polarisation induite :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{Eq. 7}$$

il est important de noter que les mesures de $\tan \delta$ pour un diélectrique non-idéal contiennent des contributions possibles de la conductivité σ égales à $(\sigma/(\omega \epsilon_0 \epsilon_r'))$

II.B.4.b. Mesures d'impédance complexe en fonction de la température et de la fréquence : principe et protocole expérimental

Du point de vue théorique, Un diélectrique placé entre deux électrodes est modélisé par un circuit équivalent constitué d'une capacité et d'une résistance de fuites montées en parallèle (fig.11a). La première composante est due à l'existence de la polarisation contribuant à l'effet capacitif et la deuxième traduit les effets de pertes diélectrique et de la conductivité. Ce circuit possède une impédance Z ou une admittance complexe Y qui s'expriment comme suit :

$$Z = \frac{1}{Y} = R + jX = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad \text{Eq. 8}$$

Cette équation peut se mettre sous une autre forme :

$$\frac{1}{Z} = Y = G + jB = \frac{1}{R} + jC\omega = jC^* \omega \quad \text{Eq. 9}$$

où R , X , G et B représentent respectivement la résistance, la réactance, la conductance et la susceptance du matériau diélectrique.

Sachant que la capacité C d'un condensateur plan de surface S et d'épaisseur e est reliée à la permittivité par : $C = \epsilon_0 \epsilon_r (S/e)$ (fig.11b), on obtient alors après identification :

$$\epsilon_r' = \frac{e B}{\epsilon_0 S \omega} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\varepsilon''_r = \frac{e G}{\varepsilon_0 S \omega} \quad \text{Eq. 11}$$

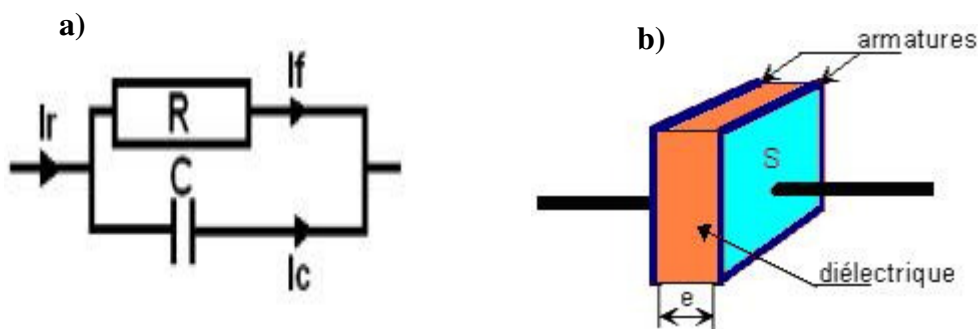


Fig.11 : (a) Représentation du circuit équivalent d'un diélectrique réel. (b) Schéma d'un condensateur plan.

Les mesures de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique relative sont effectuées sur des échantillons ayant la forme d'un disque mince de 8 mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur environ. Après avoir déposé une couche fine d'or sur les faces circulaires et parallèles de la pastille par pulvérisation cathodique, l'échantillon est inséré dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindriques en cuivre électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en quartz. Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance Wayne Kerr LCR meter 4300 qui permet des mesures électriques en fréquence allant de 100 Hz jusqu'à 1 MHz (fig.12).

Après avoir fait le vide à haute température pour évaporer l'eau adsorbée dans les microporosités de l'échantillon et sur les parois de tube, on introduit l'hélium qui permet un bon échange thermique avec un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. La cellule est plongée ensuite dans un dewar d'azote liquide. La régulation de température est assurée par un régulateur Eurotherm 902 qui fournit la puissance de chauffage à une résistance chauffante entourant le tube en quartz : les mesures sont effectuées à pas constant de 2K avec une vitesse de montée fixe de 2K/min depuis 80 K jusqu'à 500 K.

Le pont d'impédance Wayne Kerr 4300 et le régulateur Eurotherm 902 sont respectivement dotés d'une interface GPIB (IEEE-488) et RS-232C, ils sont commandés par un micro-ordinateur à l'aide d'un programme écrit en Quick Basic mis au point à l'ICMCB (wk) permettant l'acquisition et l'enregistrement des mesures.

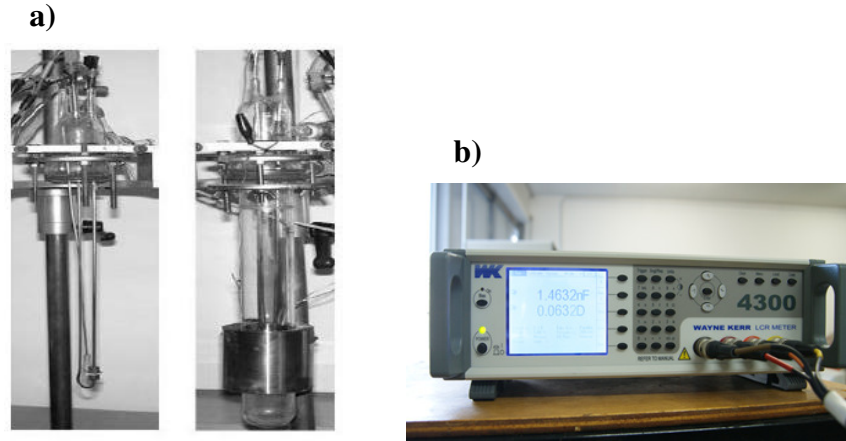


Fig.12 : (a) Cellule de mesure diélectrique. (b) Pont d'impédance Wayne Kerr (LCR meter 4300)

II.B.4.c. Mesures d'impédance en fonction de la température et du champ (bias) : non-linéarités diélectriques

Le comportement diélectrique en fonction de la tension est évalué par des mesures de type 'C-V' (capacité en fonction de la tension appliquée) dans la phase paraélectrique sur des couches minces de céramiques amincies BCTZ ($e \approx 140-150 \mu\text{m}$) à l'aide d'un analyseur d'impédance HP 4194. Les mesures sous champ électrique sont réalisées à une fréquence fixe (100 kHz) et avec une rampe thermique de 0.1K/min de telle façon que pendant que l'échantillon est soumis simultanément à une tension alternative de faible amplitude (0.1V) et une tension continue en marches d'escalier variant de 0 à 40 V par pas de 2V, la variation de la température n'excède pas 0.2K .

- **Exploitation des mesures d'impédance sous champ :**

Comme on vient de voir dans le paragraphe II.B.4.a, la polarisation P des matériaux ferroélectriques peut être liée au champ électrique E . Dans la phase paraélectrique, cette dépendance peut être décrite en exprimant ϵ comme un développement limité du champ E . Les termes en puissance impaire du champ sont nécessairement nuls pour des raisons de symétrie:

$$\epsilon(T, E) = \epsilon_L(T) - \epsilon_{NL}(T) E^2 + o(E^4) \quad \text{Eq. 12}$$

avec ϵ_L la permittivité dite linéaire mesurée à champ nul et ϵ_{NL} la première contribution non-linéaire

En intégrant l'équation 12, on remonte à l'expression de la polarisation en fonction du champ :

$$P(T) = \int \varepsilon(E, T) dE = \varepsilon_L(T) E - \frac{1}{3} \varepsilon_{NL}(T) E^3 + o(E^5) \quad Eq. 13$$

Les variations de ε_L et ε_{NL} en fonction de la température s'obtiennent en partant du modèle de Landau et en considérant que :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = 1 \quad Eq. 14$$

En remplaçant les deux dérivées partielles par :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \alpha_1 + 3 \alpha_2 P^2 + o(P^4) \quad , \text{obtenue en dérivant l'équation 5 (chap.I)} \quad Eq. 15$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = \varepsilon_L - \varepsilon_{NL} E^2 + o(E^4) \quad , \text{obtenue en dérivant l'équation 13} \quad Eq. 16$$

En substituant P par son expression en fonction de E et les équations 15 et 16 dans l'équation 14, il en découle que :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = 1 = \alpha_1 \varepsilon_L - (\alpha_1 \varepsilon_{NL} - 3 \alpha_2 \varepsilon_L^3) E^2 + o(E^4) \quad Eq. 17$$

Cette relation est valable quelque soit la valeur de E , on obtient par identification terme à terme :

$$\varepsilon_L = \frac{1}{\alpha_1} = \frac{K}{T - T_0} \quad Eq. 18$$

$$\varepsilon_{NL} = \frac{K'}{(T - T_0)^4} \quad Eq. 19$$

avec K et K' sont des constantes égales si le comportement paraélectrique est parfait.

Dans le cadre du modèle de Landau, les deux expressions précédentes (Eq.18 et19) peuvent être généralisées en introduisant des exposants variables pour les permittivités linéaires et non-linéaires : $\varepsilon_L = \frac{K}{(T-T_0)^\beta}$ et $\varepsilon_{NL} = \frac{K}{(T-T_0)^\theta}$.

Une des conséquences les plus importantes de ce modèle est de pouvoir prévoir pour des températures supérieures à la température de Curie si le comportement ferroélectrique est idéal ou pas. En effet, si le comportement est parfait, le rapport (θ/β) doit être égal à 4 avec $\beta=1$ et $\theta=4$. En pratique, on peut déterminer ce rapport en traçant $\log(\varepsilon_{NL})$ en fonction de $\log(\varepsilon_L)$:

$$\log(\varepsilon_{NL}) = \left(1 - \frac{\theta}{\beta}\right) \log K + \frac{\theta}{\beta} \log(\varepsilon_L) \quad \text{Eq. 20}$$

Pour les applications, on définit parfois l'accordabilité. A température constante, l'application d'un champ électrique (par exemple une tension en escalier) modifie de manière réversible la permittivité d'un matériau non linéaire. L'accordabilité est définie comme étant la variation relative de la permittivité sous champ par rapport à celle en l'absence du champ :

$$\text{Accord}(\%) = \left| \frac{\varepsilon(T, E) - \varepsilon(T, E = 0)}{\varepsilon(T, E = 0)} \right| \approx \left| \frac{\varepsilon_{NL}(T)}{\varepsilon_L(T)} \right| E^2 \quad \text{Eq. 21}$$

II.B.5. Mesures piézoélectriques

II.B.5.a. Polarisation des échantillons

Généralement, les céramiques, même si elles sont constituées d'un matériau dont la symétrie permet l'effet piézoélectrique, ne présentent pas d'effet mesurable en raison de leur texture microscopique : les cristallites y sont orientées de manière aléatoire et le vecteur de polarisation global est nul. Pour rendre la céramique piézoélectrique, il est nécessaire d'appliquer une forte tension continue pour orienter les différents dipôles de manière préférentielle selon une direction aussi proche que possible de celle du champ électrique.

En pratique, l'échantillon sous forme d'un disque mince est poli afin d'avoir des surfaces circulaires parfaitement planes et parallèles. La géométrie est rectifiée de sorte que le diamètre D soit ≈ 9 fois supérieur à l'épaisseur e , permettant ainsi lors des mesures de séparer les différents modes de résonance et leurs harmoniques. Le disque est ensuite métallisé en déposant des électrodes en or par pulvérisation cathodique de manière à ce qu'elles couvrent entièrement les deux faces circulaires.

Les contacts sont assurés par deux fils conducteurs souples et légers (en argent ou en cuivre) collés au centre des électrodes et fixés à deux tiges métalliques dans une cellule étanche.

Après avoir fait le vide et introduit l'hélium dans l'enceinte, l'échantillon est porté à une température voisine mais inférieure à celle de la transition ferroélectrique-paraélectrique puis refroidi sous champ électrique jusqu'à la température d'étude. Durant ce processus de polarisation, on utilise un générateur de tension capable de contrôler l'intensité du courant de fuite, évitant ainsi de violentes décharges électriques (claquage). Enfin, l'échantillon est mis

en court-circuit pendant un temps suffisamment long (5 à 10 min) pour évacuer les charges localisées à la surface.

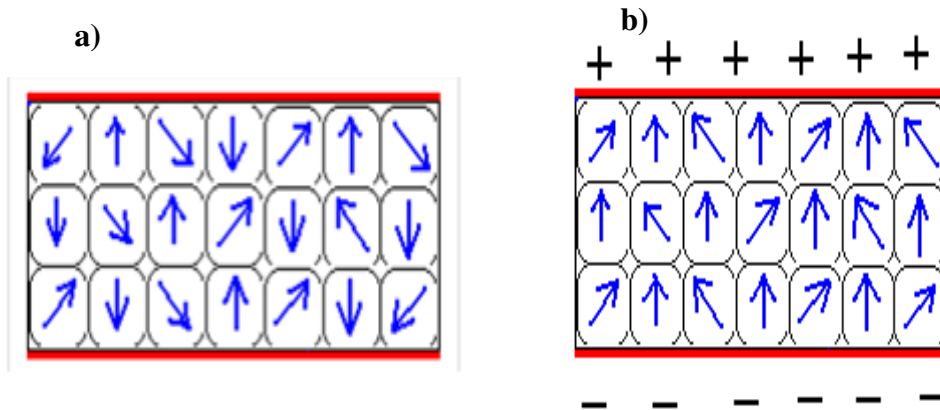


Fig.13 : Schéma de processus de polarisation d'une céramique : (a) avant polarisation. (b) après polarisation

II.B.5.b. Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode de résonance électromécanique

Quand le processus de polarisation est terminé, l'échantillon est connecté à un analyseur d'impédance **HP4194** qui permet à la fois l'excitation du matériau en courant alternatif à fréquence variable et la mesure des valeurs de la partie réelle et imaginaire de l'admittance complexe, soit la conductance G et la susceptance B respectivement.

On distingue alors deux cas :

- (1) Si on est loin de la fréquence de résonance électromécanique, l'échantillon se comporte comme un diélectrique réel représenté par un circuit R_0C_0 parallèle.
- (2) Quand la fréquence du champ d'excitation devient proche de la fréquence d'un mode de vibration propre de l'échantillon (mode radial dans notre cas), G et B subissent des discontinuités correspondant au minimum et au maximum de l'impédance respectivement à la fréquence de résonance et d'antirésonance. Dans ce cas, le comportement électrique du résonateur peut être modélisé par une branche R, L, C montée en parallèle avec le circuit R_0C_0 comme le montre la figure 14.

En pratique la connaissance de la fréquence résonance et d'antirésonance simplifient beaucoup les calculs effectués selon les standards IEEE, permettant de quantifier la réponse

piézoélectrique et fournir entre autres résultats : le coefficient du couplage plan (k_p), le coefficient piézoélectrique transverse (d_{31}), le facteur de qualité mécanique Q_m , etc....[8-10]

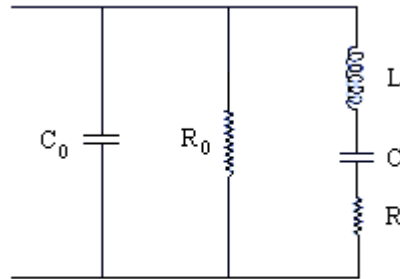


Fig.14 : Schéma équivalent d'un résonateur piézoélectrique : C_0 et R_0 représentent la capacité et la résistance de fuite de l'échantillon loin de la résonance et la branche RLC traduit le comportement au voisinage de la résonance

II.B.5.c. Exploitation des mesures de résonance électromécanique : calcul des valeurs des éléments du circuit équivalent

D'après le circuit équivalent proposé pour un résonateur piézoélectrique, on peut déterminer le comportement de la conductance G et la susceptance B quand la fréquence varie. En effet, l'admittance complexe Y (inverse de l'impédance) peut s'écrire de la manière suivante :

$$Y = G + jB = \frac{1}{R_0} + j C_0 \omega + \frac{1}{R + j (L\omega - \frac{1}{C\omega})} \quad \text{Eq. 22}$$

$$= \frac{1}{R_0} + \frac{j C_0 \omega (R^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2) + R - j (L\omega - \frac{1}{C\omega})}{R^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}$$

Si on pose $p = L\omega - 1/C\omega$, on obtient :

$$Y = \frac{1}{R_0} + \frac{R}{R^2 + p^2} + j \left(C_0 \omega - \frac{p}{R^2 + p^2} \right) \quad \text{Eq. 23}$$

Par identification de la partie réelle et imaginaire de l'admittance dans les deux équations 22 et 23 on obtient :

$$G(f) = \frac{1}{R_0} + \frac{R}{R^2 + p^2} \quad \text{Eq. 24}$$

$$B(f) = C_0 \omega - \frac{p}{R^2 + p^2} \quad \text{avec } \omega = 2\pi f \quad \text{Eq. 25}$$

La valeur de la résistance de fuite R_0 est déterminée à partir de l'équation du cercle d'admittance $B=f(G)$ (fig15). Si l'on considère l'extrémité d'un rayon de ce cercle faisant un angle α avec l'horizontale, son ordonnée s'écrira :

$B = B_0 + r \sin \alpha$ avec $\alpha = s \text{ Arccos } (G - G_0)/r$, $s = \text{signe } + \text{ ou } -$, r est le rayon du cercle d'admittance égal à $(1/2R)$, B_0 l'ordonnée du centre de cercle et G_0 son abscisse égal à $(1/R_0 + 1/2R)$.

L'équation cartésienne du cercle d'admittance s'écrit alors :

$$B = B_0 + \left(\frac{s}{2R}\right) \sin \left(\text{Arccos } 2R \left(G - \frac{1}{R_0} - \frac{1}{2R} \right) \right) \quad \text{Eq. 26}$$

Des valeurs approchées de B_0 , R et R_0 peuvent être déterminées à partir des valeurs expérimentales de quelques points puis affinées par la méthode des moindres carrés. Pour que les calculs soient exacts et précis, il est nécessaire de prendre le maximum des points en fréquence au voisinage de la fréquence de résonance correspondant à la valeur maximale de G

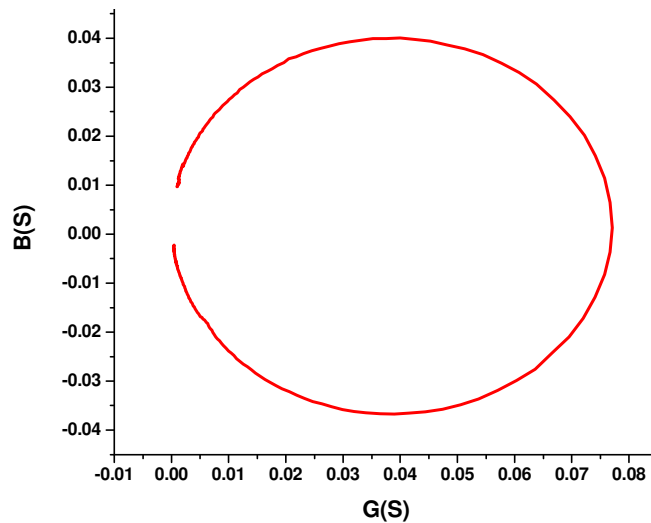


Fig .15 : Cercle d'admittance pour une céramique BCTZ (x=0.5) enregistré à température ambiante

Etudions maintenant le comportement de G avec la fréquence :

$$G(f) = \frac{1}{R_0} + \frac{R}{R^2 + p^2}$$

Si f tends vers 0_+ ,

$$\lim(p) = \frac{-1}{2\pi f C} \text{ et } \lim(G) = \frac{1}{R_0} + 4\pi^2 R C^2 f^2 = \frac{1}{R_0} + 0_+ \quad \text{Eq. 27}$$

Si f tends vers $+\infty$,

$$\lim(p) = 2\pi Lf \text{ et } \lim(G) = \frac{1}{R_0} + \frac{R}{4\pi^2 f^2 L^2} = \frac{1}{R_0} + 0_+ \quad \text{Eq. 28}$$

$G(f)$ a donc pour asymptotes la droite $G = (1/R_0)$ et présente un maximum à la résonance lorsque $p=0$, soit :

$$2\pi Lf_r = \frac{1}{2\pi C f_r} \text{ ou encore } f_r^2 = \frac{1}{4\pi^2 LC} \quad \text{Eq. 29}$$

La seule solution physiquement acceptable de cette équation est la racine réelle:

$$f_r = \frac{1}{2\pi \sqrt{LC}} \quad \text{Eq. 30}$$

A la fréquence de résonance G et B prennent les valeurs suivantes :

$$G = G_{max}(f_r) = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \text{ et } B = B(f_r) = \frac{C_0}{\sqrt{LC}} \quad \text{Eq. 31}$$

De même, si on étudie le comportement de B avec la fréquence, on aura :

$$\text{si } f \rightarrow 0_+, \quad \lim(B) = 2\pi C_0 f + \frac{\frac{1}{2\pi C f}}{\left(R^2 + \left(\frac{1}{4\pi^2 C^2 f^2}\right)\right)} = 0_+ \quad \text{Eq. 32}$$

$$\text{si } f \rightarrow +\infty, \quad \lim(B) = 2\pi C_0 f - \frac{2\pi L f}{\left(R^2 + 4\pi^2 L^2 f^2\right)} = 2\pi C_0 f \quad \text{Eq. 33}$$

Quand la fréquence devient infinie, B se rapproche par valeurs inférieures d'une asymptote oblique qui représente le comportement d'un condensateur sans effet piézoélectrique.

On a vu précédemment que B décrit en fonction de G un cercle de rayon $(1/2R)$. Ainsi, B présente un maximum et un minimum dont l'abscisse commune est $G = (1/R_0 + 1/2R)$. En faisant un changement de variable : $g = G - (1/R_0)$, $g = 1/2R$ soit encore :

$$\frac{1}{2R} = \frac{R}{R^2 + p^2} \Leftrightarrow R^2 = p^2 \Leftrightarrow p = \pm R \quad \text{Eq. 34}$$

$$\rightarrow L\omega - \frac{1}{C\omega} = \pm R$$

Les racines possibles de cette équation sont :

$$\omega^+ = \frac{R}{2L} + \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} + \frac{1}{LC}} \quad \text{et} \quad \omega^- = -\frac{R}{2L} + \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} + \frac{1}{LC}} \quad \text{Eq. 35}$$

ω^+ et ω^- représentent les racines obtenues pour $+R$ et $-R$ et correspondent respectivement à un minimum et un maximum de B au voisinage de la fréquence de résonance. Si on pose $\omega^+ = 2\pi f_n$ et $\omega^- = 2\pi f_m$, les éléments de circuit équivalent peuvent être exprimés par les relations suivantes :

$$R = \frac{1}{G_{max}}, L = \frac{R}{2\pi(f_n - f_m)} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{4\pi^2 L f_r^2} \quad \text{Eq. 36}$$

Les valeurs de f_n , f_m et f_r peuvent être déduites à partir de l'étude des valeurs expérimentales de $G(f)$ et de $B(f)$. Un affinement de R et L pourra être fait grâce aux données expérimentales de $G(f)$. La valeur de C sera ensuite affinée grâce aux données de $B(f)$.

Il est à noter qu'une méthode numérique puissante (conçue avec le logiciel LabVIEW) à la base des calculs précédents a été développée à l'ICMCB par Rodolphe Decourt permettant de faire un ajustement simultané des parties réelle et imaginaire de l'admittance avec R_0, C_0, R, L, C comme paramètres ajustables. Cette méthode numérique sera utilisée pour quantifier la réponse électromécanique des céramiques BCTZ.

Détermination des propriétés du résonateur piézoélectrique

Le facteur de qualité mécanique Q_m caractérisant les pertes mécaniques d'un matériau piézoélectrique peut s'exprimer en fonction des fréquences caractéristiques du pic de résonance et par conséquent en fonction des éléments du circuit équivalent (fig.16) :

$$Q_m = \frac{f_r}{f_n - f_m} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad \text{Eq. 37}$$

Q_m est donc relatif à la forme de pic de résonance de $G(f)$ autour de la fréquence de résonance f_r . Il est d'autant plus élevé que le pic est plus étroit.

La vitesse de propagation des ondes acoustiques peut être calculée de manière précise pour le mode radial (fondamental) en écrivant que :

$$v = 2Df_r \quad \text{ou } D \text{ est le diamètre de disque} \quad \text{Eq. 38}$$

Ainsi on peut remonter au module d'élasticité (coefficient de souplesse élastique) qui s'exprime en fonction de la vitesse de propagation et de la densité du matériau :

$$S_{11} = \frac{1}{\rho v^2} = \frac{1}{4 \rho D^2 f_r^2} \quad \text{Eq. 39}$$

Les valeurs de différentes grandeurs piézoélectriques sont ensuite calculées suivant les méthodes standards IEEE à partir des fréquences caractéristiques relevées sur le cercle d'admittance (fig.17).

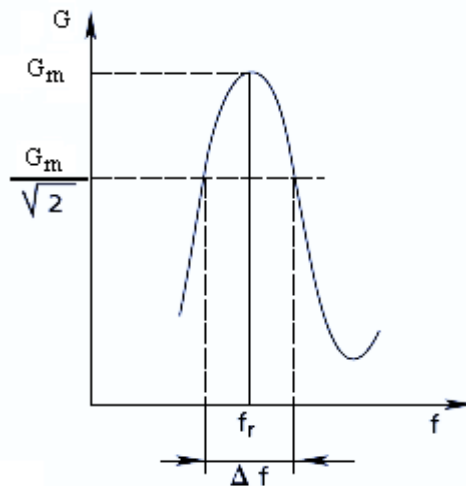


Fig.16 : Forme de pic de résonance de $G(f)$. $\Delta f = f_n - f_m$ et correspond à la réduction de l'amplitude de G par rapport à la résonance de $1/\sqrt{2}$

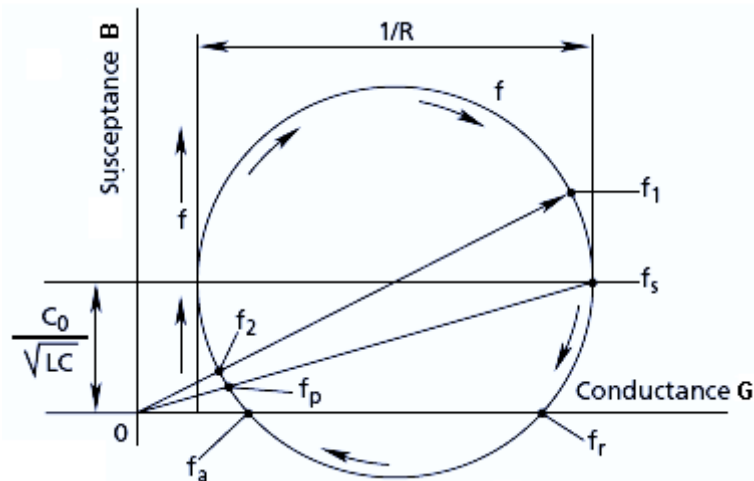


Fig.17 : Les fréquences caractéristiques dans le cercle d'admittance : la fréquence de résonance f_r et d'antirésonance f_a correspondent aux points du cercle où la susceptance est nulle. f_1 et f_2 correspondent respectivement à un minimum et un maximum d'impédance. f_s et f_p représentent respectivement la fréquence de résonance de la branche piézoélectrique et la fréquence de résonance parallèle.

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

$$f_s \approx f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad \text{et} \quad f_p \approx f_a = f_s \sqrt{1 + \left(\frac{C}{C_0}\right)} \quad \text{Eq. 40}$$

Une fois que les éléments du circuit équivalent et les fréquences caractéristiques du cercle d'admittance sont déterminés avec précision, on calcule le coefficient de couplage plan k_p qui caractérise le rendement énergétique de la céramique en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{k_p^2}{1 - k_p^2} = \frac{(1 - \sigma^E) J_1 \left[\eta_1 \left(1 + \frac{(f_p - f_s)}{f_s} \right) \right] - \eta_1 \left(1 + \frac{(f_p - f_s)}{f_s} \right) J_0 \left[\eta_1 \left(1 + \frac{(f_p - f_s)}{f_s} \right) \right]}{(1 + \sigma^E) J_1 \left[\eta_1 \left(1 + \frac{(f_p - f_s)}{f_s} \right) \right]} \quad \text{Eq. 41}$$

où J_1 et J_0 sont respectivement les fonctions de Bessel de première espèce à l'ordre 1 et l'ordre 0 et η_1 la première racine positive de l'équation : $(1 - \sigma^E) J_1(\eta) = \eta J_0(\eta)$. La valeur de η_1 est égale à 2.05 si on considère que la valeur du coefficient de Poisson σ^E est égale à 0.31.

La détermination expérimentale du coefficient de Poisson $\sigma^E = -\frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}$ peut être faite en utilisant la méthode de M^c Mahon [11]. Celle-ci repose sur le calcul de rapport $r = f(R,1)/f(1,1)$ de la fréquence du mode radial fondamental à celle du premier mode circonférentiel obtenu avec le même échantillon après le partage d'une électrode en deux parties égales reliées chacune à un fil de mesure . Le coefficient de poisson s'obtient ainsi à partir de ce rapport grâce à la relation suivante :

$$\sigma^E = 0.1488 r^4 + 0.7505 r^3 - 5.5274 r^2 + 10.217 r - 5.6818 \quad \text{Eq. 42}$$

Il faut noter que la valeur de σ^E est en moyenne proche de 0.31 pour les matériaux de structure pérovskite.

Une fois que le coefficient de couplage plan est déterminé, on peut calculer successivement le coefficient de couplage transverse k_{31} , la valeur précise du module d'Young et le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} :

$$k_{31} = k_p \sqrt{\frac{1 - \sigma^E}{2}} \quad \text{Eq. 43}$$

$$\frac{1}{s_{11}^E} = \frac{\pi^2 D^2 f_s^2 (1 - \sigma^E)^2 \rho}{\eta_1^2} \quad \text{Eq. 44}$$

et enfin $d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E}$ Eq. 45

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

II.B.6. Mesures pyroélectriques

Une fois polarisé selon le même protocole mentionné pour les mesures piézoélectriques, l'échantillon est chauffé entre 150 et 450 K et la mesure du courant pyroélectrique est faite à l'aide d'un électromètre Keithley 2100, en se basant sur la méthode décrite par Byer et Roundy [12,13]. Cette dernière consiste à soumettre l'échantillon à une variation monotone de température (linéaire) et enregistrer simultanément le courant de dépolarisation et la température en fonction du temps. Le schéma de principe de cette méthode est donné dans la fig.18.

La mesure suppose que la température de l'échantillon soit homogène, sinon, du fait des contraintes mécaniques due aux gradients de température, on peut récupérer des charges liées à l'effet piézoélectrique, on qualifie alors cet effet de pyroélectrique secondaire. Pour éviter ce problème, la variation de température de l'échantillon ne doit pas être trop rapide. La vitesse de chauffe est en général comprise entre 4et 10K/min (fixée à $\approx 5\text{K/min}$ au cours des mesures pyroélectriques sur les céramiques BCTZ).

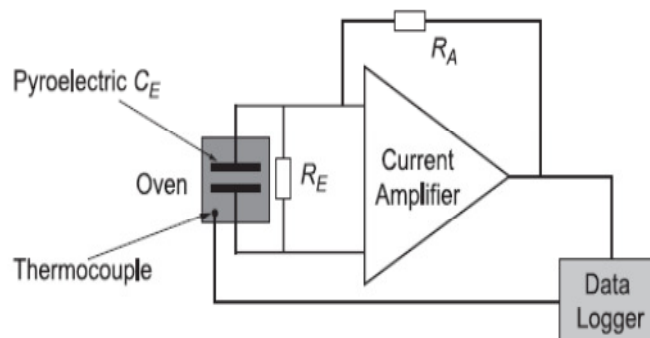


Fig.18 : Représentation schématique de la technique décrite par Byer et Roundy pour la mesure du courant pyroélectrique

Pour remonter à la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température, il faut intégrer l'expression du courant donnée par :

$$i = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial(P_s \cdot S)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = p \cdot S \cdot b \quad \text{Eq. 46}$$

avec p le coefficient pyroélectrique ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), S la surface de l'électrode (cm^2) et b la vitesse de chauffe (K/s)

on aura ainsi :

$$P_s(T) = \frac{1}{S \cdot b} \int i \, dT \quad \text{Eq. 47}$$

II.B.7. Mesures ferroélectriques

Les mesures ferroélectriques sont réalisées en utilisant un montage Sawyer-Tower (fig.19) sur des céramiques BCTZ après avoir déposé des électrodes d'or sur leurs faces circulaires et parallèles. Ce montage repose sur un concept simple, considérant que deux condensateurs en série soumis ensemble à une tension électrique V' doivent avoir la même charge électrique Q . L'un de ces deux condensateurs représente la céramique ferroélectrique et l'autre est standard de capacité bien définie.

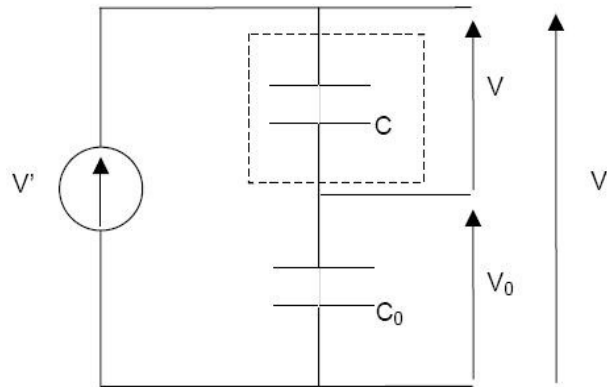


Fig.19 : Schéma de principe du montage Sawyer-Tower

La capacité standard C_0 doit être choisie la plus grande possible pour que la tension V_0 soit assez faible pour ne pas affecter celle aux bornes de l'échantillon ferroélectrique.

On a dans ce cas C_0 est en série avec C telle que $C_0 \gg C$. De plus $V' = V_0 + V$ avec $V_0 \ll V$ d'où $V' \approx V$.

Le cycle d'hystérésis qui donne l'évolution de la polarisation P en fonction du champ E correspond en fait à la variation de la tension V_0 en fonction de $V' \approx V$. On a alors :

$$P = \frac{Q}{s} = \frac{CV}{s} = \frac{C_0 V_0}{s} \quad \text{Eq. 48}$$

avec Q charge électrique sur les armatures de l'échantillon et s la surface des armatures.

Le champ E appliqué sur le matériau ferroélectrique est : $E = \frac{V'}{e} = \frac{V}{e}$, où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Les tensions appliquées entre les bornes du condensateur standard (C_0) et du matériau ferroélectrique (de capacité C) peuvent être visualisées respectivement sur les axes y et x d'un oscilloscope en mode X-Y.

En pratique, l'échantillon est maintenu entre deux électrodes en cuivre à proximité d'un thermocouple et placé dans une cellule en quartz laquelle est entourée par une résistance chauffante. La régulation de la température est faite à l'aide d'un régulateur Eurotherm 905. Les électrodes sont connectées à un générateur de haute tension sinusoïdale appelé Polarsine. Celui-ci est capable de générer une tension crête allant jusqu'à 2000 V de fréquence 25, 50 ou 100 Hz.

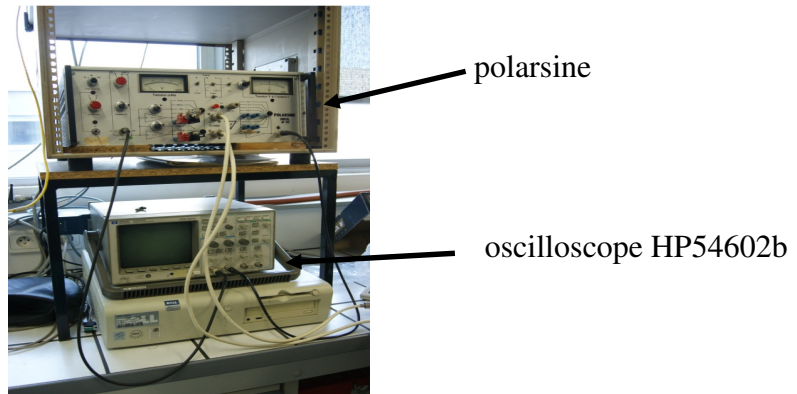


Fig. 20 : Dispositif de mesure du cycle d'hystérésis $P = f(E)$

Un oscilloscope HP54602b connecté au polarsine permet d'afficher un cycle de courant si l'amplificateur de mesure est connecté en amplificateur de courant, ou un cycle de charge ($P = f(E)$) si l'amplificateur de mesure est connecté en intégrateur (en utilisant une capacité dite d'intégration permettant d'intégrer le courant traversant l'échantillon).

Avant d'afficher le cycle d'hystérésis $P = f(E)$, il est important d'ajuster la résistance et/ou la capacité de contre réaction de l'amplificateur de mesure connecté en amplificateur de courant respectivement à l'aide d'un commutateur 6 positions et 4 positions. Ceci permet de ne pas induire des erreurs sur la valeur réelle de la polarisation en diminuant principalement la contribution du courant de fuite au sein de l'échantillon. Une représentation des compensations résistives et capacitatives est donnée dans la figure 21.

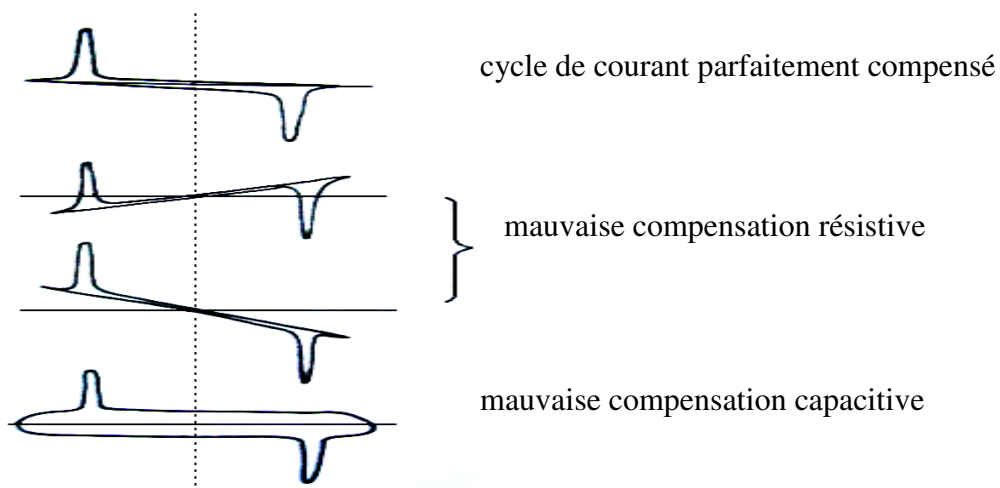


Fig.21 : Différentes formes des compensations résistives et capacitatives du cycle de courant de polarisation

L'acquisition et l'enregistrement des mesures sont assurés par un micro-ordinateur en utilisant l'interface 'Work-With-This' développé avec le logiciel LabVIEW.

Références

- [1] D. Bernache-Assollant, Chimie-physique du frittage (Ed: D. Bernache-Assollant), Hermes FORCERAM Collection, Paris 1993, Ch. 7.
- [2] M. Omori, 'Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)' *Materials Science and Engineering A287*, 183 (2000)
- [3] M. Nygren and Z. Shen, 'On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering', *Sol. State Sciences* 5, 125 (2003)
- [4] Z. A. Munir and H. Schmalzried, *J. of Mater. Synth & Proc.* 1, 3 (1993)
- [5] Z. A. Munir and Dat V. Quach, 'Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process', *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 1 (2011)
- [6] Z. A. MUNIR, U. ANSELMINI-TAMBURINI and M. OHYANAGI, 'The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method', *J. MATER. SCI.* 41, 763–777 (2006)
- [7] T. Hungria, J. Galy and A. Castro, 'Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials', *Adv. Eng. Mater.* 11, 615 (2009)
- [8] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176-1987.
- [9] Michel Brissaud, 'Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration', Presses polytechniques et universitaires romandes, Première Edition CH-1015 Lausanne (2007)
- [10] S. Sherrit, B. K. Mukherjee, 'Characterization of Piezoelectric Materials for Transducers' arXiv:0711.2657v1 (2007)
- [11] G.M^c Mahon, *IEEE Trans. on Ultrasonics Eng.*, 102-103 (1963)
- [12] R. L. Byer and C. B. Roundy, *Ferroelectrics* 3, 333–338 (1972)
- [13] R. L. Byer and C. B. Roundy, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* Su19, 333–338 (1972)

Chapitre III

*Evolution des propriétés diélectriques,
ferroélectriques et électromécaniques dans le
système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}$
 $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$: Corrélation structures et
propriétés*

III.A. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude détaillée des propriétés physico-chimiques des céramiques du système ternaire sans plomb $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ de structure pérovskite élaborées par voie solide classique. Les caractérisations diélectriques et électromécaniques d'une série de compositions de la solution solide $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BCTZ) ont mis en évidence des réponses piézoélectriques géantes reproductibles qui sont comparables, à température ambiante, à celles de zircono-titanate de plomb $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ au voisinage de la zone morphotrope. Toutefois et comme nous l'avons déjà mentionné pour le cas des solutions solides à base de plomb, les modèles évoqués en littérature pour expliquer ces comportements sont diverses. Ils se basent principalement sur des données structurales (coexistence à l'échelle locale de différentes phases ferroélectriques) et sur des concepts thermodynamiques décrivant l'isotropie du profil de l'énergie libre à proximité de la région morphotrope ou du point triple sur le diagramme $\text{Température} = f(\text{composition})$. Ceci prouve que le problème demeure complexe et loin d'être totalement résolu et que les différentes interprétations phénoménologiques pour expliquer l'origine des propriétés colossales requièrent encore des connaissances plus approfondies des matériaux étudiés lorsqu'ils sont soumis à des contraintes thermiques, électriques, mécaniques, etc.....

Dans ce chapitre, nous allons adopter une méthodologie basée sur l'usage des techniques complémentaires entre eux pour comprendre d'une part la nature du comportement ferroélectrique des échantillons, c'est-à-dire déterminer si les compositions étudiées sont des ferroélectriques classiques, relaxeurs ou possèdent un caractère intermédiaire (transition de phase diffuse), et pour explorer d'autre part les tendances du système soumis à différents paramètres physiques tels que la température et le champ électrique appliqué .

Après avoir exploré de manière intensive dans la première partie de ce chapitre les conditions de synthèse des céramiques massives par voie solide et leurs caractéristiques cristallographiques, microstructurales et chimiques , nous abordons ensuite à une étude diélectrique complète en suivant l'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température, de la fréquence et du champ électrique.

La troisième partie concerne l'investigation des propriétés électromécaniques des compositions BCTZ ($x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5). Nous rapportons sélectivement des coefficients

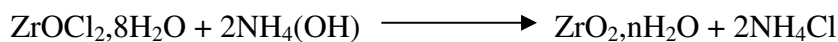
piézoélectriques transverses et des coefficients de couplage plan (d_{31} et K_p) géants qui sont cohérents avec les résultats déjà publiés dans la littérature pour la réponse piézoélectrique longitudinale.

La fin de ce chapitre décrit de manière détaillée les propriétés pyroélectriques et ferroélectriques des matériaux synthétisés ; c'est-à-dire l'évolution de la polarisation en fonction de la température et du champ électrique appliqué au sein du système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-x} Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃. Nous montrons que les résultats obtenus révèlent une grande flexibilité de la polarisation sous des contraintes thermiques et électriques et soutiennent certains modèles développés pour expliquer les propriétés piézoélectriques colossales des céramiques massives BCTZ.

III.B. Préparation des solutions solides du système ternaire BaTiO₃-CaTiO₃-BaZrO₃ par voie solide classique

III.B.1. Synthèse de ZrO₂

Afin d'assurer une réaction complète à partir des précurseurs de départ et surmonter les problèmes d'inhomogénéités en composition et de formation des phases secondaires (TiO₂ étant plus réactif que ZrO₂), lesquelles sont liées à une distribution non uniforme et non stœchiométrique des ions Ti⁴⁺ et Zr⁴⁺ en site B de la pérovskite, on a synthétisé du ZrO₂ très réactif par précipitation suivant la réaction suivante :



La variété stable de ZrO₂ à basse température est de symétrie monoclinique. Celle-ci est connue sous le nom de baddeleyite de structure fluorure déformée. Entre 1000K et 1100K, la variété devient quadratique.

Suivant la quantité désirée d'hydroxyde de zirconium ZrO₂·nH₂O on calcule les masses nécessaire en oxychlorure ZrOCl₂·8H₂O et d'ammoniaque NH₄(OH).

L'oxychlorure ZrOCl₂·8H₂O est placé ensuite dans un bêcher contenant de l'eau distillée auquel on ajoute quelques gouttes de HCl permettant de dissoudre complètement la poudre (milieu acide avec pH=1) puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à avoir un pH ~ 9. L'hydroxyde de zirconium ZrO₂·nH₂O précipite alors sous forme d'un gel blanc qu'on purifie

en ajoutant de l'eau distillée et en prélevant la solution claire (solution de NH_4Cl) au dessus du précipité au moyen d'une pompe à eau.

Après avoir rincé le gel plusieurs fois avec de l'eau distillée, on ajoute du nitrate d'argent AgNH_3 à la solution prélevée pour vérifier qu'il ne reste plus d'ion Cl^- (un précipité blanc AgCl indique qu'il y en a encore du NH_4Cl en solution). Le gel est ensuite centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse électrique puis séché à l'étuve à 100°C pendant 3 jours.

La poudre de $\text{ZrO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ est ensuite broyée et mise en forme par pressage uniaxial sous forme de disques de 13mm de diamètre puis placée dans une nacelle en alumine dans un four sous vide. On utilise également une enceinte d'azote liquide pour piéger l'eau et l'empêcher de rentrer dans le four. Le cycle thermique du traitement de la poudre est représenté dans la figure 1.

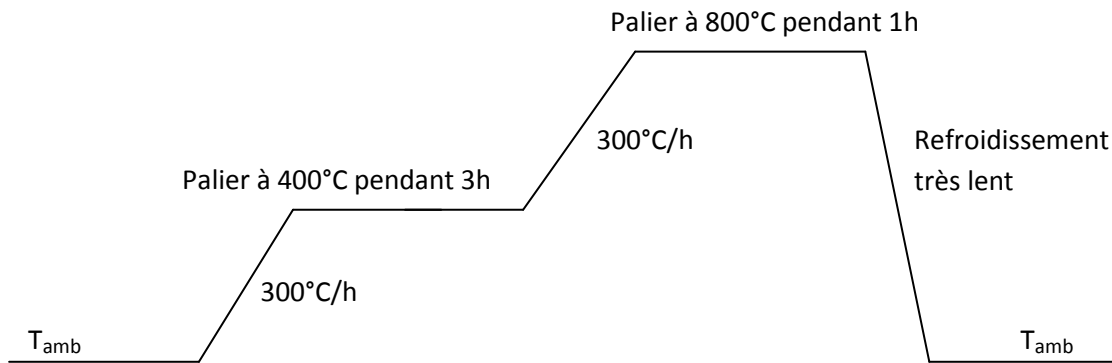


Fig.1 : Traitement thermique de la poudre d'hydroxyde de zirconium $\text{ZrO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ afin de stabiliser la forme baddeleyite de symétrie monoclinique

Durant le refroidissement, on coupe le pompage à 700°C et on introduit un flux d'oxygène pour éviter la réduction de ZrO_2 .

Une analyse radiocristallographique à température ambiante est faite pour la poudre de ZrO_2 dans le domaine angulaire allant de 5° à 80° avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 70s. Un ajustement de profil à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt a permis d'affiner les positions des angles de Bragg et de déterminer la symétrie de la phase et les paramètres de maille : le diffractogramme est indexé dans une symétrie monoclinique (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$) avec les paramètres suivants : $a = 5.14864 \text{ \AA}$, $b = 5.20735 \text{ \AA}$, $c = 5.31712 \text{ \AA}$ et $\beta = 99.1791^\circ$ (fig.2)

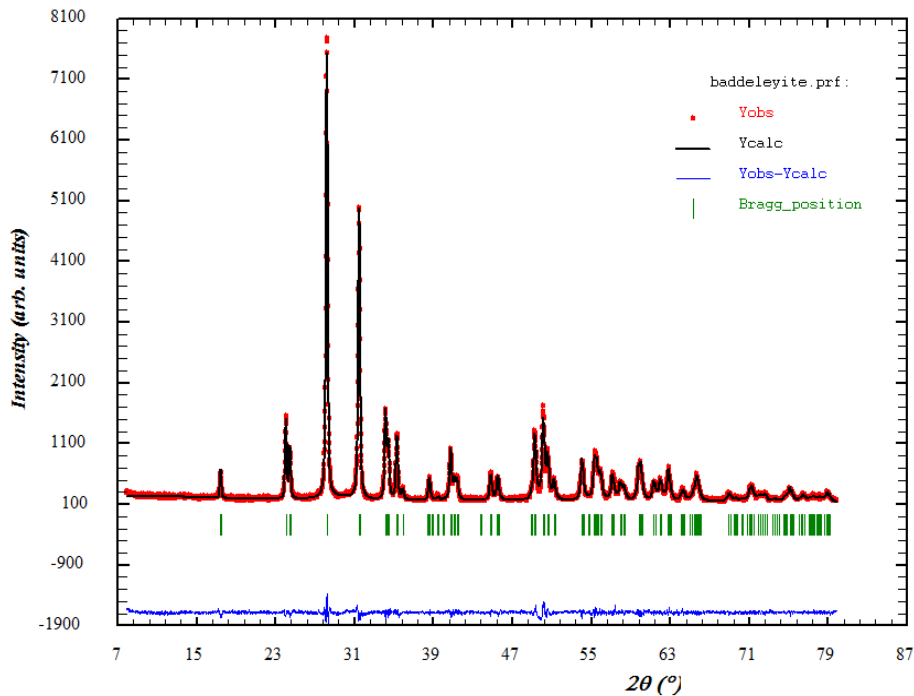
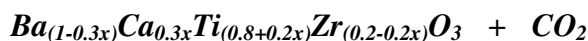


Fig.2 : Diffractogramme enregistré à température ambiante de la variété baddeleyite de ZrO_2 préparée par précipitation. . En rouge le diagramme expérimental, en noir l'ajustement par une fonction pseudo-Voigt et en bleu les résidus.

III.B.2. Synthèse des céramiques BCTZ : contrôle de la formation de la phase pérovskite par Diffraction des RX

Les céramiques de composition $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3 - x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ ont été préparées par voie solide classique à partir des pesées en proportions stœchiométriques des oxydes (TiO_2 et ZrO_2) et des carbonates (BaCO_3 et CaCO_3) d'une pureté supérieure à 99.5% selon la réaction chimique suivante :



Les poudres sont mélangées au tourne jarre avec 10 billes en agate pendant 4h dans un milieu éthylique (l'éthanol). Le mélange est ensuite séché dans l'étuve à 100°C pendant 24h. Des pastilles de 13 mm de diamètre sont ensuite réalisées par pressage uniaxial ($1\text{tonne}/\text{cm}^2$) et mises dans un creuset en alumine à l'intérieur d'un four tubulaire carbolite. Le traitement thermique correspondant à l'étape du chamottage est donné dans la fig.3 :

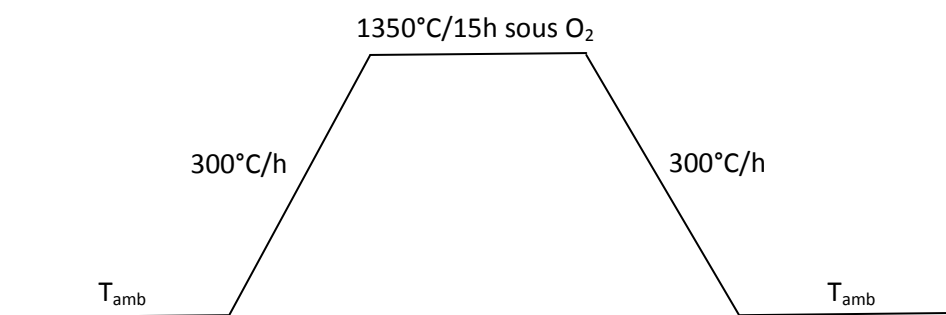


Fig.3 : Traitement thermique correspondant au chamottage des poudres mélangées (oxydes et carbonates)

Les chamottes obtenues sont broyées tout d'abord à l'aide d'un mortier en agate puis par microbroyeur planétaire et sont systématiquement analysées par diffraction des rayons X à température ambiante ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) afin d'identifier la ou les phases cristallisées après cette première étape de synthèse. Les diffractogrammes enregistrés pour les compositions $x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5 confirment que la phase pérovskite ABO_3 est bien cristallisée avec l'absence de toute phase parasite résiduelle (fig.4).

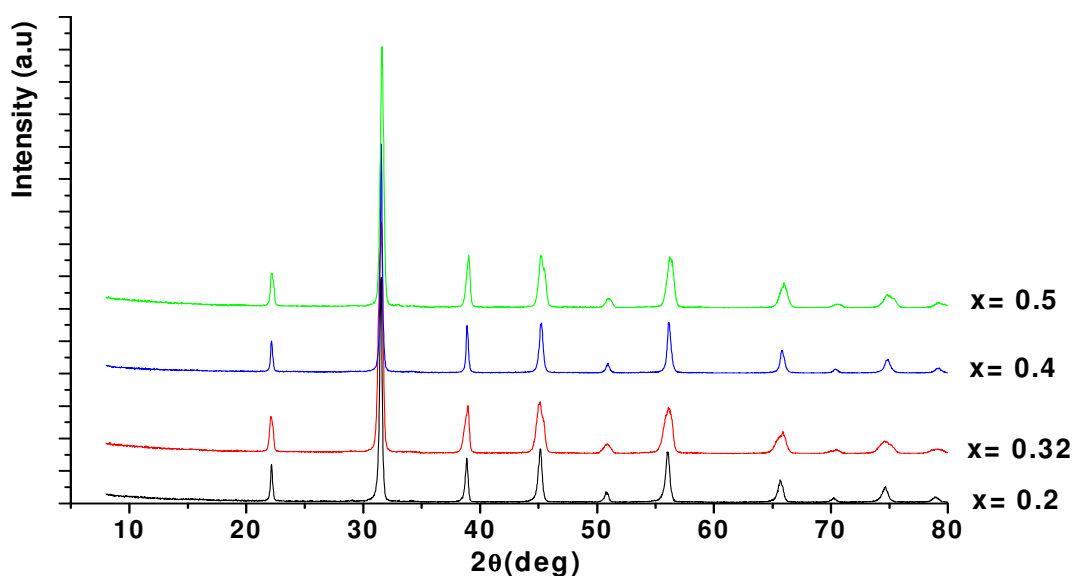


Fig.4 : Diffractogrammes obtenus à température ambiante pour des poudres BCTZ calcinées à $1350^\circ\text{C}/15\text{h}$ sous O_2

La poudre calcinée est mise sous forme des disques minces de 8mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur par pressage uniaxial (une pression allant de 1.5 à 2 tonnes/cm²), puis frittée à $1400\text{-}1450^\circ\text{C}/4\text{h}$ sous un flux d' O_2 pour éviter la formation des lacunes d'oxygène à travers le

matériau. Ce second traitement thermique est réalisé également sur des pastilles avec excès de TiO_2 (1% mol) afin de faciliter le processus de frittage et d'améliorer la densification des céramiques (fig.5)

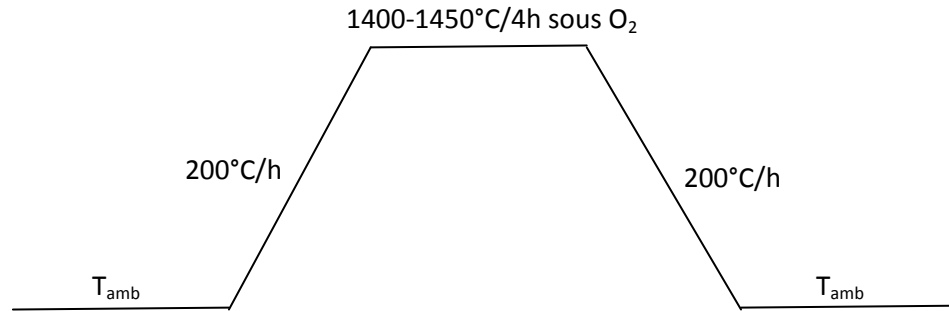


Fig.5 : processus de frittage des céramiques du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des poudres frittées avec et sans excès de TiO_2 montrent la présence exclusive de la structure pérovskite complexe, les raies correspondantes à d'éventuelles phases secondaires (TiO_2) étant absentes (fig.6).

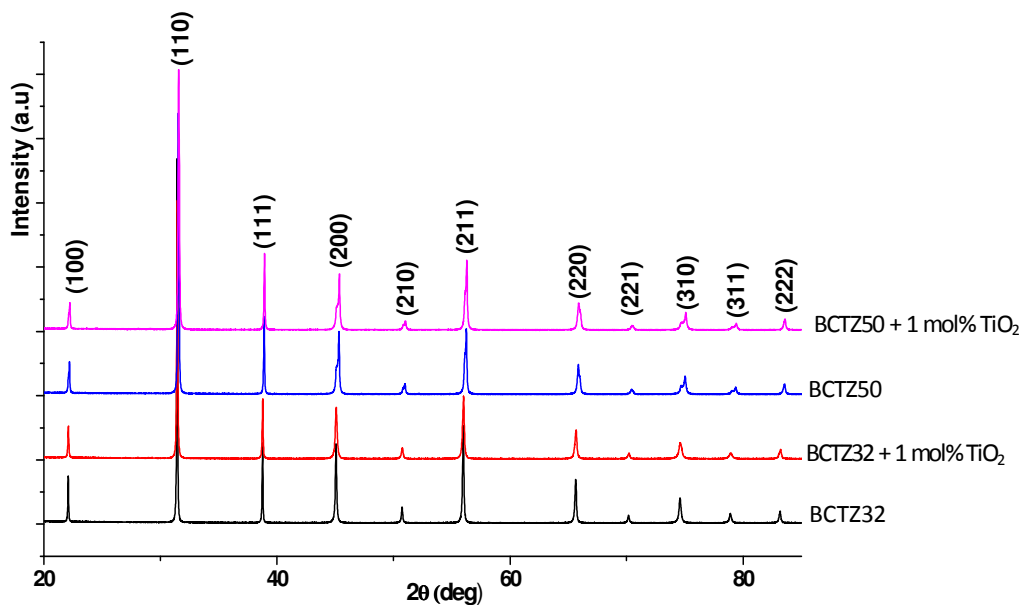


Fig.6 : Diffractogrammes X des poudres BCTZ frittées ($x=0.32$ et 0.5) avec et sans excès de TiO_2 enregistrés à température ambiante.

Les céramiques élaborées par voie conventionnelle sont plus denses en cas d'excès de TiO_2 , ce qui prouve que l'addition de cet oxyde en faible proportion (1% mol.) est très bénéfique

pour l'étape de frittage. Les compacités des différentes pastilles frittées sont données dans le tableau 1.

Composition	x= 0.2	x= 0.32	x= 0.40	x= 0.5
C (sans excès de TiO ₂)	92%	93%	90%	90%
C (avec excès de TiO ₂ (1% mol))	94%	93%	92%	96%

Tab.1 : Compacités des céramiques frittées à 1400-1450°C/4h/O₂ correspondant aux compositions x=0.2, 0.32, 0.4 et 0.5.

III.C. Microstructures des matériaux BCTZ élaborés

Les images MEB en électrons secondaires réalisées sur des céramiques BCTZ de compositions x=0.32 (BCTZ32), x=0.4 (BCTZ40) et x=0.5 (BCTZ50) avec et sans excès de TiO₂ sont présentées sur la figure 7. Celles-ci confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. Cependant, on remarque que leurs morphologies varient systématiquement d'une composition à l'autre avec la présence de plusieurs populations de grains de taille assez importante mais réparties de façon aléatoire et inhomogène.

Pour les échantillons sans excès de TiO₂, les grains atteignent une taille comprise entre 2 et 10µm pour BCTZ32 mais grossissent encore significativement quand le rapport cationique en site B (Zr/Ti) diminue (ce qui correspond aussi à une augmentation du rapport (Ca/Ba) en site A) avec une taille moyenne de grains de l'ordre de 10 à 15 µm pour BCTZ40 et BCTZ50. Toutefois, il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour les trois compositions, ce qui pourra influencer les propriétés électriques et électromécaniques de ces matériaux pérovskites lesquelles sont très dépendantes de leurs microstructures.

Pour les échantillons avec excès de TiO₂, les grains présentent de belles facettes de croissance avec une bonne qualité de joints de grains, les porosités étant quasiment absentes. Ainsi l'ajout de TiO₂ choisi pour servir comme un aide au frittage a permis de mieux densifier les céramiques et d'homogénéiser relativement la taille des grains formés laquelle est

comprise entre 10 et 15 μm en moyenne pour BCTZ32 et BCTZ40 mais atteigne à la limite quelques dizaines de μm pour BCTZ50.

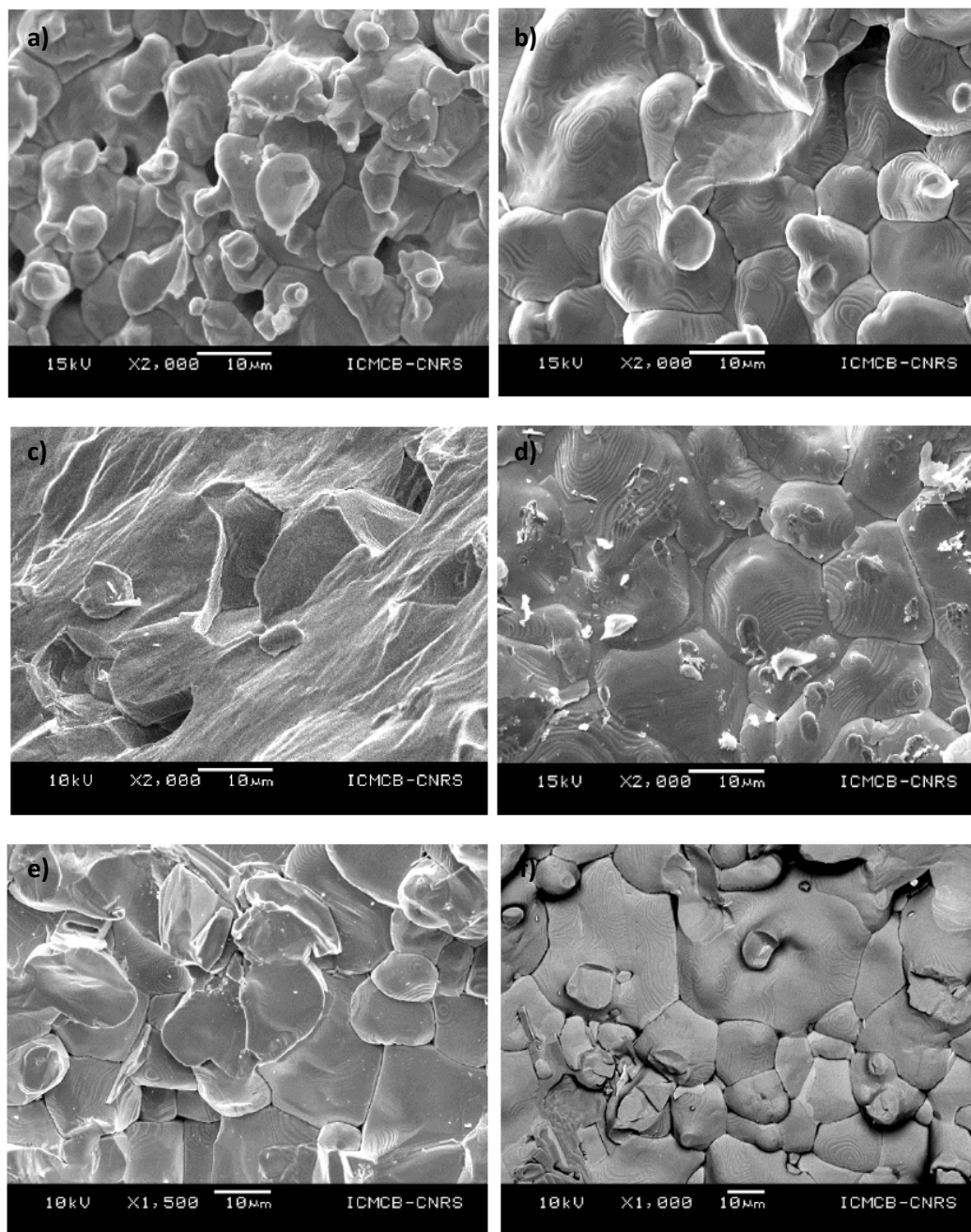


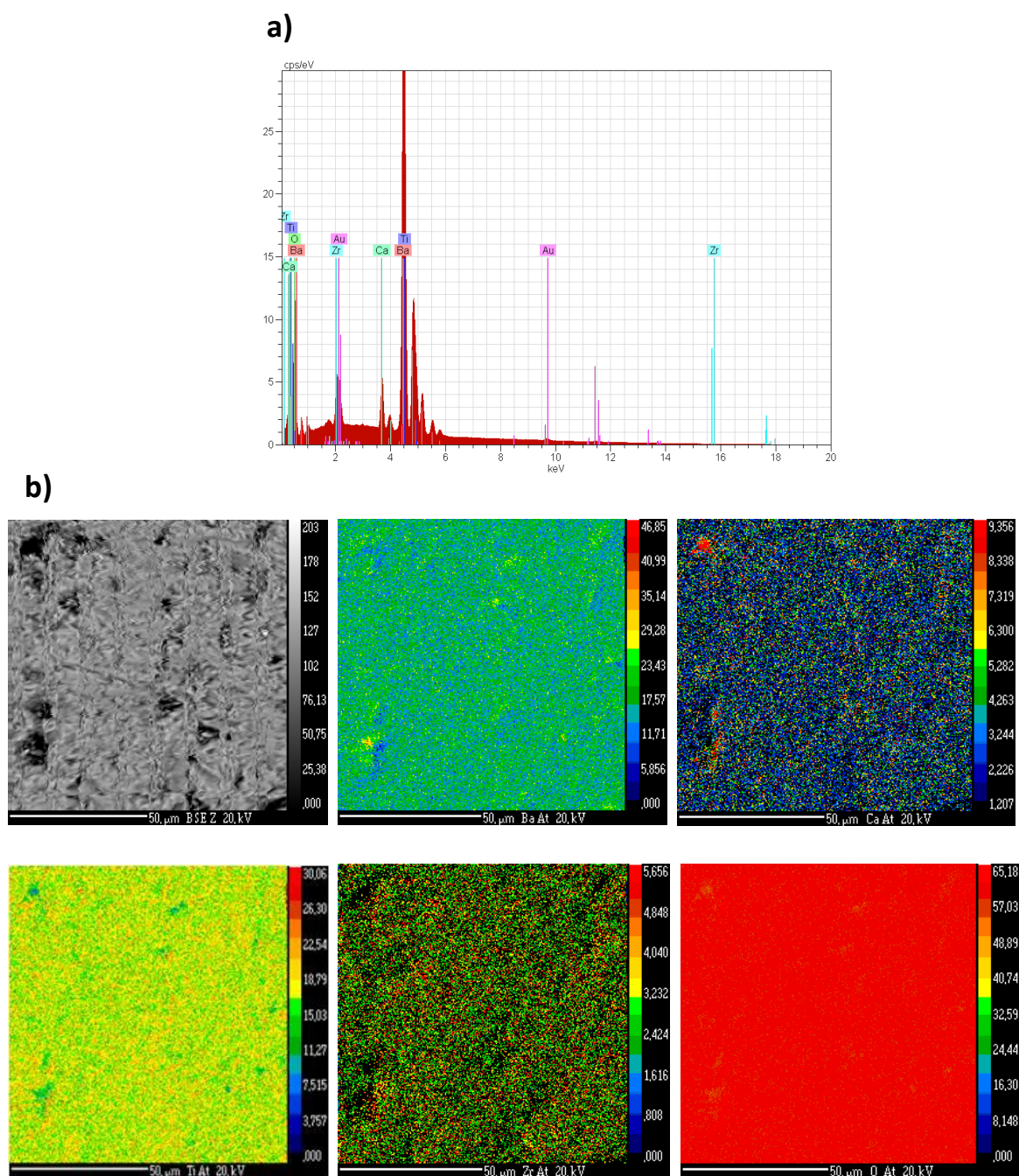
Fig.7 : Images MEB obtenues sur des fractures des céramiques de compositions $x=0.32$, 0.4 et 0.5 ; standard (a, c, e) et avec excès de 1% mol. TiO_2 (b, d, f) respectivement.

III.D. Contrôle et quantification de la composition par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde

Les micrographes réalisés en électrons rétrodiffusés ou en contraste de phase sur des céramiques frittées de composition $x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5 révèlent une bonne réactivité des poudres de départ et une homogénéité de la dispersion de différents éléments à l'échelle micrométrique : la cristallisation de la phase pérovskite s'effectue sans la formation de phases secondaires indésirables liées principalement à une mauvaise stœchiométrie initiale lors des mélanges des oxydes et des carbonates ou bien à une mauvaise optimisation des cycles thermiques de synthèse . Ces constatations sont confirmées d'une manière qualitative par les cartographies X des éléments Ba, Ca, Ti, Zr et O obtenues par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde sur les solutions solides BCTZ (fig.8).

Les différentes analyses WDS quantitatives sont regroupées dans le tableau 2. Celles-ci sont faites en balayant le faisceau d'électrons incident d'un grain à un autre ou au sein du même grain, à la surface parfaitement plane de l'échantillon afin de limiter au maximum les marges d'erreur de quantification. Elles montrent effectivement une bonne conservation de la stœchiométrie et l'absence des variations flagrantes de concentration de différents éléments (Ba, Ca, Zr, Ti et O) pour les céramiques frittées sans ajout de TiO_2 .

Par ailleurs, l'excès de 1% mol. de TiO_2 lors du frittage entraîne un ajustement infime des rapports cationiques ($\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$) et ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) respectivement en site A et B de la structure pérovskite de la plupart des compositions élaborées : plus explicitement et par comparaison avec les matériaux standards ciblés (sans excès de TiO_2), on remarque d'un côté un enrichissement léger en titane et un appauvrissement en zirconium et de l'autre côté une augmentation du taux de calcium qui correspond aussi à une diminution négligeable de la concentration de barium en site A. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cela suppose la ségrégation des phases enrichies en Ti et/ou Zr aux joints de grains. Cependant, ces traces de pyrochlore indésirables restent loin d'être détectables par la microsonde X et on peut considérer dans ce cas que la phase pérovskite est la phase unique stable dans le matériau.



Matériaux élaborés	Taux d'occupation atomiques des sites A (Ba, Ca) et B (Ti, Zr) de la pérovskite BCTZ			
	Ba	Ca	Ti	Zr
BCTZ20/ composition ciblée (x=0.2)	0.94	0.06	0.84	0.16
BCTZ20/ composition synthétisée	0.93	0.07	0.845	0.155
BCTZ20+1% mol TiO ₂	0.928	0.072	0.85	0.15
BCTZ32/ composition ciblée (x=0.32)	0.904	0.096	0,864	0,136
BCTZ32/composition synthétisée	0.9	0.1	0.86	0.14
BCTZ32+1% mol TiO ₂	0.85	0.15	0.894	0.106
BCTZ40/ composition ciblée (x=0.4)	0.88	0.12	0.88	0.12
BCTZ40/ composition synthétisée	0.88	0.12	0.87	0.13
BCTZ40+1% mol TiO ₂	≈ 0.88	0.12	≈ 0.87	≈ 0.13
BCTZ50/ composition ciblée (x=0.5)	0.85	0.15	0.9	0.1
BCTZ50/composition synthétisée	0.87	0.13	0.906	0.094
BCTZ50+1% mol TiO ₂	0.84	0.16	0.914	0.086

Tab.2 : Evolution des taux d'occupations atomiques des sites A et B de la structure pérovskite pour différentes compositions : les calculs sont faits à partir des analyses WDS réalisées sur les surfaces d'une série des céramiques BCTZ élaborées avec et sans excès de TiO₂

III.E. Etude cristallographique du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$

L'excès de TiO_2 durant l'étape de frittage provoque un décalage des pics de diffraction vers les hauts angles, ce qui correspond à une contraction de la maille cristalline (fig.9). Ce résultat suggère qu'une partie d'ions Ti^{4+} ($r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ en coordination octaédrique) provenant de TiO_2 se substitue à une quantité égale d'ions Zr^{4+} ($r(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$ en coordination octaédrique) en site B de la structure pérovskite et engendre systématiquement une diminution de volume de la maille [1,2]. Des traces de phase secondaire enrichies en ions résiduels Ti^{4+} et/ou Zr^{4+} sont susceptibles dans ce cas de se former et migrent aux joints de grains. Pourtant, les analyses effectuées d'abord par diffraction des RX puis par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde excluent la présence de telle phase parasite.

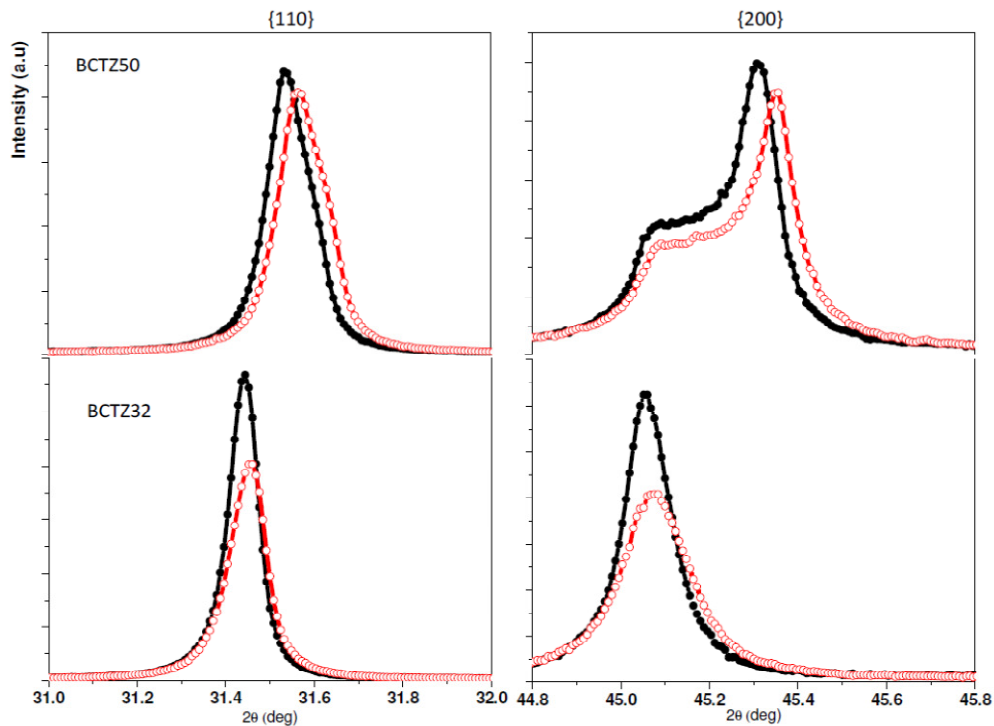


Fig.9 : Profils de raies de Bragg (110) et (200) obtenues à température ambiante pour les compositions BCTZ32 et BCTZ50 standards (courbes noires) et enrichies en TiO_2 (courbes rouges) : le décalage de pics de diffraction vers les hauts angles correspond à une diminution du volume de la maille cristalline

Du point de vue cristallographique, il faut noter que l'élargissement et l'épaulement au pied du pic (200) observés pour la poudre de composition $x=0.5$ laissent envisager une distribution de paramètres de maille qui peut être attribuée localement à un gradient de contraintes internes au sein du matériau lesquelles sont créées à cause de la coexistence de différentes structures à température ambiante. Ceci est bien consistant avec ce qui était déjà présenté dans la littérature : Liu et al. ont en effet déconvolué les contributions des réflexions $(200)_T$ et $(002)_T$ de la phase quadratique et $(200)_R$ de la phase rhomboédrique pour la composition BCTZ50 à proximité de la température ambiante[3] .

Contrairement à BCTZ50, il est difficile d'obtenir des informations intéressantes sur les caractéristiques structurales de la composition standard $x=0.32$ (BCTZ32) en analysant les diagrammes des RX sur poudre réalisés avec le diffractomètre du laboratoire (radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Cette ambiguïté provient de la convergence de deux phases ferroélectriques de symétrie quadratique et rhomboédrique et une phase paraélectrique de symétrie cubique vers un point critique (point triple) localisé à $x \approx 0.32$ dans le diagramme de phase du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ au voisinage de la température ambiante (à 338 K)[3].

Notons qu'à 300 K, les essais d'ajustement global du profil des compositions BCTZ avec et sans excès de TiO_2 par la fonction analytique Pseudo-Voigt ont conduit à l'indexation de ces diffractogrammes dans une phase de symétrie quadratique (groupe d'espace $P4mm$) indépendamment de la composition (fig.10). Ni la durée plus longue du temps de comptage (de 70 à 600s) ni la réduction du pas de mesure en 2θ (de 0.02 à 0.008) nous ont permis de détecter des changements significatifs dans la forme des raies signalant la présence des symétries plus basses (rhomboédrique ou même orthorhombique).

Afin de résoudre la structure complexe des matériaux étudiés, une série d'expériences de diffraction des RX à haute résolution a été réalisée en collaboration avec D.Keeble et J.Kreisel (Université Warwick) et Andy Fitch (ESRF) sur la ligne de lumière ID31 à 'European Synchrotron Radiation Facility', Grenoble, France. Les poudres BCTZ frittées sans excès de TiO_2 sont introduites dans des capillaires cylindriques de diamètre 0.4 mm peu absorbants aux rayons X et mis en rotation (1200 rpm) afin d'assurer une distribution complètement aléatoire des orientations des grains. Les diagrammes de diffraction sont acquis pour les différentes compositions en fonction de la température en utilisant une source très

énergétique ($\lambda = 0.35419070 \text{ \AA} / E = 35 \text{ keV}$) : les intensités diffractées sont collectées continuellement par un détecteur multicanaux sur le domaine angulaire $[0,50]$ en 2θ avec un pas de $5 \cdot 10^{-4} \text{ deg.}$ et un temps d'acquisition (sampling time) de 15 ms [4]. Les résultats de ces expériences au synchrotron sont décrits dans les paragraphes suivants.

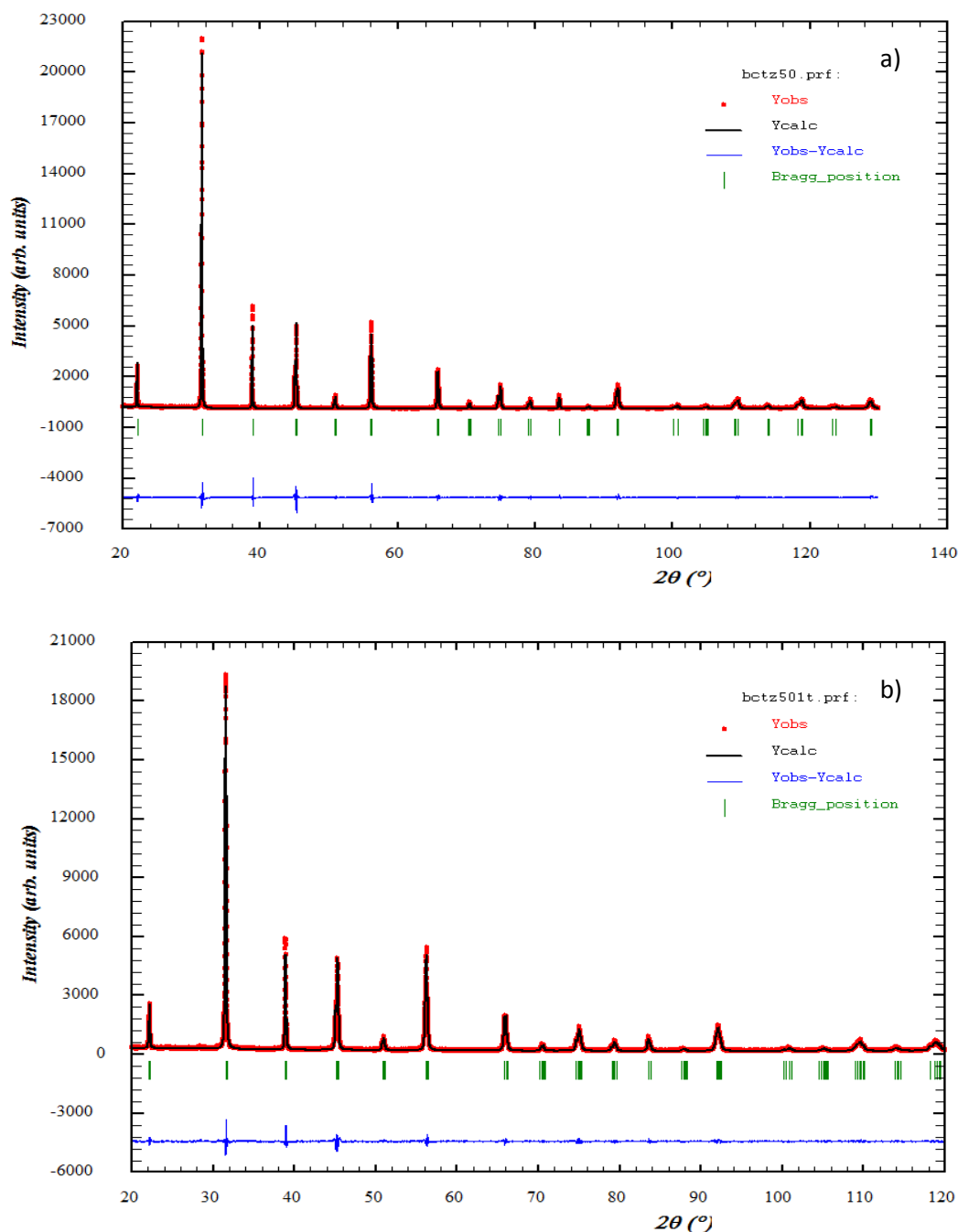


Fig.10 : Affinement des diffractogrammes X pour (a) BCTZ50 ($P4mm$; $a=b= 4.0005(5) \text{ \AA}$, $c= 4.0173(3) \text{ \AA}$ et (b) BCTZ50 +1% mol TiO_2 ($P4mm$; $a=b = 3.9986(1) \text{ \AA}$ et $c = 4.0187(5) \text{ \AA}$

III.E.1. Observation des phases et des transitions de phase dans les solutions solides BCTZ

Avant d'enregistrer les diagrammes de poudre convenable pour la résolution structurale par la méthode Rietveld, il était possible de suivre l'évolution thermique de profil des diffractogrammes pour les différentes compositions BCTZ explorées et de construire, à partir des intensités diffractées, des cartographies indiquant le changement avec la température de la structure cristalline grâce à l'appareillage sophistiqué de la ligne de lumière ID31.

La figure 11 représente un exemple de cartographie obtenu pour BCTZ50 où nous exposons l'évolution en température des sept premières réflexions de la maille pseudo-cubique. La présence de trois transitions de phase successives est clairement mise en évidence dans le domaine de température utilisé. A partir de l'éclatement 'splitting' des pics de diffraction, nous pouvons proposer des systèmes cristallins pour les quatre phases observées :

- Phase A : elle correspond à la phase haute température. Les sept pics de diffraction sont simples (des singulets) et ne présentent aucune anomalie visible liée à des distorsions de la maille cristalline. Ainsi, BCTZ50 adopte dans la phase A une symétrie cubique.
- Phase B : on remarque le dédoublement de la raie $(100)_{pc}$ alors que la raie $(111)_{pc}$ continue dans cette phase sans subir un changement flagrant (pic simple). Ceci indique que la phase B possède une symétrie quadratique.
- Phase C : on assiste maintenant au dédoublement de deux raies $(100)_{pc}$ et $(111)_{pc}$; ce 'splitting' témoigne des distorsions de la maille cristalline qui devient orthorhombique.
- Phase D : le pic $(100)_{pc}$ redevient un singulet montrant le retour vers une maille pseudo-cubique ($a \times a \times a$). Cependant, le grand splitting de la raie $(111)_{pc}$ reflète la présence exclusive d'une phase de symétrie rhomboédrique.

La figure 12 illustre l'évolution en température de la raie $(220)_{pc}$ pour les quatre compositions. Contrairement à BCTZ50, BCTZ20 et BCTZ32 présentent une seule transition de phase : le 'splitting' des raies de Bragg dans ces deux compositions est cohérent avec le passage direct d'une phase basse température de symétrie rhomboédrique vers une autre de symétrie cubique à haute température.

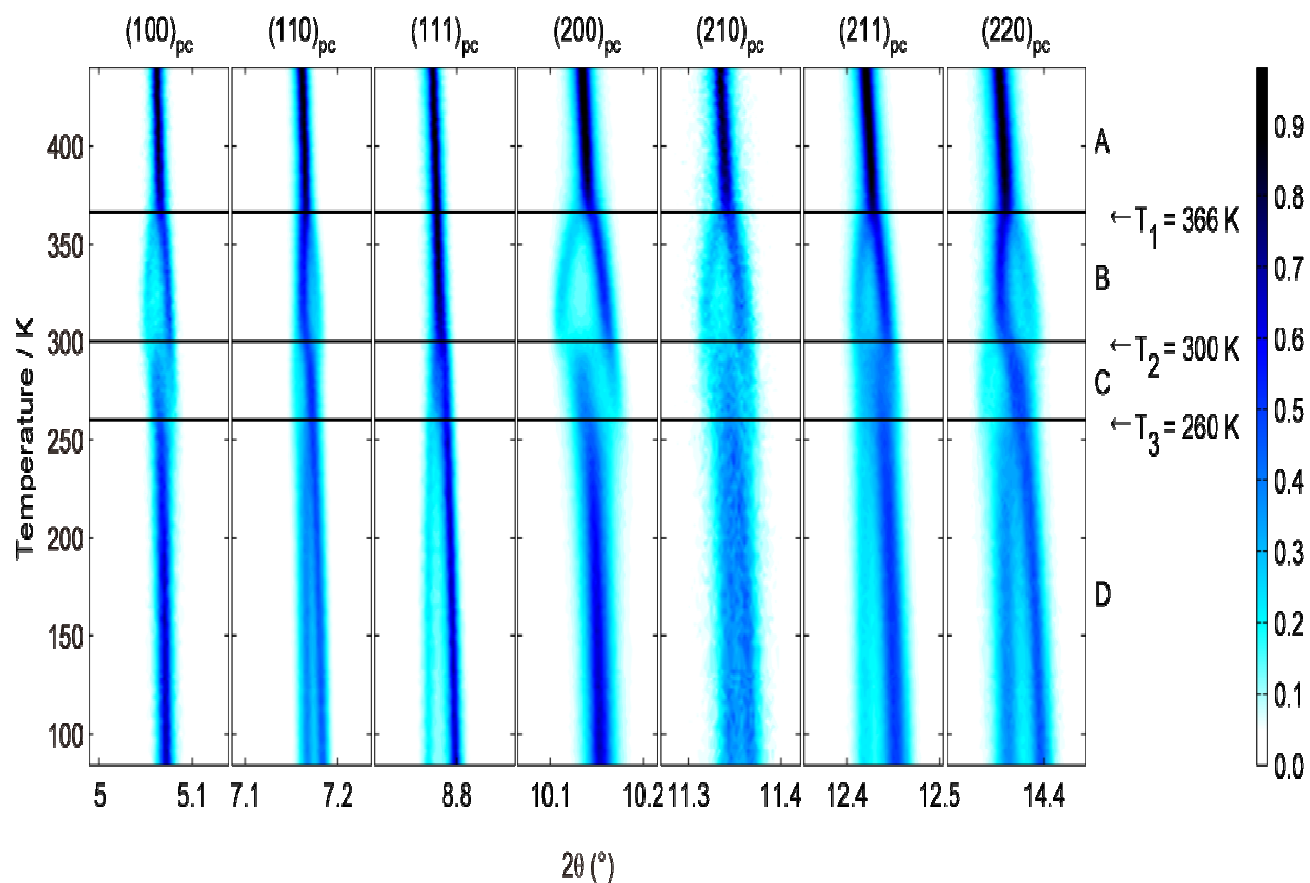


Fig.11 : Evolution en fonction de la température des sept premières réflexions de la maille pseudo-cubique pour BCTZ50. Les transitions de phase correspondent aux traits noirs sur la figure.

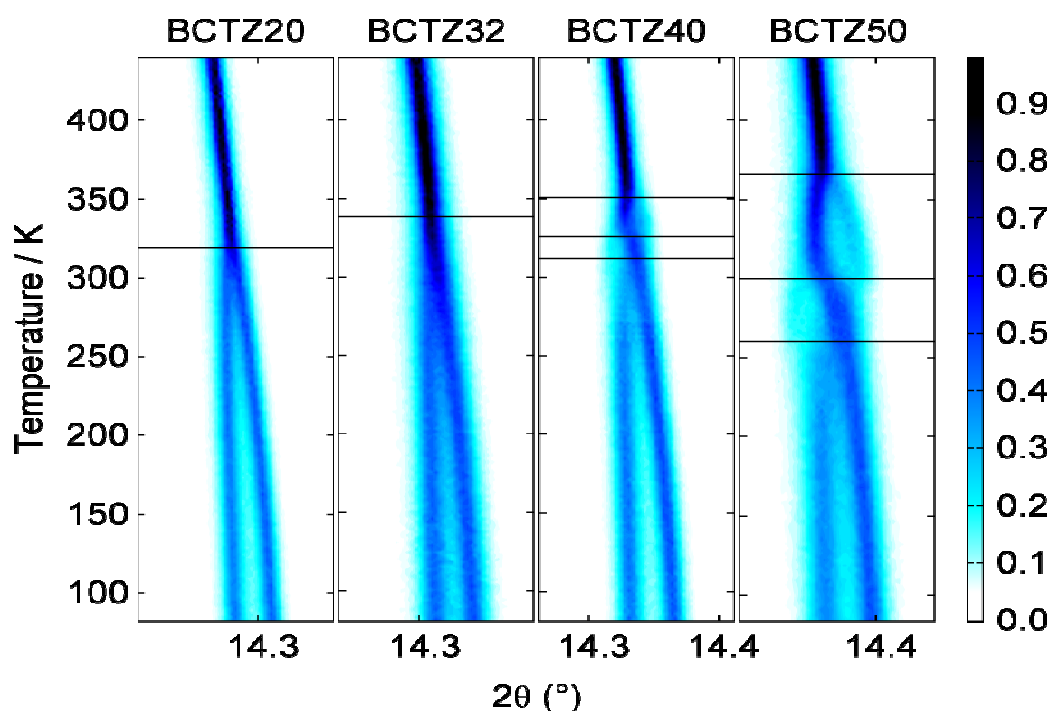


Fig.12 : Evolution du pic de Bragg (220)pc en fonction de la température pour les quatre compositions investiguées. Les trois transitions de phase observées dans BCTZ50 convergent ensemble –quand x diminue- vers une seule et unique transition pour BCTZ32. La température de transition ferroélectrique –paraélectrique croit constamment avec x .

III.E.2. Résolution structurale des phases du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BTZ}_{20-x}\text{BCT}_{30}$: Reconstruction du diagramme de phase

Afin de mettre en évidence ces interprétations structurales, des affinements des diffractogrammes par la méthode Rietveld ont été entreprises. Les groupes d'espace relatifs aux différentes phases de BaTiO_3 sont utilisés comme une base de départ pour tous les affinements, ce qui a permis un ajustement global satisfaisant du profil des diffractogrammes. Pour toutes les compositions étudiées et quelle que soit la phase mise en jeu, une asymétrie des pics de diffraction est observée. Celle-ci est prise en compte dans les calculs en appliquant les corrections de Stephens [5].

Les affinements confirment que la séquence des transitions de phase observée dans BCTZ40 et BCTZ50 est identique à celle observée dans BaTiO_3 : $Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm \rightarrow Amm2 \rightarrow R3m$ (fig.13). En revanche, ces changements structuraux se condensent et s'unissent en une seule transition de phase quand x atteint une valeur critique ($x \approx 0.32$ / BCTZ32) à partir de laquelle on transite directement d'une phase basse température $R3m$ vers une autre $Pm\bar{3}m$ à haute température.

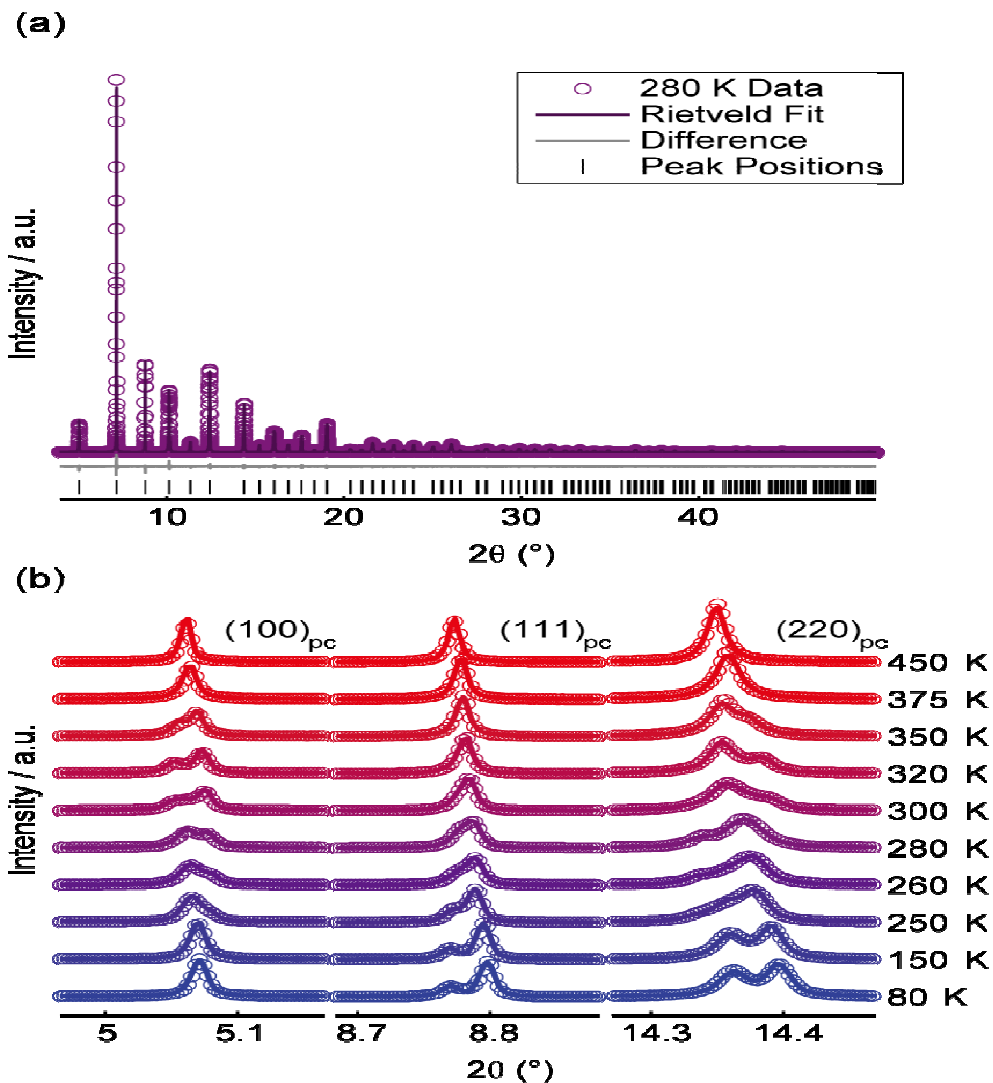


Fig.13 : Résolution structurale de la composition BCTZ50 ($x=0.5$) ; (a) Affinement Rietveld du diffractogramme enregistré à 280 K et indexé dans une structure orthorhombique $Amm2$, (b) Evolution en fonction de la température des réflexions $(100)_{pc}$, $(111)_{pc}$ et $(220)_{pc}$ et leurs 'fits' Rietveld pour la composition BCTZ50 : les profils obtenus par diffraction des RX haute résolution (cercles vides) et ceux calculés (traits continus) se superposent parfaitement quelle que soit la température de mesure.

Les résultats présentés ci-dessus sur la résolution structurale de différentes phases des compositions BCTZ nous ont conduits à construire un nouveau diagramme différent de celui proposé par Liu et Ren où nous avons mis en évidence la présence d'une phase intermédiaire de symétrie orthorhombique $Amm2$ convergeant avec les autres phases $R3m$ et $P4mm$ vers une zone de diagramme très réduite appelée 'zone de convergence de phases', quand x décroît jusqu'à $x_{PCR} \approx 0.32$ (fig.14). Cette dénomination est bien justifiée et s'appuie sur les concepts les plus fins de la thermodynamique chimique : en effet, la règle des phases $F=C-P+2$ (règle de Gibbs) reliant la variance F au nombre de constituants indépendants C et au nombre de phases à l'équilibre P interdit la formation d'un point quadruple invariant (coexistence de 4 phases en équilibre) dans un diagramme de phase pseudo-binaire à pression constante.

Il est important de signaler que la condensation des trois transitions de phase dans une région étroite et voisine d'un 'point critique' du diagramme a été observée dans d'autres solutions solides à base de BaTiO_3 . En substituant le titane par le zirconium dans la matrice de BaTiO_3 , les trois températures de transition du système binaire $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ deviennent proches l'une de l'autre et se superposent pour un rapport $(\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}))$ égal à ≈ 0.15 . A partir de cette concentration de Zr en site B, BTZ développe un comportement diffus ou relaxeur [6,7]. Certains auteurs pensent que la différence de taille entre les ions Ti^{4+} et Zr^{4+} provoque des contraintes locales dans BTZ responsables des interactions élastiques entre les régions polaires riches en Ti^{4+} et les régions non-polaires riches en Zr^{4+} via des octaèdres adjacents TiO_6 . Ainsi, ces champs élastiques aléatoires entraînent différents déplacements d'ions Ti^{4+} au sein de ces octaèdres lesquels conduisent à l'apparition des champs électriques aléatoires à l'origine du comportement relaxeur [8].

Dans cette étude, la 'région de convergence de phases' est limitée par les deux compositions BCTZ32 et BCTZ40 et correspond à un rapport $0.12 < \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}) < 0.136$ relativement proche du rapport trouvé pour $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ indiquant probablement que la condensation subite par les trois transitions est fortement gouvernée par le rapport (Zr/Ti) dans les deux systèmes et par suite des champs élastiques générés par la distribution des cations Zr^{4+} et Ti^{4+} dans la structure pérovskite complexe.

Le faible écart entre les deux rapports peut être attribué aux effets de substitution du barium (Ba^{2+}) par le calcium (Ca^{2+}) en site A engendrant une déstabilisation de la structure du matériau, à savoir des distorsions d'octaèdre à longue portée ('long-range octahedra tilts') car

on sait que CaTiO_3 présente ce genre d'instabilités structurales. Comme aucunes réflexions supplémentaires mettant en évidence de telles distorsions n'ont été détectées sur les diffractogrammes enregistrés, quelle que soit la composition et la température de mesure, on peut lancer l'hypothèse que ces 'tilts' peuvent exister uniquement à l'échelle locale en dessous de seuil de sensibilité de l'appareillage de diffraction RX.

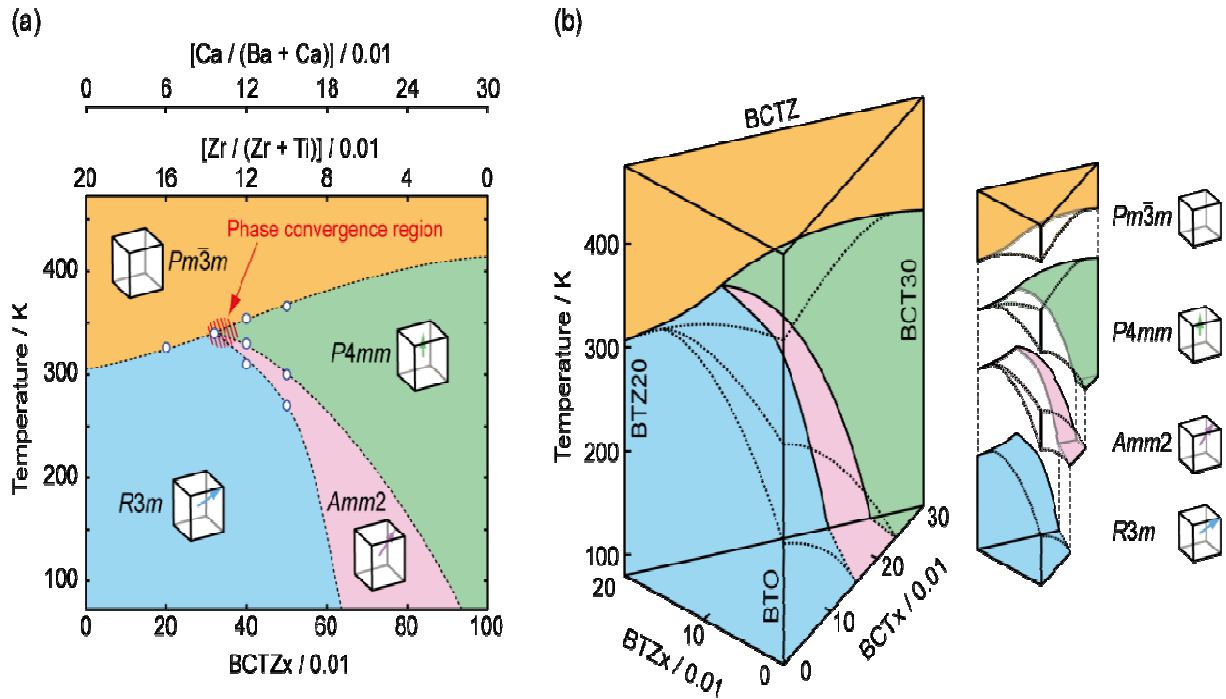


Fig.14 : (a) Diagramme de phase 2D du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ construit à partir des données de diffraction RX haute résolution. Contrairement aux travaux de Liu et Ren, on constate la présence d'une phase orthorhombique intermédiaire qui persiste en température et en diminuant la composition jusqu'à atteindre la 'région de convergence de phases'. (b) Diagramme 3D montrant la formation de la solution solide BCTZ à partir de deux membres extrêmes $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ ainsi que l'évolution de différentes phases ferroélectriques en fonction de la composition et de la température. La représentation 3D met l'accent sur la formation d'un fort gradient d'instabilités structurales : en allant de BTZ20 vers BCT30 par l'intermédiaire de BTO (BaTiO_3), il y a successivement une suppression de la condensation des transitions induite par l'insertion de zirconium et une stabilisation de la phase quadratique suite à la substitution du barium par le calcium. Cependant, si on part de BTZ20 directement vers BCT30, ces deux effets se réalisent simultanément donnant lieu à un gradient d'instabilités structurales plus important.

III.F. Etudes du spectre vibrationnel dans le système $(1-x)\text{BTZ}_{20-x}\text{BCT}_{30}$ par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'étude des matériaux ferroélectriques grâce au lien étroit entre la ferroélectricité et la dynamique du réseau cristallin. Elle est utilisée ici pour suivre l'évolution des modes de vibration en fonction de la composition et de la température et par conséquent, détecter les changements structuraux affectant les compositions BCTZ (une technique complémentaire avec la diffraction des RX sur poudre décrite ci-dessus). Elle permet également d'interpréter qualitativement les changements de la longueur de corrélations polaires, d'investiguer l'homogénéité chimique du matériau grâce à la résolution spatial sub-micrométrique de la sonde Micro-Raman et dans plusieurs cas d'estimer la présence des contraintes à l'échelle locale puisque les phonons en sont fortement dépendants.

Les spectres Raman sont enregistrés en fonction de la température et de la composition à l'aide d'un spectromètre micro-Raman Jobin Yvon T64000 en utilisant un laser à Argon ionisé Ar^+ (514.5 nm) comme une source d'excitation ; la radiation rétrodiffusée est collectée par l'objectif d'un microscope optique, dispersée ensuite par le spectrophotomètre et détectée enfin par un détecteur à couplage de charge (CCD pour charge-coupled device, qui est un réseau bidimensionnel comportant jusqu'à six millions de petits détecteurs à photodiodes). La résolution spectrale est moins de 3 cm^{-1} . Un petit cryostat (MMR Technology) est utilisé en dessous du microscope pour les mesures en température.

Pour comprendre les changements affectant les modes de vibration dans les compositions BCTZ, il est important de décrire le spectre vibrationnel dans le cas de la pérovskite prototype BaTiO_3 . Ce dernier adopte une symétrie cubique au dessus de 393 K (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (O_h^1)). Pour $T < 393\text{K}$, il devient ferroélectrique de symétrie quadratique (groupe d'espace $P4mm(C_{4v}^1)$) et transite encore vers une phase de symétrie orthorhombique et rhomboédrique à 278 K et 183 K respectivement. La phase paraélectrique permet 12 modes optiques ($3F_{1u} + 1F_{2u}$) qui ne sont pas actifs en Raman. 3 phonons possédant les représentations irréductibles ($A_1 + E$) apparaissent dans la phase ferroélectrique quadratique à partir de 3 modes F_{1u} , alors que le mode F_{2u} ('silent mode') se transforme en $B_1 + E$. Ces différents modes se décomposent d'avantage en des composantes longitudinales (LO) et transversales (TO) à

cause de la longue portée des forces électrostatiques engendrée par l'ionicité de la maille cristalline [9].

Les modes F sont triplement dégénérés alors que les modes (A_1, B_1) et E sont simplement et doublement dégénérés respectivement. L'assignement des phonons en modes (LO et TO) dans la phase ferroélectrique est valide tant que la vibration s'effectue selon les axes de symétrie principaux du cristal. Sinon (dans le cas où la propagation des phonons se fait entre les axes principaux), un mélange de mode $(A_1 \text{ et } E)$ et des quasi-modes sont souvent permis dans le spectre [10].

A cause des instabilités structurales au voisinage de la température ambiante induites par la présence d'une 'région de convergence de phases', l'assignement des modes de vibration peut se faire dans une symétrie moyenne quadratique ou à la limite orthorhombique pour les compositions BCTZ sans excès de TiO_2 . En plus, il faut noter que la forte substitution en site A et B de la pérovskite BaTiO_3 induit le décalage des fréquences des phonons et l'apparition des modes supplémentaires, ce qui complique par conséquent l'étude vibrationnelle du système BCTZ.

La figure 15 représente les spectres Raman enregistrés à température ambiante pour $x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5 sans excès de TiO_2 et indexés dans une symétrie moyenne quadratique. Ces spectres ressemblent à celui du BaTiO_3 avec l'apparition du mode A_{1g} autour de $796\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Le mode $E(TO_3)/B_1$ caractéristique de la symétrie quadratique est observé autour de 305 cm^{-1} dans le cas de BaTiO_3 alors qu'il se déplace vers les basses fréquences et apparaît à $295\text{-}298\text{ cm}^{-1}$ pour les compositions BCTZ. Celui-ci correspond aux vibrations asymétriques Ti-O. Le mode $A_1(TO_1)$ est détecté vers 178 cm^{-1} dans le spectre vibrationnel du BaTiO_3 . Il est lié aux vibrations des atomes de Ti à l'opposé de la cage d'oxygène [10]. En tenant compte du rapport de masse $\text{Zr/Ti} \approx 1.9$, la fréquence de ce phonon est attendue autour $\approx 129\text{ cm}^{-1}$ suite à la substitution de Ti par Zr et se décale encore légèrement vers les hautes fréquences (entre 129 et 133 cm^{-1}) quand le taux de calcium augmente. Le mode $A_1(TO_3)$ décrivant les vibrations symétriques O-Ti-O est caractérisé par une résonance qui varie également avec la forte substitution en site A de la structure pérovskite (vers $521\text{-}525\text{ cm}^{-1}$). Ces deux derniers modes reflètent avec $A_1(TO_2)$ ($\approx 186\text{ cm}^{-1}$) et $A_1(LO_3)/E(LO_4)$ ($718\text{-}725\text{ cm}^{-1}$) une grande concentration des octaèdres polaires $[\text{TiO}_6]$ subissant une distorsion quadratique [6,11-13].

L'élargissement et le décalage de certaines raies (cas du mode $A_1(TO_3)$ et $A_1(LO_3)/E(LO_4)$) témoignent généralement des effets de confinement de phonons liés à la présence des grains de taille relativement petite ainsi que des contraintes à l'échelle locale. Ce phénomène, probablement très dépendant de la substitution en site A et/ou B (fig.15), provoque la brisure de l'ordre polaire de longue portée / la diminution de la longueur de corrélation polaire dans le matériau et engendre un comportement diffus dans les compositions BCTZ (mais pas relaxeur) comme on le verra dans les mesures diélectriques [14-17].

Le mode de respiration A_{1g} ('*octahedral breathing mode*') observé vers 798 cm^{-1} est irréfutablement de nature chimique et il n'est pas lié aux distorsions structurales de la maille cristalline. Celui-ci est inactif en Raman pour les pérovskites simples puisqu'il est symétrique et n'engendre pas un changement de la polarisabilité. Cependant, ce mode devient actif en Raman pour les pérovskites complexes possédant deux cations différents au centre de l'octaèdre BO_6 (par exemple $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) ou encore lors de la substitution de l'ion de site A (Ba^{2+} dans ce cas) par un dopant donneur [18-21].

D'après la fig.15, on remarque que l'intensité de la raie vers 798 cm^{-1} diminue significativement quand x augmente. Ce phénomène est éventuellement attribué à une diminution de la fraction volumique des sites B ou plus précisément des octaèdres présentant le mode asymétrique A_{1g} . L'évolution des spectres avec la composition confirme ainsi que ce mode est sensible uniquement aux changements du taux d'occupation du site B et que la substitution isovalente en site A ne peut pas provoquer d'elle même l'apparition de la raie vers $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ [21].

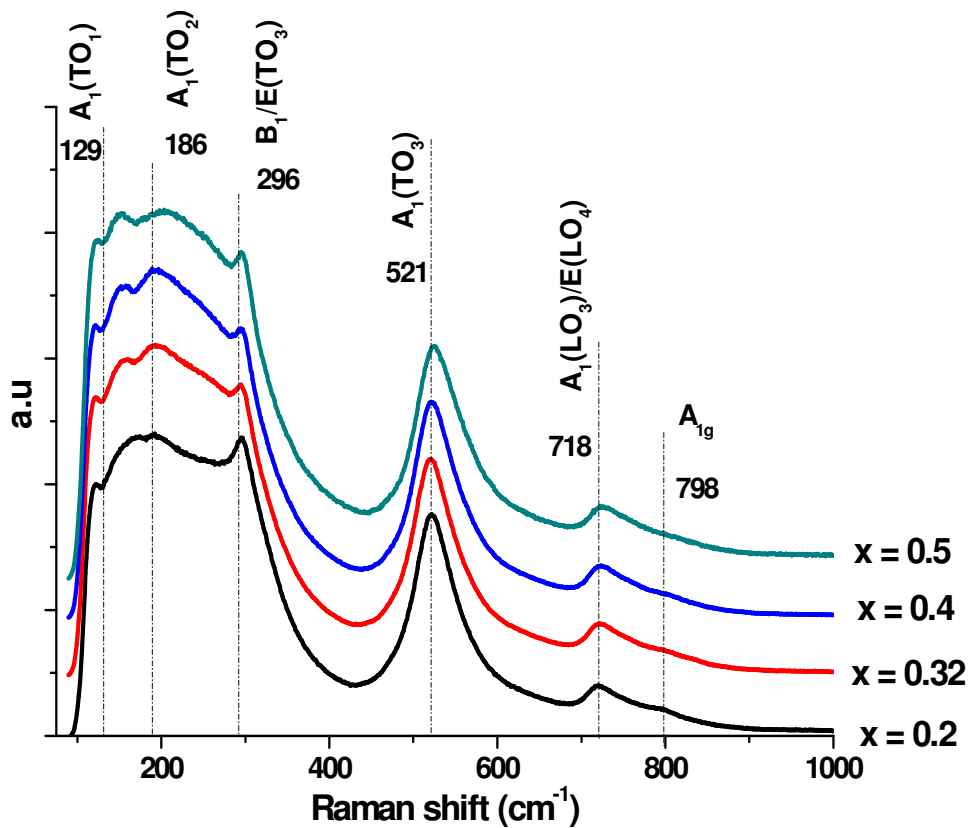


Fig.15 : Spectres de vibrations Raman enregistrés à température ambiante pour les compositions $x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5

Les spectres vibrationnels des céramiques synthétisées avec excès de TiO_2 (fig.16) sont semblables aux spectres précédents. En revanche, on constate que le décalage des fréquences de phonons vers les basses valeurs, quand le taux de Zr augmente et celui du calcium diminue, est plus remarquable dans ce cas, indiquant la nature compressive du champ des contraintes à l'échelle locale [22,23].

La figure 17 présente les spectres Raman obtenus en fonction de la température pour la composition BCTZ50 sans excès de TiO_2 . Il est évident que la phase basse température de symétrie rhomboédrique R possède une signature spectrale similaire qu'à celle de la phase orthorhombique O et donc il est difficile de détecter la transition R-O: la présence d'une résonance large vers $215\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ à 273 K est typique de la phase O. Comme l'intensité de ce mode s'affaiblit considérablement en augmentant la température et s'éteint autour $\approx 300\text{ K}$, ceci peut être considéré comme une indication de la transition de phase O-T [24]. En plus, on remarque la disparition des modes caractéristiques de la symétrie quadratique $E(\text{TO})$ vers

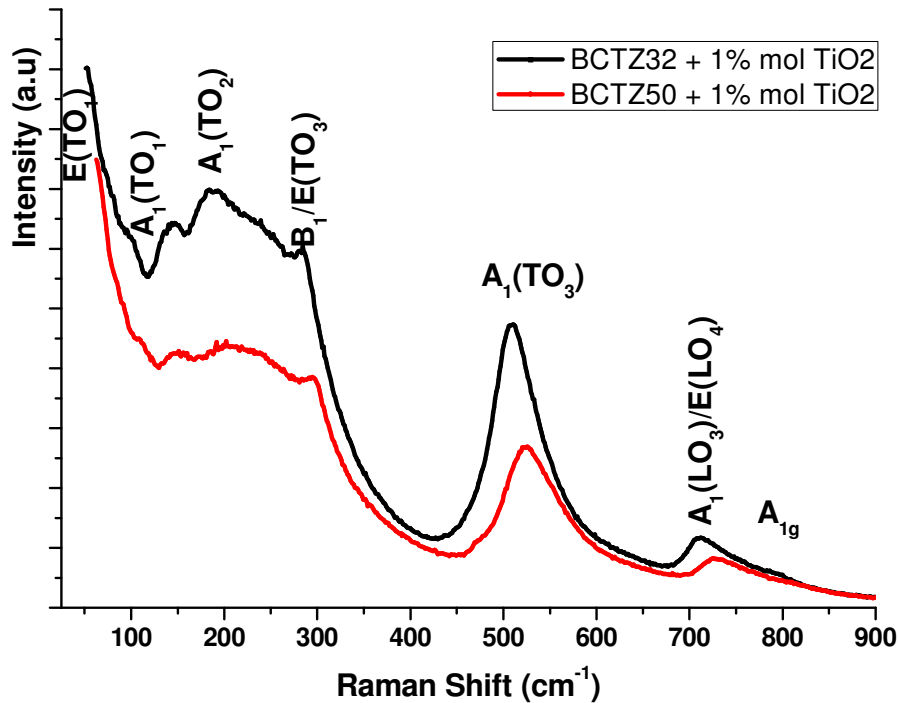


Fig.16 : Spectres Raman enregistrés à température ambiante pour $x = 0.32$ (BCTZ32) et $x = 0.5$ (BCTZ50) avec excès de TiO_2

296 cm^{-1} et $A_1(LO_3)$ vers 721 cm^{-1} à une température $\approx 366\text{ K}$ signalant la transition vers la phase cubique laquelle est caractérisée par la présence de deux pics larges et asymétriques centrées à $200\text{-}210\text{ cm}^{-1}$ et $\approx 521\text{ cm}^{-1}$. Le décalage des fréquences de ces deux raies au dessus de T_c et l'augmentation de leurs largeurs avec la température reflètent le degré du désordre local dans la phase cubique. L'intensité du mode à $\approx 125\text{-}129\text{ cm}^{-1}$ décroît significativement jusqu'à la transition de phase quadratique-cubique mais sans disparaître dans la phase paraélectrique probablement à cause de la nature diffuse de la transition.

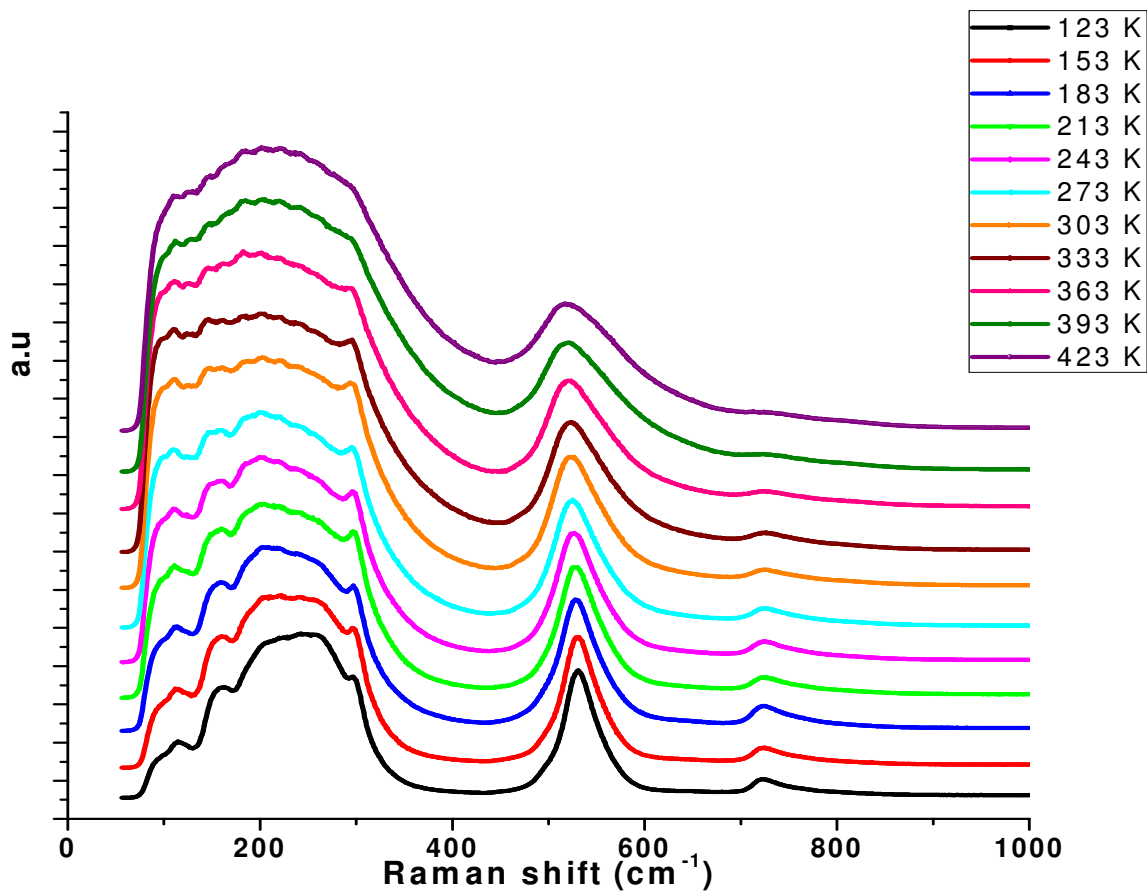


Fig.17 : Evolution en fonction de la température des spectres Raman de BCTZ50

III.G. Etude des propriétés diélectriques des pérovskites complexes BCTZ

III.G.1. Evolution en fonction de la température et de la fréquence de la permittivité relative complexe dans BCTZ

Une étude diélectrique a été réalisée pour une série de compositions de la solution solide BCTZ afin de déterminer l'effet d'excès de TiO_2 sur l'évolution de la partie réelle de la permittivité relative. La figure 18 met en évidence une nette amélioration de la réponse diélectrique avec l'ajout de 1% mol de TiO_2 : le maximum de la constante diélectrique $\epsilon'_{r \max}$ passe en effet de 12140 à 16900 pour $x = 0.32$ (BCTZ32) et de 11840 à 15100 pour $x = 0.5$ (BCTZ50) à 5 kHz. Ceci est relié principalement au fait que l'ajout de TiO_2 choisi comme un agent de frittage facilite la densification et la consolidation des céramiques synthétisées (absence des porosités et croissance de la taille moyenne des grains) et accroît par conséquent leurs capacités [25].

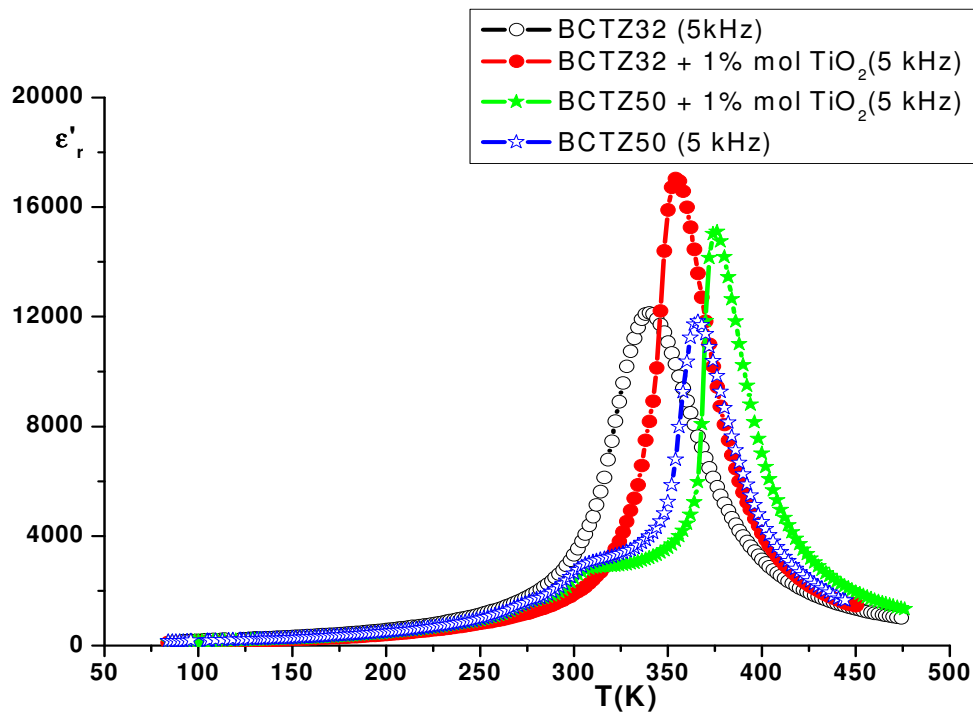


Fig.18 : Variation de la partie réelle de la permittivité ϵ'_r en fonction de la température pour les compositions $x=0.32$ et $x=0.5$ synthétisées avec et sans excès de TiO_2

Toutefois, on remarque un décalage de la température de transition ferroélectrique T_c vers les hautes températures pour les compositions enrichies en titane (fig.19). Ce comportement est attribué en partie à la diffusion de Ti dans la matrice pérovskite formant les céramiques massives au cours de l'étape de frittage. Dans ce cas et comme nous l'avons constaté dans les analyses WDS, chaque composition devient légèrement déficitaire en zirconium mais aussi excédentaire en calcium provoquant par conséquent une augmentation de la température de Curie. Plus généralement, l'enrichissement en TiO_2 entraîne une translation de l'ensemble du diagramme de phase pseudo-binaire vers la zone riche en $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (région du diagramme où T_c est la plus élevée).

Pour la suite de ce chapitre, on ne s'intéressera qu'aux compositions enrichies avec 1% mol. de TiO_2 . Ce choix est justifié par le fait que les performances diélectriques et piézoélectriques sont fortement dépendantes de la microstructure des matériaux élaborés et requièrent, pour qu'elles soient optimales, des compacités élevées couplées avec un bon contrôle de la stoechiométrie (absence des phases secondaires responsables de la dégradation des propriétés et une bonne compacité > 92% pour les compositions enrichies en TiO_2).

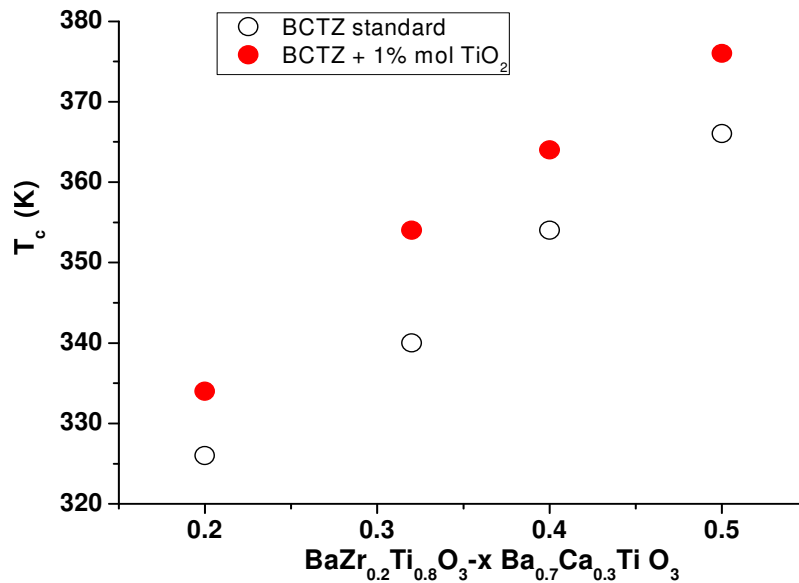


Fig.19 : Evolution de la température de transition ferroélectrique- paraélectrique en fonction de la composition

On a étudié la variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative en fonction de la température à diverses fréquences (1 à 50 kHz) pour différentes compositions de la solution solide BCTZ élaborées par voie solide. En couplant ces caractérisations diélectriques obtenues dans la gamme de température 80-500 K avec les données du diagramme de phase (Température = f (composition)) proposé par Liu et al. et à la lumière des informations cristallographiques récoltées à partir de la diffraction haute résolution, il est possible d'étendre notre étude sur trois domaines de compositions : $0 < x < 0.32$, $x = 0.32$ et $x > 0.32$.

- Pour les compositions $0 < x < 0.32$, la dépendance en température de ϵ'_r et de ϵ''_r présente une seule anomalie correspondant à la transition d'une phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique vers une autre paraélectrique cubique. A titre d'exemple, la composition $x = 0.2$ se distingue par une valeur ϵ'_{rmax} élevée (≈ 22500) et des pertes diélectriques inférieures à 6% quelle que soit la fréquence et la température de mesure. Une faible dispersion en fréquence est observée sur la partie réelle ϵ'_r et qui devient plus remarquable sur la partie imaginaire, mais sans déplacement de la température du maximum de permittivité en fréquence. Cette composition possède une température de transition T_c égale à 334 K (fig.20).

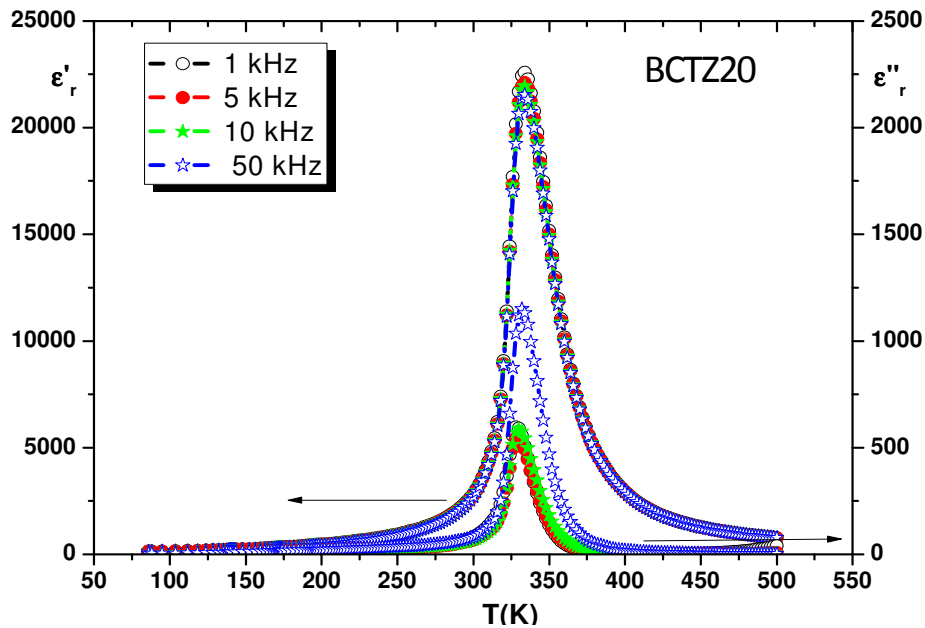


Fig.20 : Dépendance en température et en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative pour BCTZ20

- Pour $x=0.32$, un seul pic diélectrique a été détecté à $T_c=354$ K. Ceci est lié au fait que cette composition correspond au point triple sur le diagramme de phase proposé par Liu et Ren ou deux phases ferroélectriques de symétrie quadratique et rhomboédrique coexistent à la transition avec la phase paraélectrique de symétrie cubique [3]. Toutefois, l'affinement de profil des diffractogrammes des RX haute résolution nous a permis de considérer également la présence d'une phase ferroélectrique supplémentaire de symétrie orthorhombique $Amm2$ qui converge avec les autres phases ferroélectriques R et T et la phase paraélectrique C vers une 'région de convergence de phases' ; le point critique correspondant à $x=0.32$ (Fig.14a) est d'une part la limite de la région du diagramme manifestant une seule transition $R3m - Pm\bar{3}m$ (coté $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$). D'autre part, ce point est séparé de la séquence de 3 transitions observées pour les compositions enrichies en $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (cas de BCTZ40) par cette 'zone de convergence de phases'. Le comportement en fréquence de ϵ'_r et ϵ''_r pour BCTZ32 est analogue à celui pour $x=0.2$. Le coefficient des pertes $\tan\delta$ reste faible et atteint son maximum dans la phase ferroélectrique (6%) alors que la valeur de ϵ'_{max} est de l'ordre de 17000 (fig.21).

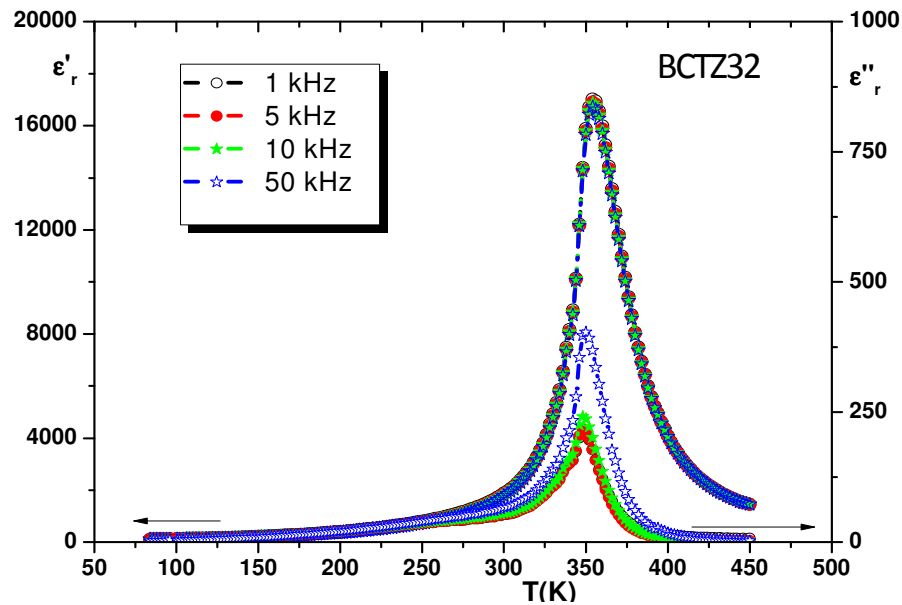


Fig.21: Dépendance en température et en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative pour BCTZ32

- Pour le domaine $x > 0.32$, l'étude a été réduite aux deux compositions BCTZ40 et BCTZ50. Deux anomalies diélectriques sont uniquement observables sur la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative correspondant aux transitions de phase orthorhombique-quadratique et quadratique-cubique (fig.22). La transition basse température (rhomboédrique-orthorhombique) n'est détectable que sur la courbe dérivée de la permittivité par rapport à la température (fig.23). Les maxima des pertes ($\tan\delta$) sont observés en dessous de la transition ferroélectrique-paraélectrique et sont croissantes avec la fréquence ($\tan\delta < 6\%$ à 50 kHz pour BCTZ50).

L'ensemble des températures de transition obtenues à partir de nos mesures diélectriques est totalement en accord avec le nouveau diagramme de phase que nous avons proposé à partir des expériences de DRX (figure 14).

L'ensemble des céramiques BCTZ appartenant aux trois domaines de compositions montrent un comportement diffus de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique caractérisé par un élargissement du pic de la constante diélectrique $\epsilon(T)$, une dispersion en fréquence dans la région de transition et une déviation de la loi Curie-Weiss au dessus de la température du maximum de permittivité.

La figure 24 illustre la variation de l'inverse de ϵ'_r en fonction de la température pour BCTZ20, BCTZ32, BCTZ40 et BCTZ50 à 10 kHz. On constate que les courbes expérimentales s'identifient à la loi Curie-Weiss à partir d'une température T_{cw} largement supérieure à la température du maximum de permittivité T_m/T_c et que la diffusivité de la

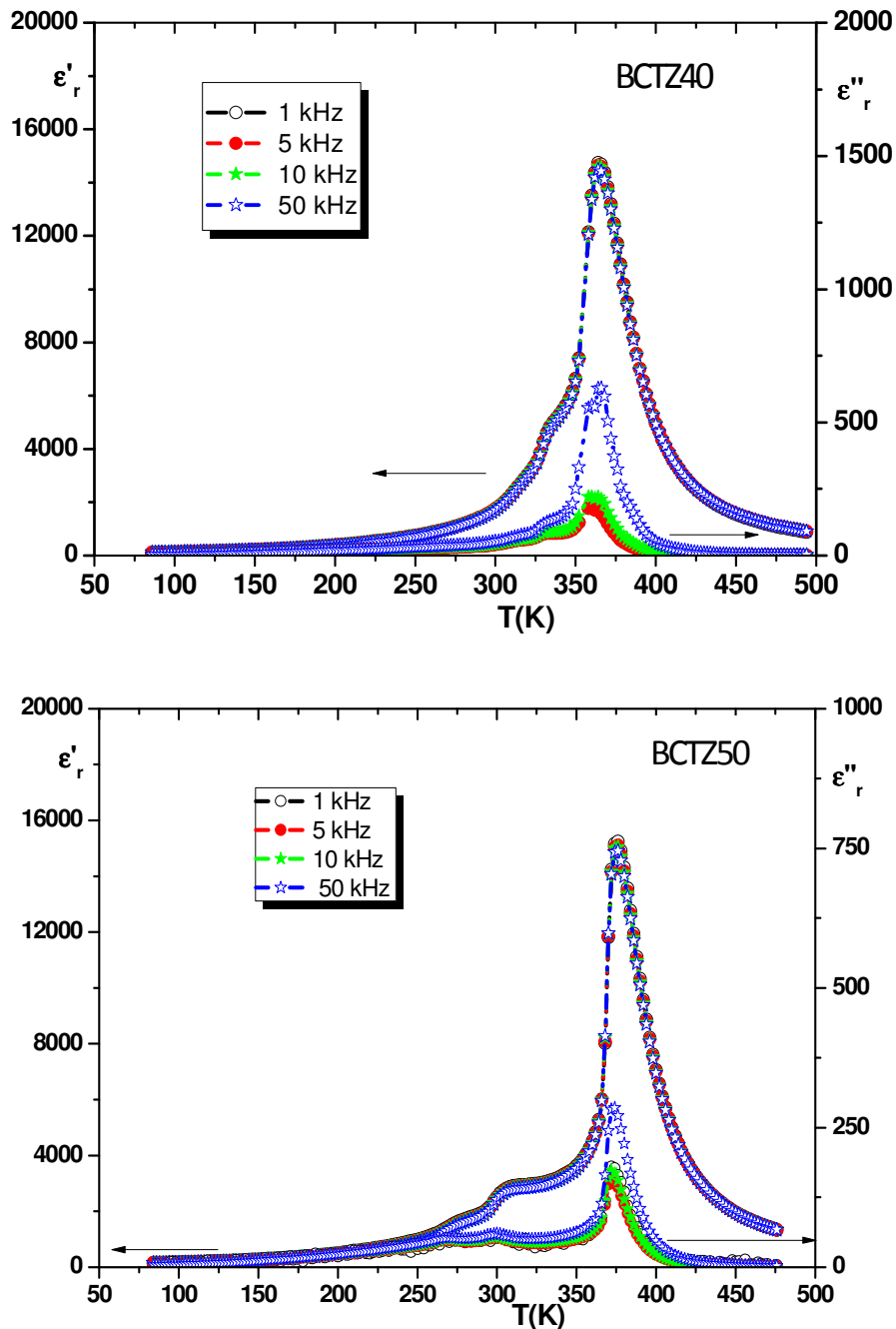


Fig.22 : Dépendance en température et en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative pour BCTZ40 et BCTZ50

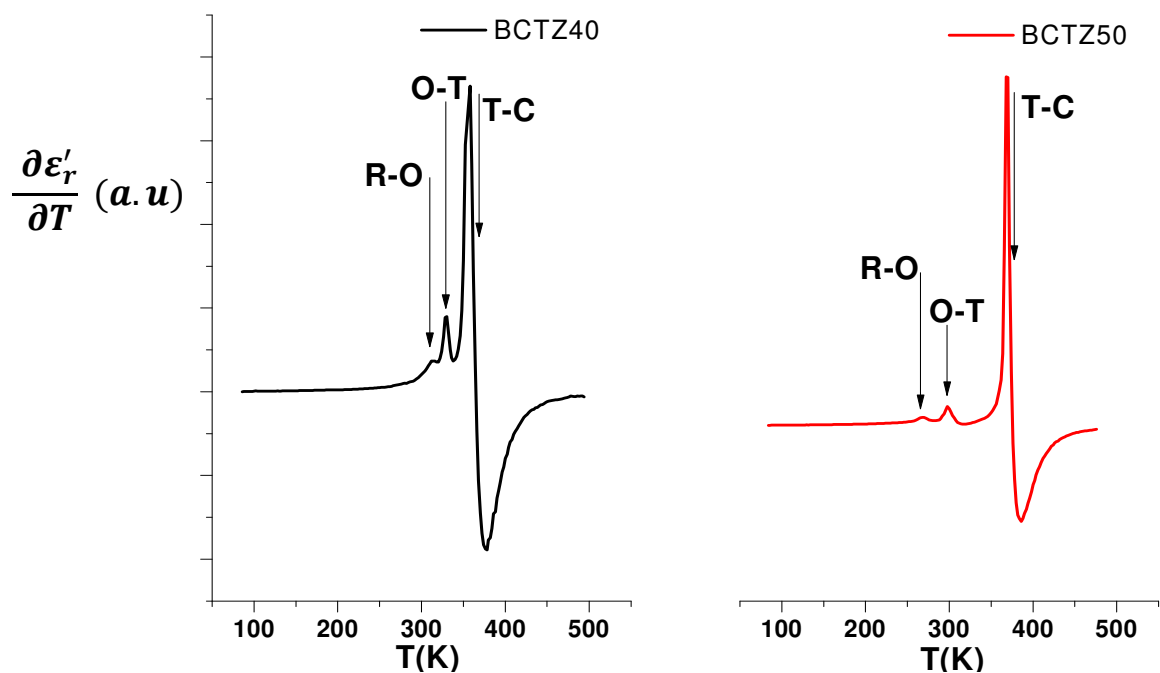


Fig.23 : Evolution de la dérivée de la partie réelle de permittivité en fonction de la température pour BCTZ40 et BCTZ50

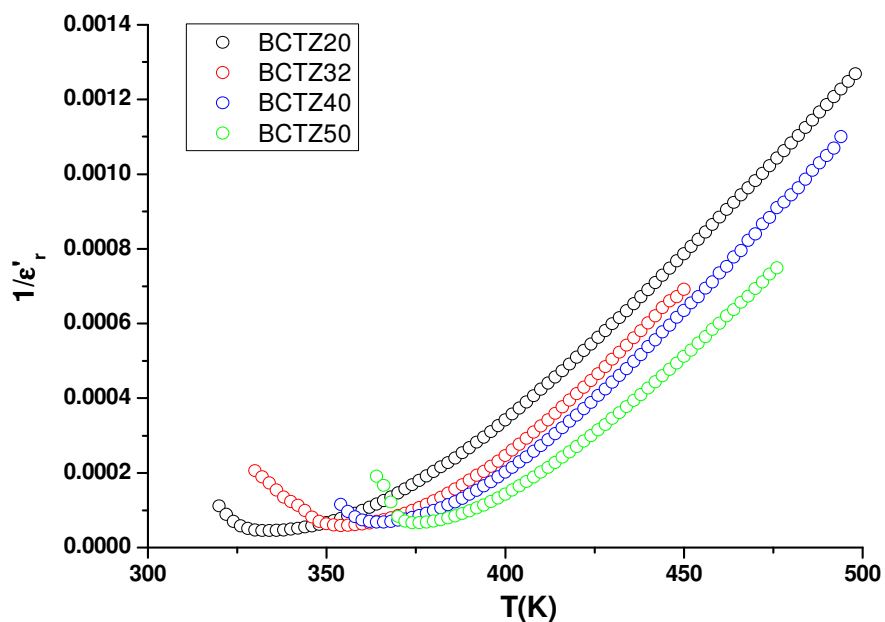


Fig.24 : Dépendance en température de l'inverse de la partie réelle de la permittivité relative pour les compositions BCTZ étudiées à 10 kHz

transition est beaucoup plus distinguée pour les compositions à proximité de $x=0.32$ (BCTZ20 et BCTZ40). Celle-ci peut être évaluée à partir de l'écart entre les températures T_m/T_c et T_{cw} : plus $\Delta T_m = T_{cw} - T_m$ est grand plus la transition est diffuse. Le tableau 3 récapitule les différents paramètres calculés à partir de la dépendance en fonction de la température de l'inverse de permittivité relative pour les compositions BCTZ élaborées.

Composition	BCTZ20	BCTZ32	BCTZ40	BCTZ50
T_0 (température de Curie en K)	362	372	383	386
C (constante de Curie en K)* 10^{-5}	1.09	1.15	1.04	1.2
T_{cw} (K)	390	394	410	410
$\Delta T_m = T_{cw} - T_m$ (K)	56	40	46	34

Tab. 3: Paramètres T_0 , C, T_{cw} et ΔT_m calculés à partir de l'évolution thermique de l'inverse de permittivité pour $T > T_m = T_c$

La loi de Curie-Weiss modifiée est une expression empirique proposée par K. Uchino et Nomura pour caractériser également la dispersion diélectrique et la diffusivité de la transition de phase dans les matériaux ferroélectriques complexes [26]. Elle s'écrit sous la forme suivante :

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

ou γ est une constante comprise entre 1 et 2. $\gamma = 1$ représente un comportement de type ferroélectrique classique et $\gamma = 2$ décrit un comportement relaxeur.

La figure 25 présente l'évolution de $\text{Ln}(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T - T_m)$ à 10 kHz dans le domaine de température $T > T_m$ température de maximum de permittivité, pour toutes les céramiques BCTZ. Une dépendance linéaire entre les deux quantités logarithmiques est évidente quelle que soit la composition. Les valeurs de γ sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe et sont égales à 1.71, 1.73, 1.62 et 1.53 pour $x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5 respectivement. Ainsi, les différentes solutions solides étudiées présentent une

transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur dans le cas de BCTZ20 et BCTZ32. Ces résultats appuient ceux des mesures diélectriques déjà reportés dans la littérature [12,27]. Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et/ou B de la structure pérovskite sans induire un déséquilibre de charge à cause de la substitution isovalente au niveau de chaque site ($\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ou $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$).

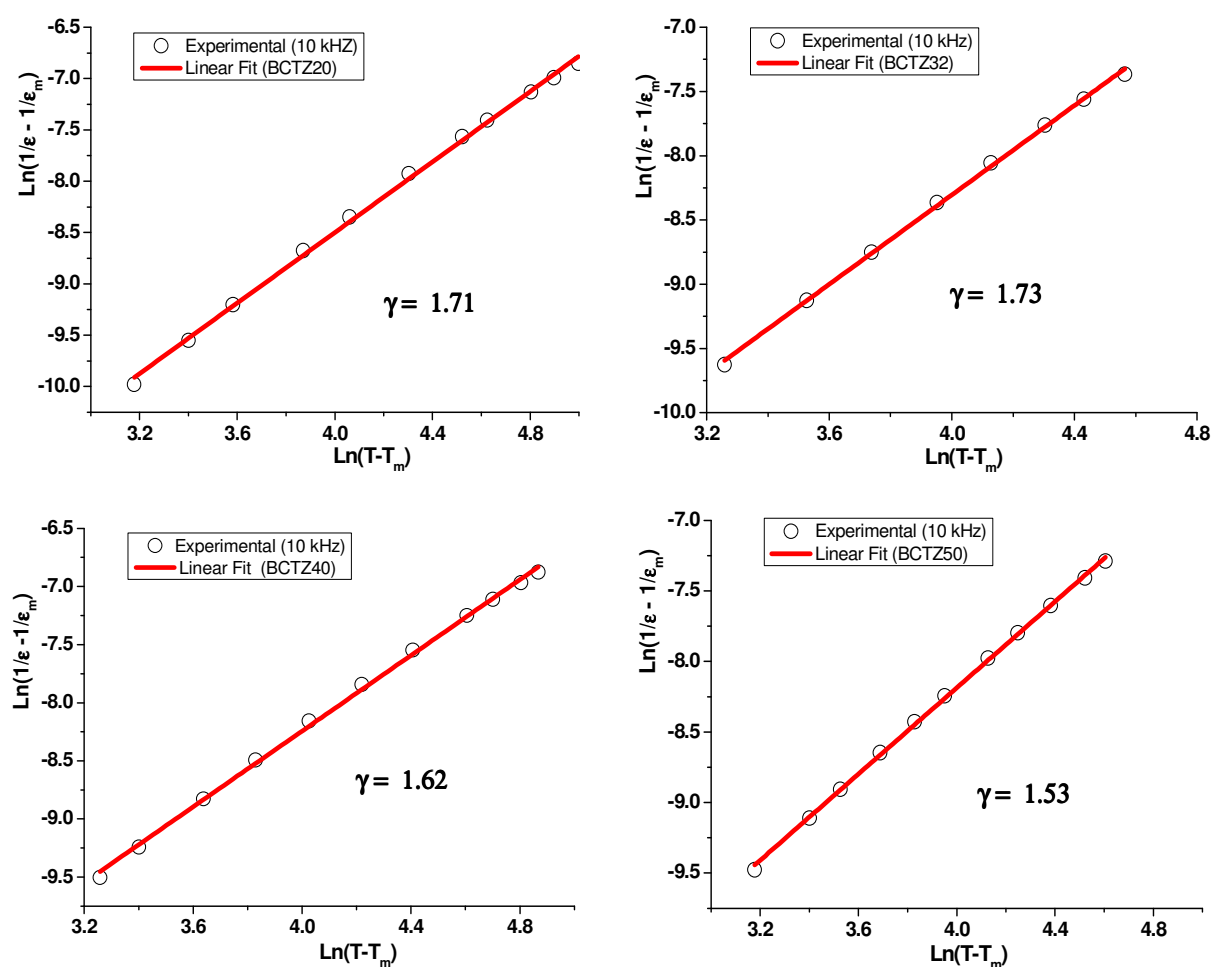


Fig.25 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T-T_m)$ pour BCTZ20, BCTZ32, BCTZ40 et BCTZ50 à 10 kHz.

III.G.2. Comportement diélectrique des céramiques BCTZ sous champ statique : caractéristiques non-linéaires

Le caractère diffus d'une transition ferroélectrique peut aussi être mis en évidence par des mesures de permittivité diélectrique non-linéaire. Ces mesures de permittivité diélectrique à 100 kHz, en fonction du champ électrique statique appliqué, ont été réalisées dans la phase paraélectrique sur des céramiques BCTZ d'épaisseur compris entre 140 et 150 μm (fig.26). La fréquence de mesure a été choisie suffisamment haute pour s'affranchir des parasitages occasionnels observés à basse fréquence et suffisamment loin de la fin de gamme (>1 MHz), elle aussi responsable d'artefacts.

La variation de la partie réelle de permittivité relative avec le champ électrique peut se modéliser à toute température par une loi parabolique et les coefficients d'ordre 0 et d'ordre 2 du polynôme donnent directement l'accès à la permittivité linéaire $\epsilon'_L(T)$ et à la permittivité non-linéaire $\epsilon'_{NL}(T)$.

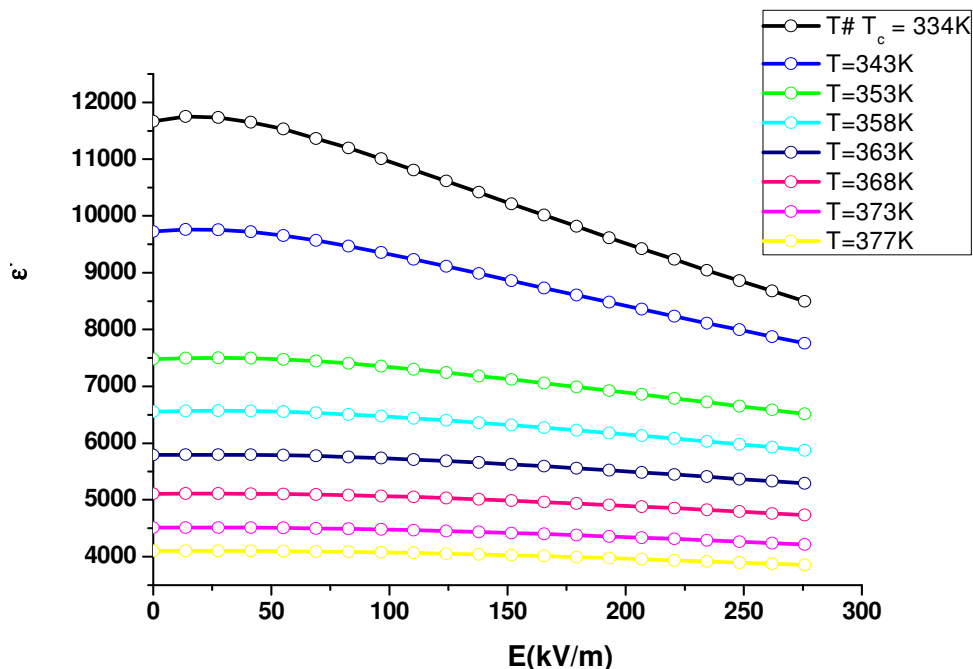


Fig.26 : variation de la partie réelle de la permittivité relative en fonction du champ appliqué pour BCTZ20 dans la phase paraélectrique

Pour les températures supérieures à la température T_c , il est évident que les pérovskites BCTZ ne suivent pas un comportement ferroélectrique parfait puisque la dépendance entre les

logarithmes de ϵ'_{NL} et ϵ'_L est linéaire avec une pente strictement inférieure à 4 quelle que soit la composition investiguée (fig.27). Cet exposant 4 est celui attendu pour un comportement ferroélectrique suivant le modèle de Landau comme décrit au chapitre II. Ces résultats complètent ceux obtenus à partir des mesures linéaires et montrent encore une fois que les caractérisations non-linéaires peuvent apporter des réponses fiables sur la nature de la transition ferroélectrique dans les pérovskites complexes.

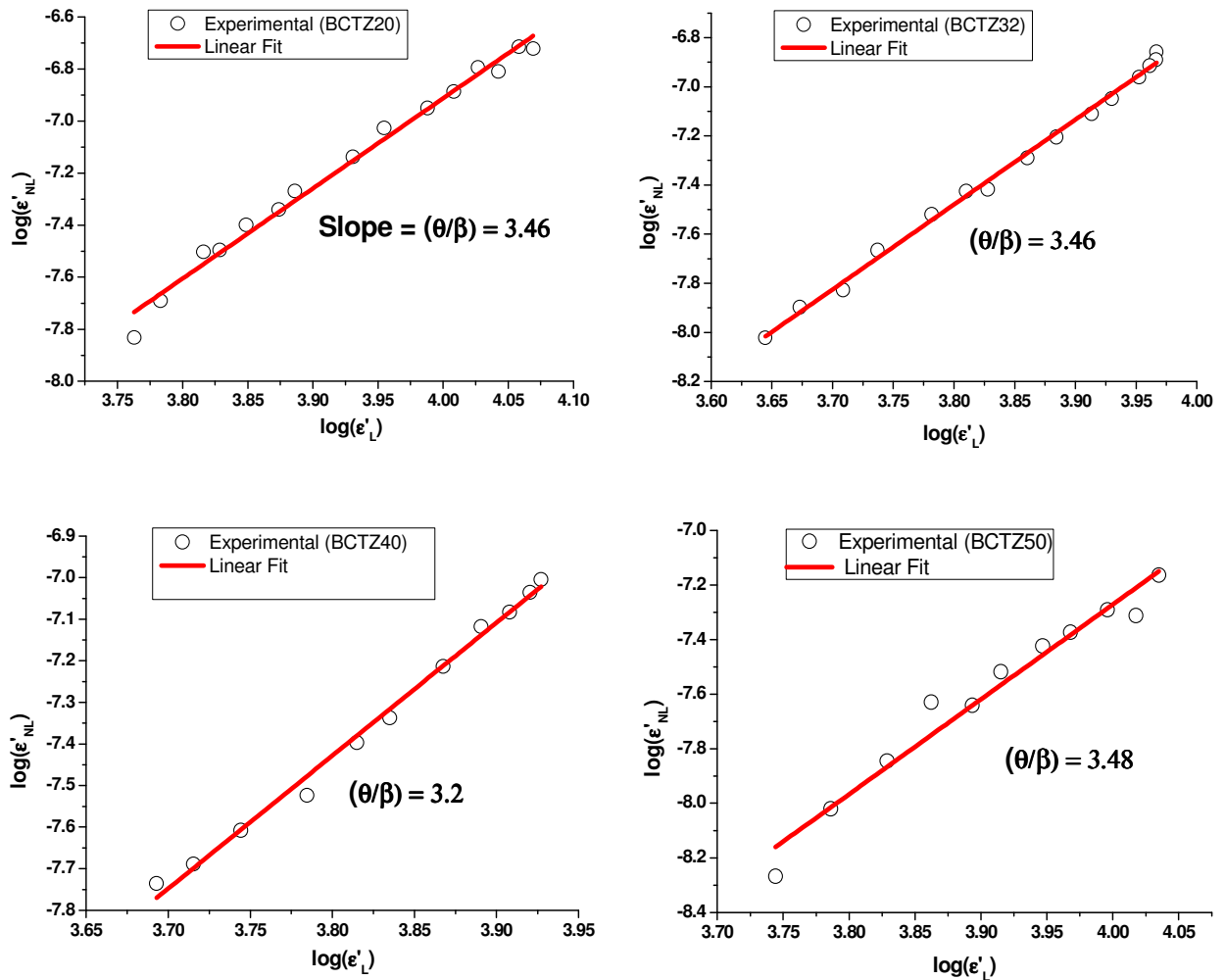


Fig.27 : Dépendance logarithmique des permittivités non linéaire ϵ'_{NL} et linéaire ϵ'_L au dessus de la température de transition T_c pour les compositions BCTZ. (θ/β) représente la pente de la droite décrite par l'éq.20 (chap.II)

III.H. Caractérisations électromécaniques du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BTZ}_{20-x}\text{BCT}_{30}$

Exposée au début de ce chapitre, la maîtrise de l'ensemble du procédé de fabrication des céramiques massives BCTZ nous a permis d'obtenir, de façon reproductible, des échantillons de bonne qualité, en particulier en termes de compacité. L'utilisation d'un excès de TiO_2 améliore cette compacité tout en diminuant les températures des différents traitements thermiques. Ceci rend possible une mesure quantitative détaillée des propriétés électromécaniques de ces pérovskites complexes. Dans ce paragraphe, nous allons présenter l'évolution de la réponse piézoélectrique transverse (coefficients d_{31}) des solutions solides $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ en fonction de la composition et de la température ; l'excitation électrique se fait toujours suivant l'épaisseur de l'échantillon ayant la forme d'un disque mince alors que les ondes mécaniques générées grâce au couplage électromécanique se propagent dans un plan suivant les directions radiales. Les résultats obtenus seront comparés aux coefficients piézoélectriques d_{33} du mode longitudinal déjà reportés en littérature pour lesquels la distorsion mécanique est parallèle au champ électrique. L'accent sera ensuite mis sur les différents modèles susceptibles de répondre à la question suivante : pourquoi la réponse piézoélectrique est colossale pour certaines compositions de ce système ?

Les céramiques BCTZ sont polarisées sous un champ électrique continu ($10-12\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) dans une atmosphère inerte et à des températures au voisinage de la transition ferroélectrique. En se basant sur la méthode de la résonance électromécanique, les mesures de la partie réelle G (Conductance) et imaginaire B (Susceptance) de l'inverse de l'impédance complexe sont réalisées au moyen d'un analyseur d'impédance HP4194 par des balayages linéaires en fréquence comportant 401 points de mesure autour du mode radial fondamental, soit de 15 à 25 fois la largeur à mi-hauteur du pic de résonance en G . Une cellule étanche fonctionnant entre 90 et 700 K est également disponible pour des mesures en température à l'aide d'un régulateur Eurotherm 905 biboucle. Un programme interactif permet de commander l'analyseur et d'enregistrer les valeurs de mesure de G et B simultanément en fonction de la fréquence et de la température (fig.28).

La détermination de la fréquence de résonance f_r , d'antirésonance f_a (fig.29) et des paramètres du circuit équivalent (C_0 , R , L et C) est faite à chaque température via des ajustements numériques des valeurs expérimentales de $G(f)$ et $B(f)$ (' G - B fitting method') à l'aide du programme PIEZOFIT développé à l'ICMCB par Rodolphe Decourt. Tous les calculs se

basent sur le modèle standard du circuit équivalent recommandé par les normes IEEE [28] : le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} , le coefficient du couplage électromécanique K_p et le facteur de qualité mécanique Q_m sont ensuite calculés à partir des équations mentionnées dans le paragraphe II.B.5 du chapitre II.

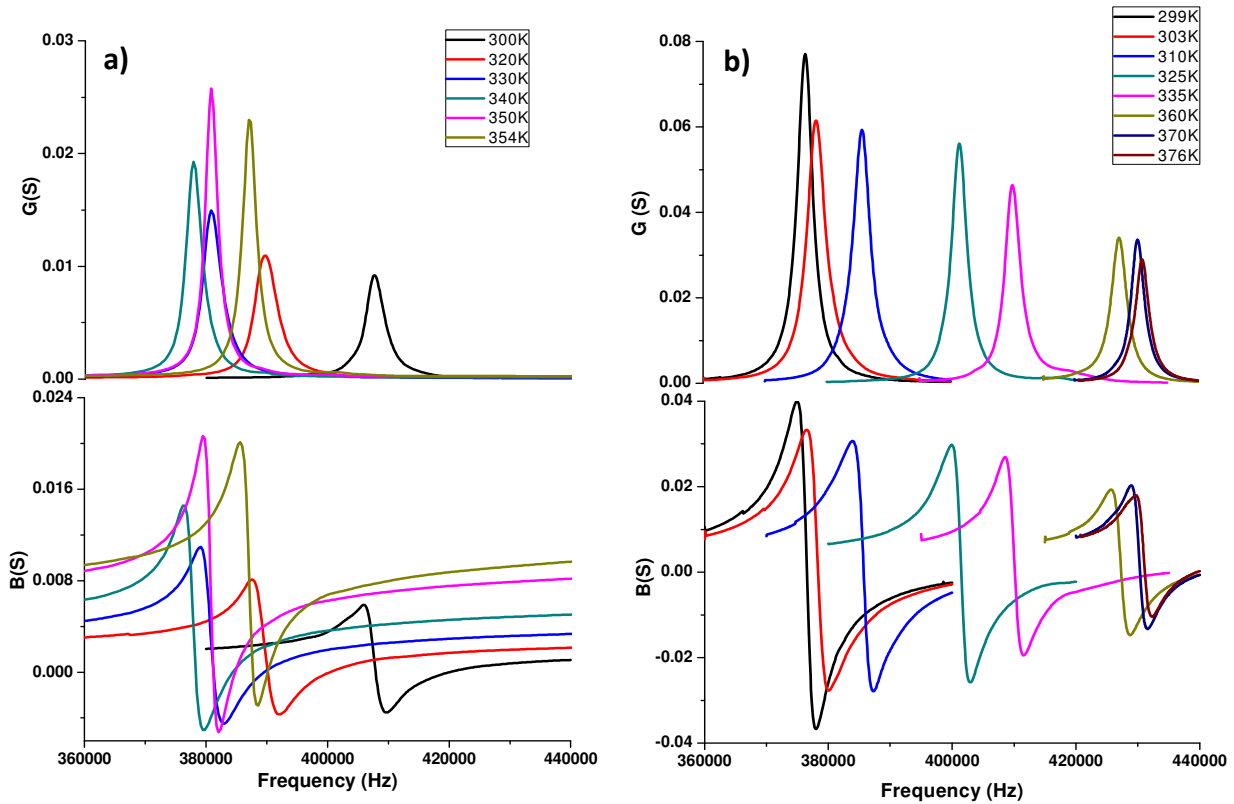


Fig.28 : Evolution de la conductance G et la susceptance B en fonction de la fréquence et de la température pour (a) BCTZ32 et (b) BCTZ50.

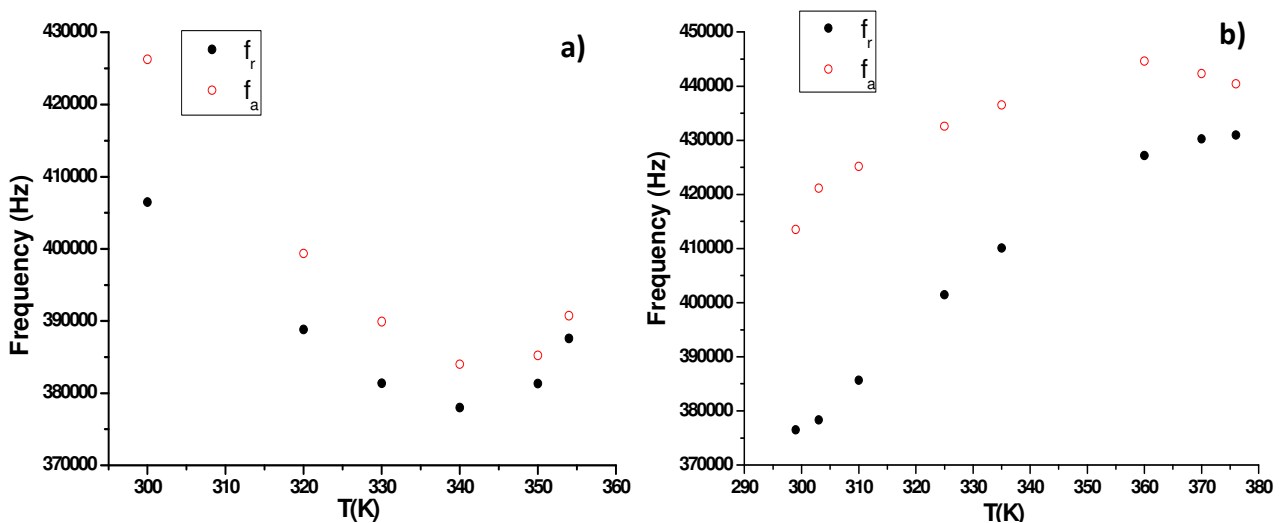


Fig.29 : Variation de la fréquence de résonance f_r et d'antirésonance f_a en fonction de la température pour (a) BCTZ32 et (b) BCTZ50

La figure 30 montre l'évolution de d_{31} et K_p en fonction de la composition à température ambiante. A première vue, on constate que les solutions solides BCTZ révèlent des comportements différents de part et d'autre de la composition $x = x_{\text{PCR}} = 0.32$. En effet, la réponse piézoélectrique est faible pour $x=0.2$ avec des valeurs de d_{31} et K_p de l'ordre de 60 pC/N et ≈ 0.16 respectivement mais elle devient colossale pour les compositions $x \geq 0.32$ situées dans ce cas à proximité du point critique / 'quadruple' et de la 'région de convergence de phases'. A titre d'exemple, les coefficients d_{31} et K_p atteignent des valeurs élevées de l'ordre de 190 pC/N et 0.46 pour $x=0.5$, lesquelles sont comparables à celles obtenues à température ambiante pour les PZT dopés au voisinage de la zone morphotropique (PZT doux) [29-31].

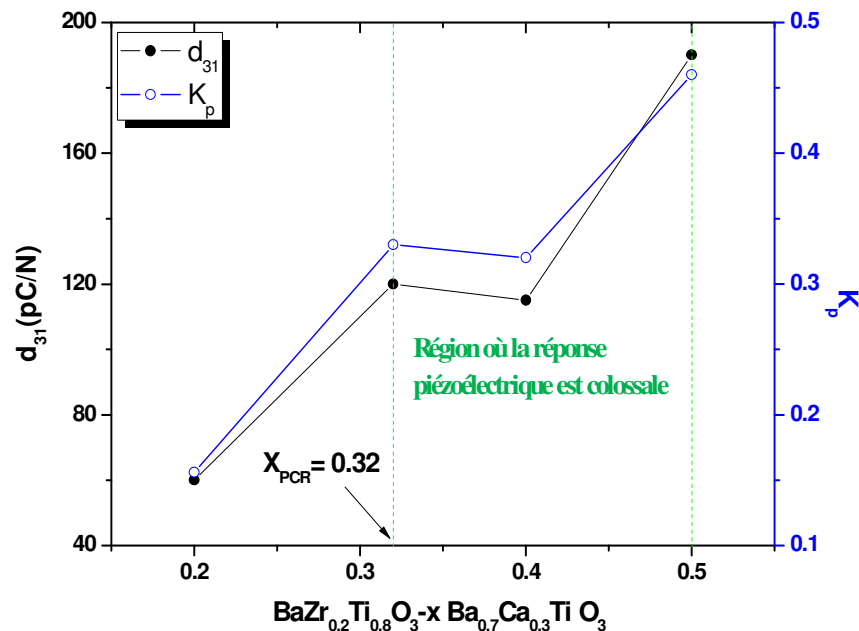


Fig.30 : Variation des coefficients d_{31} et K_p en fonction de la composition à température ambiante dans les solutions solides BCTZ

Il faut noter que ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés en littérature pour le mode longitudinal. En effet, Liu et al. ont montré que BCTZ50 possède à température ambiante un coefficient $d_{33} \approx 620$ pC/N dépassant le PZT-5H ultra-doux ($d_{33} \approx 590$ pC/N).

Jusqu'à nos jours, il n'existe aucune solution solide sans plomb qui possède des propriétés électromécaniques pareilles. Toutefois, la faible valeur de la température de transition ferroélectrique T_c dans ces pérovskites complexes reste l'inconvénient majeur qui limite leurs utilisations dans un grand champ d'applications. C'est pour cette raison que Bao et al. ont

conçu un système pseudo-binaire (1-x) BTZ-x BCT modifié qui possède une T_c assez élevée mais sans altérer ses propriétés électromécaniques géantes [32].

La variation thermique des coefficients d_{31} et K_p pour les différentes compositions BCTZ synthétisées confirme ce changement flagrant de la réponse piézoélectrique de part et d'autre de la composition correspondant à $x=0.32$ (fig.31).

Pour BCTZ20, on remarque que d_{31} et K_p sont relativement faibles et restent en dessous de 80 pC/N et 0.17 respectivement dans la phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour les céramiques de BaTiO₃ pur [33].

A partir de la composition $x= 0.32$, la réponse électromécanique devient géante mais elle est fortement dépendante de la température : K_p diminue continument en s'approchant de la transition ferroélectrique alors que d_{31} présente généralement des pics diffus aux températures de transition de phase. A titre d'exemple, Deux maxima sont observés pour BCTZ50 correspondant à aux transitions de phase orthorhombique-quadratique ($d_{31} \approx 210$ pC/N) et quadratique-cubique ($d_{31} = 195$ pC/N) alors que BCTZ32 est marquée par un seul maximum large détecté à proximité de la transition ferroélectrique-paraélectrique ($d_{31} \approx 152$ pC/N).

Les variations du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition et de la température sont représentées dans les figures 32 et 33. On peut aisément constater, qu'à température ambiante, les valeurs de Q_m sont globalement faibles et restent très proches de celles d'un PZT doux ($Q_m < 100$). De plus, le facteur de surtension mécanique diminue légèrement quand on s'éloigne de la composition $x=0.2$ en passant par un minimum correspondant à $x=0.4$. Cet adoucissement n'est pas lié à la présence des phases secondaires aux joints de grains puisqu'on ne détecte qu'une seule phase par DRX et WDS mais témoigne plutôt des pertes élastiques considérables (grands coefficients de compliance élastique) corrélées à une forte activité des murs de domaines dans ces solutions solides. En effet, Xue et al. ont montré que les valeurs des constantes (s_{ij}^E et s_{ij}^D) pour BCTZ50 sont grandes et voisines de celles calculées pour PZT5A et restent de loin supérieures aux compliances élastiques mesurées pour BaTiO₃ [31,34].

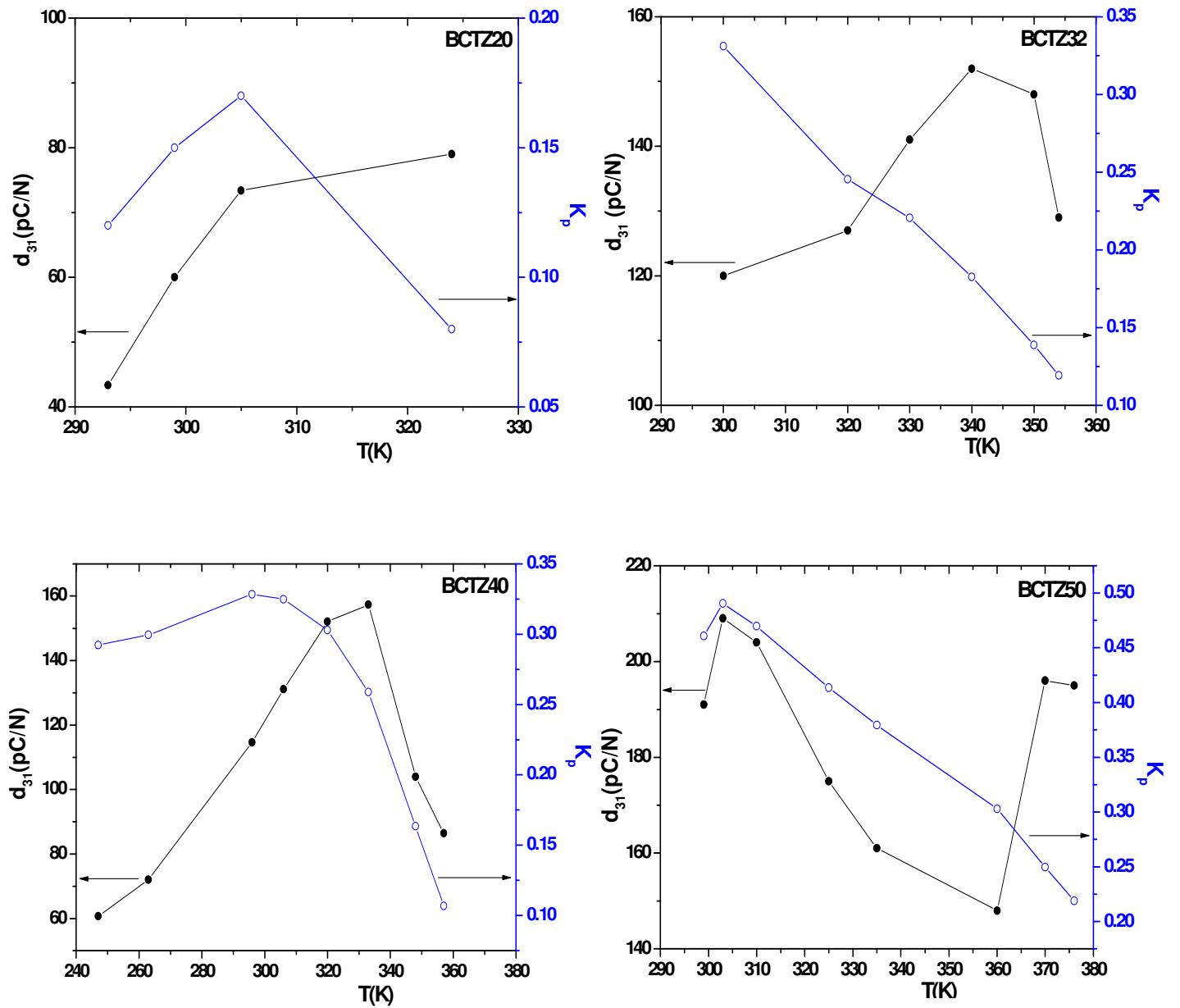


Fig.31: Evolution des coefficients d_{31} et K_p en fonction de la température pour les différentes compositions BCTZ étudiées

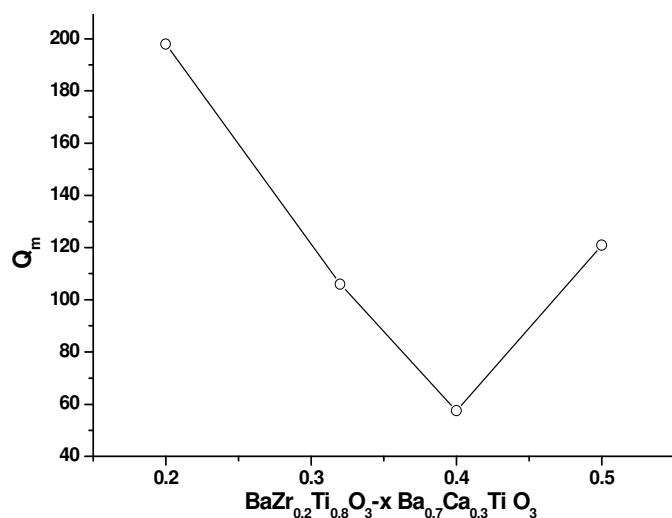


Fig.32 : Variation du facteur de surtension mécanique Q_m en fonction de la composition à température ambiante

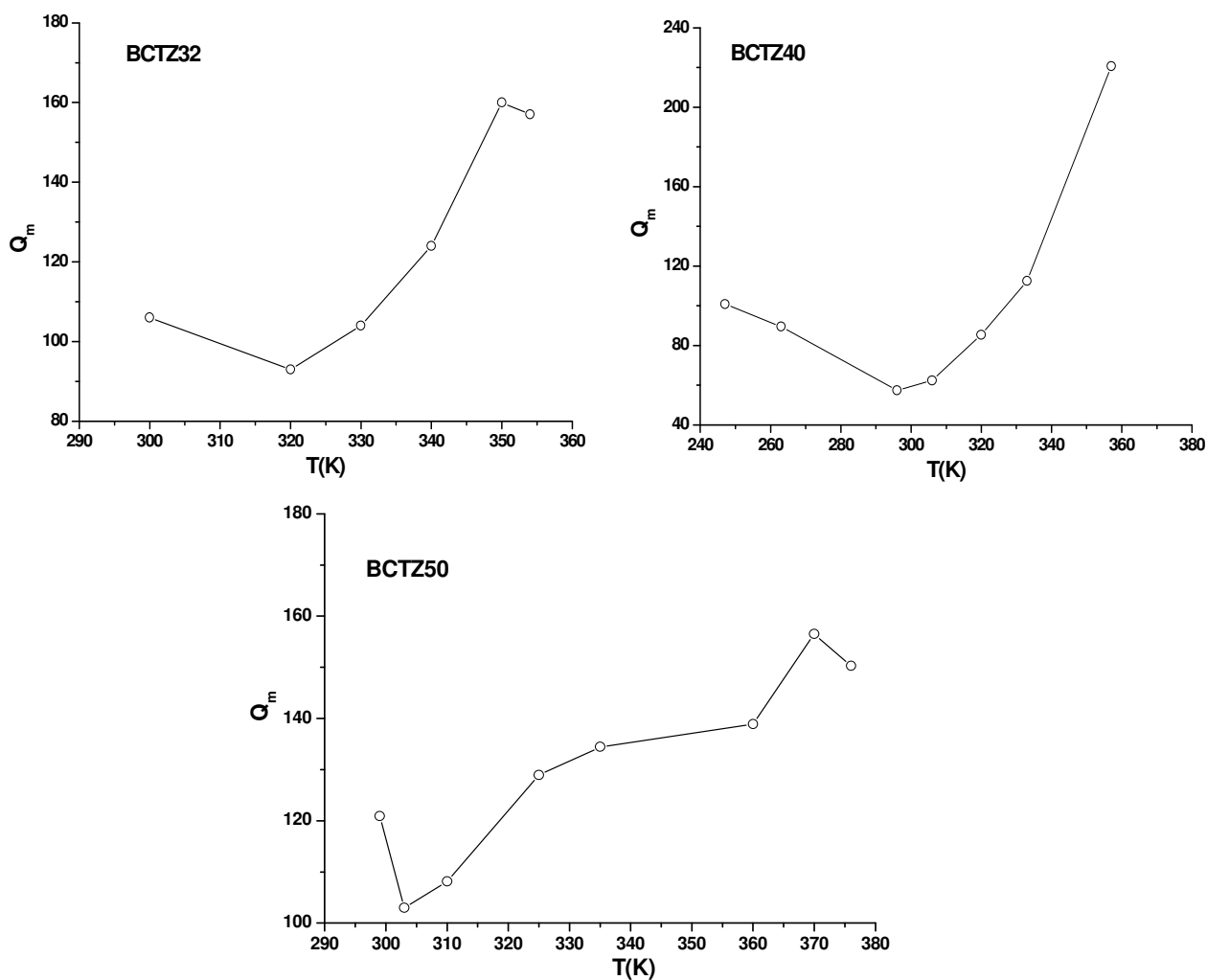


Fig.33 : Evolution thermique de Q_m pour BCTZ32, BCTZ40 et BCTZ50

L'évolution de Q_m en fonction la température est surprenante, compte tenu de la variation de ϵ'_r et d_{31} . Celle-ci présente également des extremums qui se situent au voisinage des températures de transition de phase. Ce comportement est présent nettement pour BCTZ32 et BCTZ50 mais il est moins remarquable pour BCTZ40.

La littérature concernant l'origine des propriétés diélectriques et électromécaniques colossales dans les solutions solides BCTZ est relativement récente et les modèles développés soulèvent généralement des controverses à cause des analogies effectuées avec d'autres solutions solides comme $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Le premier modèle était proposé par Liu et al. en admettant que le diagramme de phase du système $(1-x)\text{BTZ}_{20}-x\text{BCT}_{30}$ possède une région morphotropique commençant par un point critique (point triple) et séparant deux phases de symétrie quadratique et rhomboédrique [3]. Il se base essentiellement sur les travaux théoriques de Rossetti et al., Ishibashi et al. et Haun et al., qui ont démontré la dégénérescence de la surface de l'énergie libre au voisinage de la zone morphotropique liée au découplage de la polarisation de la structure cristalline [35-37]. Ceci engendre un état semblable à celui observé dans les verres dipolaires avec une disparition des orientations privilégiées de la polarisation '*vanishing of the polarization anisotropy*'. Sous ces conditions, les réponses diélectriques et piézoélectriques du matériau deviennent colossales et sont associées à la forte diminution et même l'absence de barrière d'énergie (pour $x = x_{\text{FPM}}$ et $x=x_{\text{TP}}$ respectivement) entre l'état quadratique $\langle 001 \rangle_T$ à l'état rhomboédrique $\langle 111 \rangle_R$, donnant lieu à une rotation facile de la polarisation sous des contraintes électriques ou mécaniques [38,39].

D'autres auteurs ont étudié l'évolution de la structure des domaines en fonction de la température et la composition au voisinage de la région morphotropique. Ils ont mis en évidence par des observations MET la miniaturisation des domaines ferroélectriques de la composition $x= 0.5$ (taille de 20 à 100 nm) à la transition R -ligne morphotropique- T avec coexistence de phase rhomboédrique et quadratique au sein de ces nanodomaines . Ainsi, les performances électromécaniques observées ont été fortement corrélées avec la configuration et la taille des domaines ferroélectriques du système $(1-x)\text{BTZ}_{20}-x\text{BCT}_{30}$ [40].

Il est à signaler que l'une des conséquences de la théorie thermodynamique développée pour la zone morphotropique est la diminution drastique de l'énergie des murs de domaines F_{DW}

liée à la dégradation de l'anisotropie de polarisation. Or, on sait que la taille de ces domaines ferroélectriques D est proportionnelle à une telle énergie F_{DW} , $D \propto \sqrt{F_{DW}}$. Par conséquent, si F_{DW} est suffisamment petit, les domaines sont systématiquement miniaturisés jusqu'à des tailles nanométriques [41].

Suite aux résultats nouveaux présentés ici, la présence d'une phase intermédiaire orthorhombique séparant la phase rhomboédrique de la phase quadratique repose la question classique sur les mécanismes à l'origine de la réponse diélectrique et piézoélectrique singulière dans ces solutions solides sans plomb de structure pérovskite. Il est évident que les descriptions précédentes restent incomplètes et le modèle thermodynamique de la zone morphotropique n'est plus valable puisque le nouveau diagramme proposé exclut la présence d'une telle région. Ainsi et comme le montre la figure 14, notre attention s'est orientée vers deux phénomènes susceptibles de répondre à la question posée : l'aplatissement/aplanissement du profil de l'énergie libre à proximité des températures de transition de phase et au voisinage de la 'région de convergence de phases' et /ou la forte mobilité des murs des domaines ferroélectriques sous l'application d'un champ électrique.

D'après Damjanovic et al., il est certain que le profil de l'énergie libre s'écrase au voisinage des transitions de phase structurales favorisant la rotation de la polarisation selon différents plans cristallographiques : par exemple, l'aplatissement/aplanissement de la surface l'énergie libre à l'approche de la transition orthorhombique-quadratique facilite la rotation de la polarisation dans le plan $(010)_c$ de l'état $(0,0, P_3^T)_c$ à l'état $(P_1^O, 0, P_1^O)$ dans BaTiO_3 . Par conséquent, les coefficients diélectriques et piézoélectriques qui dépendent fortement de ces changements brusques de la polarisation, s'améliorent significativement à proximité de la transition $O-T$. Le passage de la phase quadratique à la phase cubique favorise, quant à lui, une variation unidimensionnelle de la polarisation de l'état $(0,0, P_3^T)_c$ à l'état $(0,0,0)_c$ selon la direction $[001]_c$. Ce dernier mécanisme connu sous le terme : extension/contraction de la polarisation entraîne également l'augmentation de la réponse diélectrique et piézoélectrique suivant différentes directions cristallographiques car la surface de l'énergie libre devient dans ce cas globalement isotrope [42,43].

Dans cette recherche, nous admettons que les propriétés colossales observées dans le système $(1-x)\text{BTZ20-xBCT30}$ sont liées en partie à l'aplatissement du profil de l'énergie libre suite à la rotation ou l'extension/contraction de la polarisation en s'approchant des transitions de

phase *R-O*, *O-T* et *T-C*. A cela s'ajoute l'isotropie de la surface de l'énergie libre induite par les instabilités structurales à proximité de la 'zone de convergence de phases' donnant par conséquent des chemins accessibles et faciles pour la mobilité de polarisation, ce qui contribue encore à l'accroissement des coefficients piézoélectriques.

Récemment, Damjanovic et al. ont montré l'existence des anomalies diélectriques et élastiques dans le régime ferroélectrique de BCTZ50 associées à des transitions de phase structurales. Ils ont corrélé les propriétés électromécaniques géantes déjà rapportées pour ce matériau aux instabilités structurales affectant la matrice pérovskite pseudo-cubique dues au faible écart de température séparant les transitions ferroélectrique-ferroélectrique et ferroélectrique-paraélectrique [44].

La contribution extrinsèque aux réponses électromécaniques associée au mouvement des murs de domaines a été étudiée dans BCTZ50 : la comparaison des pics de diffraction $(002)_{pc} / (200)_{pc}$ avant et après le processus de polarisation montre le développement d'une texture ferroélastique en se basant sur le fait que l'intensité du pic $(002)_{pc}$ devient plus importante et le facteur MRD_{002} (*ferroelastic multiples of a random distribution*) est égal à 1.3, une fois l'échantillon est polarisé. L'amélioration de la piézoélectricité dans ce système est alors attribuée à une croissance de la texture ferroélastique laquelle est induite par l'irréversibilité du mouvement des murs de domaines lors de l'application du champ électrique [45].

Pour conclure cette partie, nous pouvons dire que le modèle thermodynamique demeure un outil puissant pour expliquer l'origine de la réponse électromécanique géante du système pseudo-binaire investigué, bien que nous ayons réfuté l'existence de la région morphotropique à partir des diffractogrammes X à haute résolution ainsi que les conséquences qui en découlent. Certaines compositions BCTZ possèdent la même séquence des transitions de phase que celle observée dans BaTiO_3 et pourtant, celles-ci manifestent une activité électromécanique largement plus supérieure. Ceci peut être attribué à l'isotropie de la surface de l'énergie libre à proximité des températures de transition de phase et au voisinage de la 'région de convergence de phases' et/ou plus probablement encore à une forte activité des murs de domaines ferroélectriques.

III.I. Caractérisations ferroélectriques et pyroélectriques des céramiques BCTZ

Afin d'explorer le caractère ferroélectrique des céramiques BCTZ, des mesures des cycles d'hystérésis $P=f(E)$ ont été effectuées en fonction de la température pour la gamme des compositions synthétisées (fig.34). En accord avec la littérature, ces cycles sont étroits ayant des champs coercitifs faibles de l'ordre de 0.975 kV.cm^{-1} pour BCTZ32 et 2.75 kV.cm^{-1} pour BCTZ50 à température ambiante. De plus, on remarque que le champ E_c et la polarisation rémanente P_r diminuent plus rapidement dans BCTZ50 que dans BCTZ32 ou BCTZ40, lorsqu'on accroît la température vers la transition de phase ferroélectrique –paraélectrique (fig.35 et 36). Ces résultats impliquent que ces céramiques piézoélectriques sans plomb sont des matériaux 'soft' et possèdent un comportement intermédiaire entre ferroélectrique classique et relaxeur.

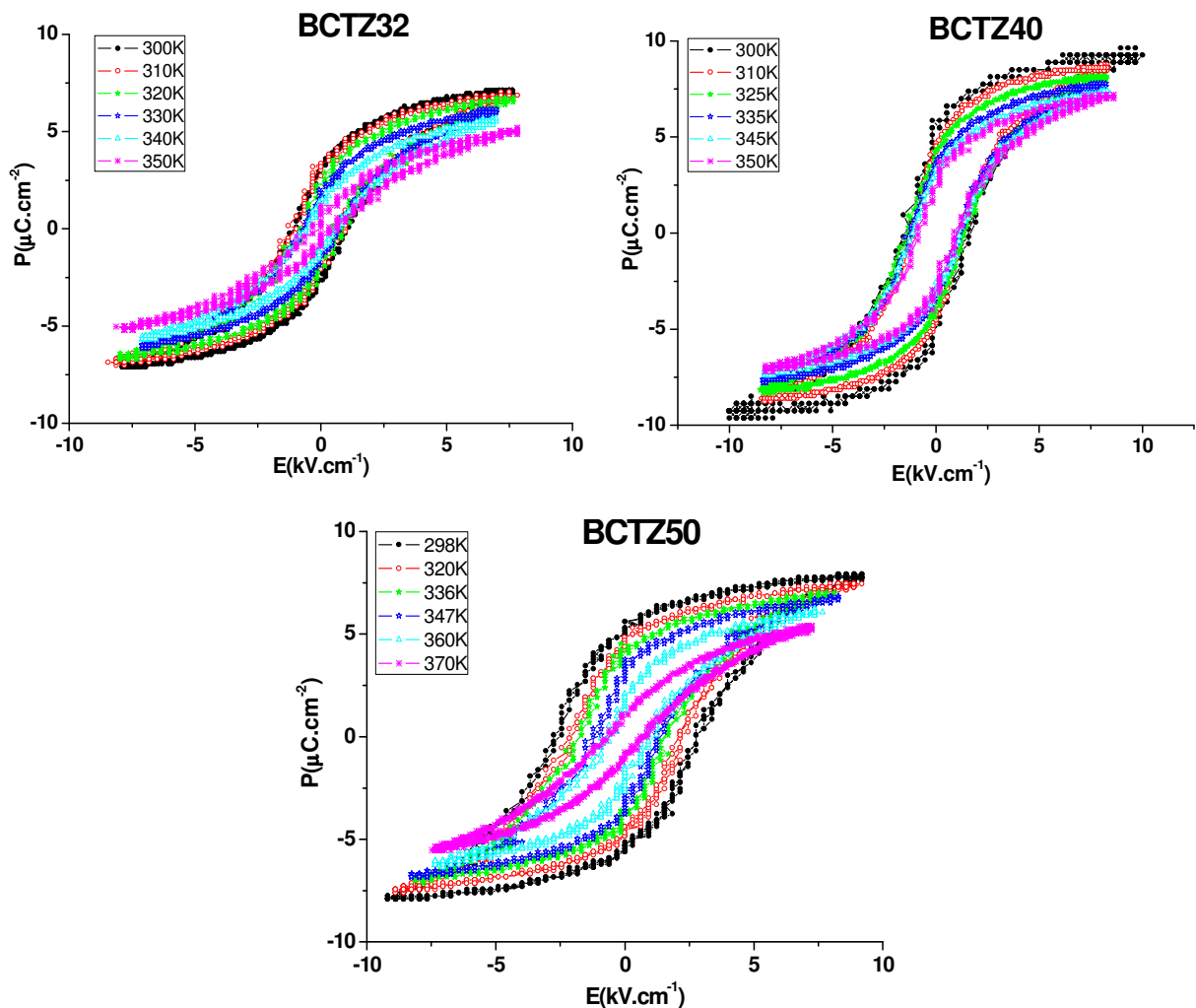


Fig.34 : Evolution des cycles $P=f(E)$ en fonction de la température pour BCTZ32, BCTZ40 et BCTZ50.

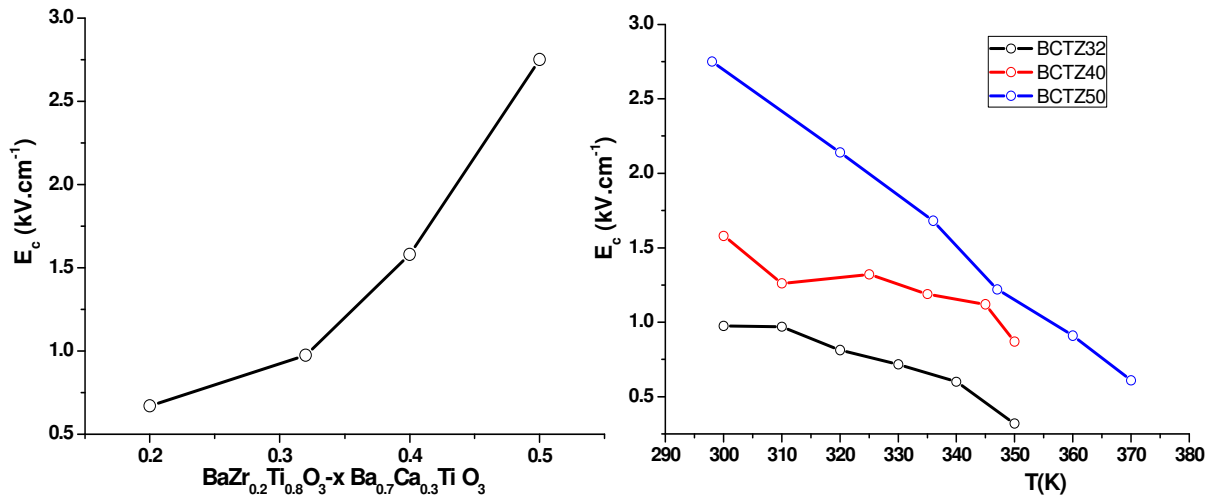


Fig.35 : Evolution du champ coercitif E_c en fonction de la composition et de la température pour les céramiques BCTZ massives

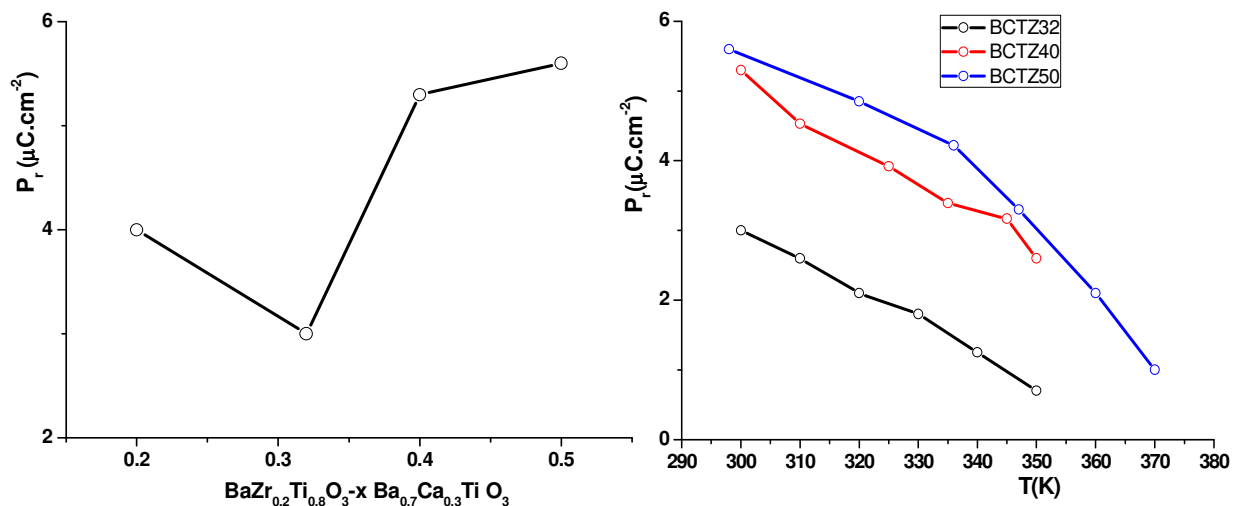


Fig.36 : Variation de la polarisation rémanente P_r en fonction de la composition et de la température pour les céramiques BCTZ massives

Afin de confirmer ces interprétations, nous avons effectué des mesures de l'effet pyroélectrique sur les mêmes compositions utilisées pour l'étude ferroélectrique. Le courant pyroélectrique et la température de l'échantillon polarisé sous un champ continu de $\approx 10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ sont enregistrés simultanément en chauffant entre 150 et 450 K. Les résultats obtenus illustrent une stabilisation du courant dans la phase ferroélectrique (à basse température) qui induit une augmentation continue de la polarisation : on n'atteint jamais la saturation et le maximum de polarisation reste en dessous de $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'ensemble de compositions

investiguées (fig.37). Des pics du courant reproductibles ont été détectés pour BCTZ40 et BCTZ50 et qui se traduisent par l'apparition des marches sur la courbe de polarisation. Ce comportement est attribué à un changement brusque dans la configuration des domaines ferroélectriques lié aux transitions structurales successives. La présence de la phase orthorhombique est clairement confirmée pour ces deux compositions.

A ce point, nous pouvons dire que la polarisation, même si elle n'est pas assez élevée, est très sensible au changement de la température pour les différentes compositions BCTZ étudiées et que le champ coercitif E_c nécessaire pour basculer cette polarisation entre deux états d'équilibre équivalents est extrêmement faible. Ainsi, nos résultats mettent en évidence une forte flexibilité de la polarisation qui se traduit par des coefficients piézoélectriques géants dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BTZ}_{20}-x\text{BCT}_{30}$. Cette situation critique dans le diagramme de phase bidimensionnel température = $f(\text{composition})$ est similaire à celle découverte dans les solutions solides PMN-xPT: Kutnjak et al. ont démontré que le champ électrique nécessaire pour la rotation de la polarisation et la barrière d'énergie mise en jeu durant ce processus diminuent significativement à proximité d'une ligne critique dans le diagramme de phase tridimensionnel champ-température-composition. D'autre part, des fluctuations importantes de polarisation au voisinage de cette ligne ont été mises en évidence. L'ensemble de ces comportements sont ainsi considérés comme les signatures de la gigantesque réponse électromécanique du système à base de plomb [46].

Il faut cependant noter que certains auteurs considèrent que la flexibilité de la maille cristalline connue sous le terme 'softening of lattice' pourrait aussi contribuer à l'amélioration de la réponse piézoélectrique qui se distingue par le développement d'une large déformation ('strain') sous faible champ électrique et d'un fort coefficient (dS/dE) quantifiant l'effet inverse. Selon Xue et al., la composition BCTZ50 ($x=0.5$) est élastiquement 'soft' et possède une large déformation (0.06%) sous un champ faible $E = 500\text{V/mm}$ ainsi qu'un coefficient dS/dE de l'ordre de 1150 pC/N dépassant celui de PZT [34,47].

Cette étude a donc permis de rendre compte d'un phénomène très intéressant : la flexibilité de la polarisation sous des contraintes électrique, thermique et même mécanique peut être associée à un assouplissement de la maille cristalline lequel affecte les propriétés élastiques du matériau ((c_{ij}^E, c_{ij}^D) faibles et (s_{ij}^E, s_{ij}^D) très grands). Ces deux caractéristiques de nature différente se manifestent à l'échelle nanométrique et engendrent une réponse

piézoélectrique géante via une forte activité des murs de domaines. Ils sont fortement dépendants l'un de l'autre à cause du couplage électromécanique entre la polarisation, le champ électrique et la déformation ($P \leftrightarrow E \leftrightarrow S$).

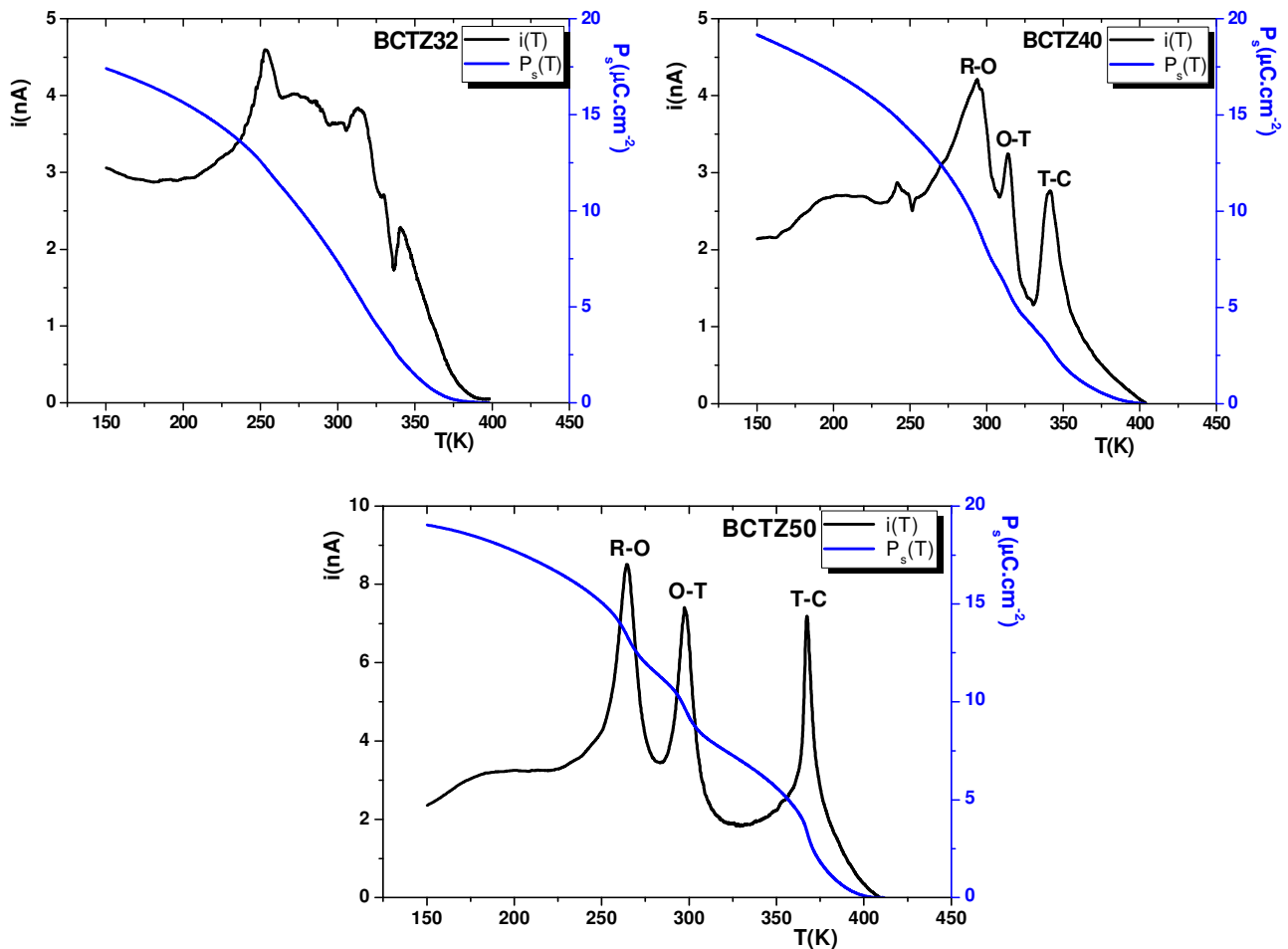


Fig.37 : Variation du courant pyroélectrique i et de la polarisation spontanée P_s avec la température pour BCTZ32, BCTZ40 et BCTZ50

III.J. Conclusions

L'objectif de cette étude est double : d'une part, contrôler et optimiser les conditions de synthèse pour aboutir à des matériaux denses de structure et de composition bien définies et, d'autre part, caractériser et comprendre les corrélations entre la structure microscopique et les propriétés électromécaniques mesurées au sein du système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$.

Pour cela, des céramiques BCTZ de composition $x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5 ont été synthétisées par voie solide avec et sans excès de TiO_2 , lequel est choisi comme un aide au frittage.

Les affinements des diffractogrammes X haute résolution par la méthode Rietveld nous ont conduits à proposer un nouveau diagramme de phase différent de celui présenté en littérature ; celui-ci se distingue par la présence d'une phase intermédiaire de symétrie orthorhombique qui converge avec deux autres phases ferroélectriques de symétrie quadratique et rhomboédrique et une phase paraélectrique cubique vers une 'zone de convergence de phases'. Ce patronyme est bien justifié puisque la règle de Gibbs interdit la présence d'un point quadruple invariant dans un système pseudo-binaire (le paramètre pression étant constant dans cette étude)

Le coefficient piézoélectrique transverse et de couplage plan sont géants pour les compositions $x \geq x_{PCR} = 0.32$. Ils atteignent des valeurs de l'ordre de 190 pC/N et 0.46 respectivement à température ambiante pour BCTZ50 lesquelles sont comparables à ceux obtenus pour les PZT doux.

La réponse électromécanique élevée est corrélée principalement à l'aplanissement/aplatissement de la surface l'énergie libre au voisinage des températures de transition $R-O$, $O-T$ et $T-C$ et à proximité de la 'zone de convergence de phases'. De plus, la flexibilité de la polarisation sous des contraintes électriques et thermiques peut être associée à un assouplissement de la maille cristalline. Etant indissociables à l'échelle nanométrique, ces deux caractères contribuent d'avantage à l'amélioration des coefficients diélectriques et piézoélectriques du matériau. Il faut cependant noter que cette flexibilité de l'état ferroélectrique près de la température de transition est limitante pour les applications piézoélectriques en raison de l'instabilité de la polarisation en fonctionnement continu.

Références

- [1] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25, 925 (1969)
- [2] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32, 751 (1976)
- [3] W. Liu and X. Ren, *Phys. Rev. Lett.* 103, 257602 (2009)
- [4] J. L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, A. N. Fitch, E. Dooryhee, G. Vaughan, A. Freund, "Nine crystal multi-analyser stage for high resolution powder diffraction between 6 and 40keV", presented at Conference on Crystal and Multilayer Optics, San Diego, Ca., Jul. 21-22, (1998)
- [5] P. W. Stephens, *Journal of Applied Crystallography* 32, 281 (1999)
- [6] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 89, 8085 (2001)
- [7] Z. Yu, C. Ang, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 92, 2655 (2002)
- [8] C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J. L. Hazemann and V. Nassif, *Phys. Rev. B* 74, 014106 (2006).
- [9] M. D. Domenico, Jr., S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Buman, *Phys. Rev.* 174, 522 (1968)
- [10] J. D. Freire and R. S. Katiyar, *Phys. Rev. B* 37, 2074 (1988)
- [11] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar and A. S. Bhalla, *Thin Solid Films* 447–448, 284–8 (2004)
- [12] V. S. Puli, A. Kumar, D. B. Chrisey, M. Tomozawa, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, 395403 (2011)
- [13] N. K. Karan, R. S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.* 40, 370-375 (2009)
- [14] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* 39, 625 (1981)
- [15] D. Barsani, P. P. Lottici, and X.-Z. Ding, *Appl. Phys. Lett.* 72, 73 (1998)
- [16] D. Hennings and A. Schnell, *J. Am. Ceram. Soc.* 65, 539 (1982)
- [17] U. Weber, G. Greuel, U. Boettger, S. Weber, D. Hennings and R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 759 (2001)
- [18] I. G. Siny, R. Tao, R. S. Katiyar, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Phys. Chem. Solids* 59, 181 (1998)

- [19] M. C. Chang and S.-C. Yu, *J. Mater. Sci. Lett.* 19, 1323 (2000)
- [20] H. Zheng, G. D. C. Csete de Györgyfalva, R. Quimby, H. Bagshaw, R. Uvic, I. M. Reaney and J. Yarwood, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 2653 (2003)
- [21] J. Pokorný, U. M. Pasha, L. Ben, O. P. Thakur, D. C. Sinclair and I. M. Reaney, *J. Appl. Phys.* 109, 114110 (2011)
- [22] G. A. Rossetti, Jr., L. E. Cross and K. Kushida, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2524 (1991)
- [23] P. S. Dobal, S. Bhaskar, S. B. Majumder and R. S. Katiyar, *J. Appl. Phys.* 86, 828 (1999)
- [24] S. Miao, J. Pokorný, U. M. Pasha, O. P. Thakur, D. C. Sinclair and I. M. Reaney, *J. Appl. Phys.* 106, 114111 (2009)
- [25] J. Ravez, C. Broustera and A. Simon, *J. Mater. Chem.* 9, 1609 (1999)
- [26] K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectr. Lett. Sect.* 44, 55 (1982)
- [27] J. Hao, W. Bai, W. Li and J. Zhai, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 [6], 1998 (2012)
- [28] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176 (1987)
- [29] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 677 (1998).
- [30] J. F. Tressler, S. Alkoy, and R. E. Newnham, *J. Electroceram.* 4, 257 (1998)
- [31] R. G. Sabat, B. K. Mukherjee, W. Ren, and G. Yang, *J. Appl. Phys.* 101, 064111 (2007).
- [32] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao, and X. Ren, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 465401 (2010).
- [33] B. JAFFE, W-R. COOK and H. JAFFE, *Piezoelectric ceramics*. London : Academic Press, (317) 1971
- [34] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao and X. Ren, *J. Appl. Phys.* 109, 054110 (2011)
- [35] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang and L. E. Cross, *Ferroelectrics* 99, 13 (1989)
- [36] G. A. Rossetti, Jr. , A. G. Khachaturyan, G. Akcay, and Y. Ni, *J. Appl. Phys.* 103, 114113 (2008)
- [37] Y. Ishibashi and M. Iwata, *Japan. J. Appl. Phys.* 37, L985 (1998)
- [38] H. Fu and R. E. Cohen, *Nature (London)* 403, 281 (2000)
- [39] M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H-k. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann and Z. Wu, *Nature* 451, 545 (2008)
- [40] J. Gao, D. Xue, Y. Wang, D. Wang, L. Zhang, H. Wu, S. Guo, H. Bao, C. Zhou, W. Liu, S. Hou, G. Xiao and X. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 99, 092901 (2011)
- [41] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachaturyan, J. F. Li and D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.* 91, 197601 (2003)

- [42] D. Damjanovic, M. Davis and M. Budimir, in Handbook of Advanced Dielectric Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Characterisation and Applications, edited by Z.-G. Ye, (Woodhead, Cambridge) 304–332 (2008)
- [43] M. Davis, M. Budimir, D. Damjanovic and N. Setter, J. Appl. Phys. 101, 054112 (2007)
- [44] D. Damjanovic, A. Biancoli, L. Batooli, A. Vahabzadeh and J. Trodahl, Appl. Phys. Lett. 100, 192907 (2012)
- [45] B. Li, C. Fancher, J. E. Blendell, R. E. Garcia and K. J. Bowman, Materials Science Forum Vols. 702-703, 995 (2012)
- [46] Z. Kutnjak, J. Petzelt and R. Blinc, Nature 441, 956 (2006)
- [47] M. Iwata, H. Orihara and Y. Ishibashi, Ferroelectrics 266, 57 (2002)

Chapitre IV

Etude de l'effet de frittage flash (SPS) sur les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques des céramiques BCTZ

IV.A. Introduction

Le frittage flash ou 'Spark Plasma Sintering' (SPS), a été choisi comme une voie alternative au frittage conventionnel pour améliorer la mise en forme des céramiques BCTZ. Cette technique de consolidation rapide des matériaux permet d'augmenter significativement les cinétiques de frittage par rapport à la technique conventionnelle et de réduire par là même le temps disponible pour le grossissement des grains en profitant de la pression exercée sur l'échantillon lors du traitement thermique. De façon générale, les paramètres typiquement associés au frittage flash sont le courant électrique, la pression uniaxiale appliquée et la vitesse de montée en température. Les pulses du courant et la température de frittage sont dans la plupart des cas deux paramètres dépendants l'un de l'autre comme l'effet Joule est la source d'activation thermique pour le processus SPS. Celui-ci se produit à travers l'enceinte en graphite uniquement, quand le matériau se comporte électriquement comme un isolant ou encore à travers l'enceinte et l'échantillon ensemble lorsque le matériau est conducteur.

Le but de cette étude était d'une part, de densifier les matériaux BCTZ sans utiliser d'additifs et de contrôler leurs microstructures tout en diminuant les températures de frittage. D'autre part, notre objectif était de mettre en évidence l'effet de ce procédé SPS sur les propriétés du système pseudo-binaire $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x \text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ aux différentes échelles : atomique (structure), microscopique (taille, morphologie et orientation des grains) et macroscopique (propriétés diélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques).

IV.B. Mise en forme et frittage des céramiques BCTZ par SPS

Afin de diminuer la taille des particules, les poudres BCTZ de composition $x=0.32$ et 0.5 calcinées à $1350^{\circ}\text{C}/15\text{h}$ sous O_2 ont été finement broyées d'abord par broyage manuel à sec dans un mortier en agate puis à l'aide d'un broyeur à boule vibrante durant 3h. La distribution de taille de grains obtenue par granulométrie laser révèle une poudre polydisperse et qui a tendance à s'agglomérer dans les deux cas étudiés, même après l'utilisation d'un doigt à ultrasons (fig.1). Pour $x=0.32$, on remarque la présence des particules de taille majoritairement comprise entre 3 et 7 μm alors que la granulométrie de la poudre correspondant à $x=0.5$ indique une distribution plus discrète avec deux populations de grains et/ou agglomérats de taille allant de 0.6 à 6 μm .

Les poudres sont mises dans une moule en graphite de 10 mm de diamètre entre deux pistons conducteurs sous vide secondaire. Plusieurs cycles thermiques faisant varier les rampes de montée et de descente en température, la pression uniaxiale, le temps et la température de frittage ont été testés afin d'optimiser les conditions de densification des céramiques BCTZ, tout en conservant la composition souhaitée. Des pulses du courant d'intensité allant jusqu'à 500 A sont alors appliqués à travers l'enceinte de pressage conductrice et l'échantillon sous faible tension électrique ($\approx 24\text{ V}$) ; cela assure le chauffage de la moule par effet joule et permet par conséquent d'atteindre la température de frittage désirée (jusqu'à 1300°C).

La figure 2 présente un exemple de cycles de frittage flash avec les principaux paramètres choisis en vue de consolider les poudres BCTZ de composition $x=0.32$ et 0.5 . La vitesse de chauffage est assez élevée et comprise entre 50 et 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour tous les cycles thermiques utilisés. Une telle montée permet de franchir rapidement le régime à basse température où le mécanisme de diffusion en surface est actif et de rejoindre directement le régime dans lequel les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume sont dominants. De plus, il peut se créer dans ces conditions une force motrice additionnelle pour la consolidation du matériau associée aux forts gradients thermiques [1,2].

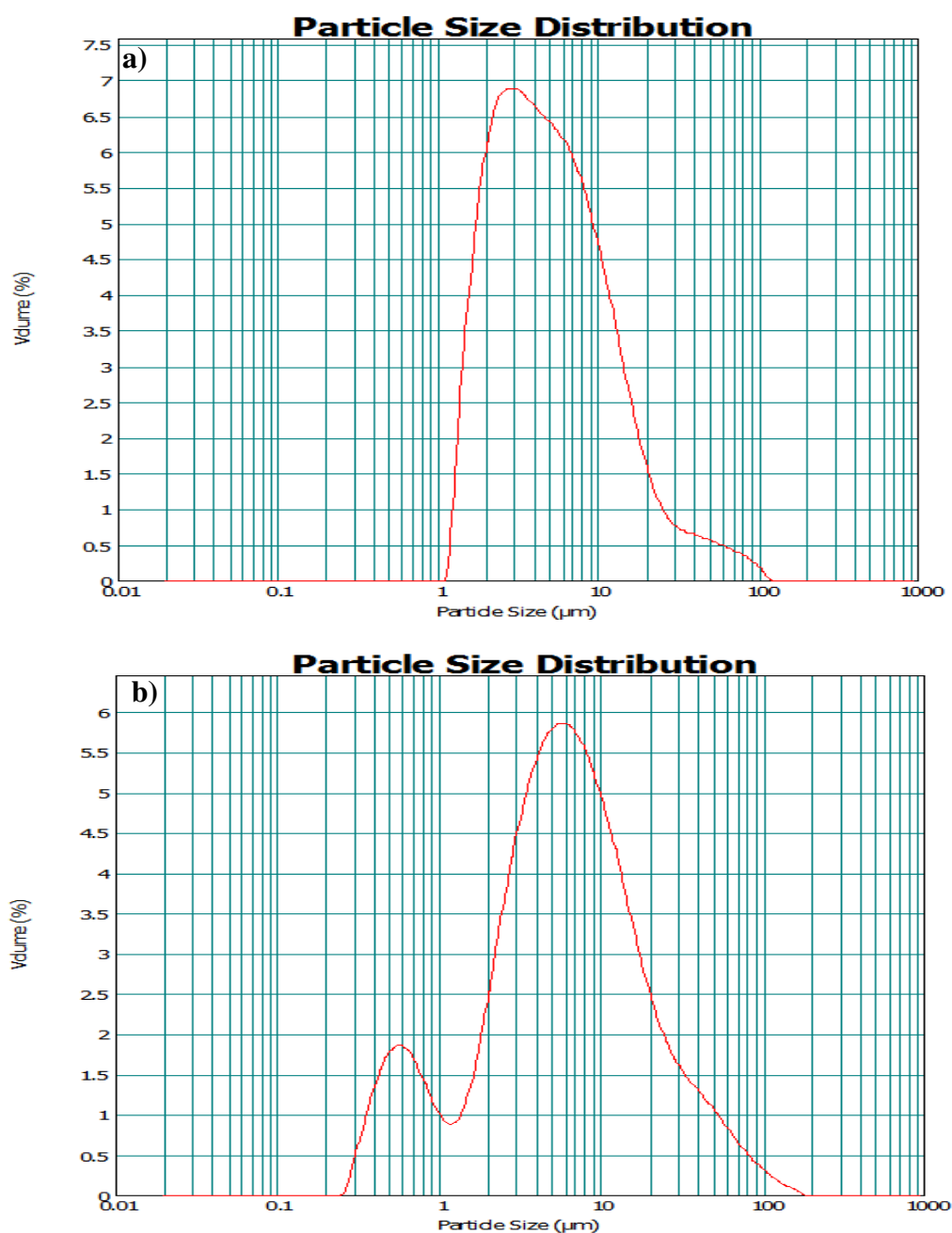


Fig.1 : Distribution de la taille des grains des chamottes BCTZ obtenues par granulométrie laser, après broyage et utilisation d'un doigt à ultra-sons pendant une minute: (a) $x=0.32$ et (b) $x= 0.5$

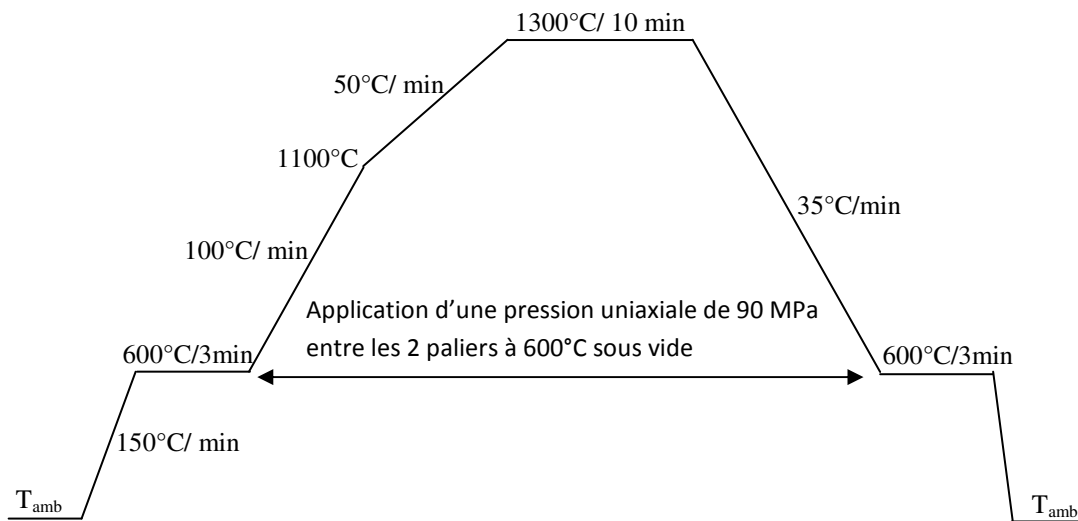


Fig.2 : Exemple du cycle thermique optimisé pour des pastilles de composition $x=0.32$ et 0.5 . La température est mesurée par pyrométrie optique à partir de 600°C

Une fois le frittage est achevé, les céramiques obtenues sont de forme cylindrique ($\Phi = 10$ mm et $e = 2-2.4$ mm) et de couleur noir suite à leur contamination par le graphite formant l'enceinte et à la création de défauts liés à la présence des lacunes d'oxygène dans la matrice pérovskite lors du traitement thermique sous vide. Un post-traitement thermique à $900-1000^{\circ}\text{C}$ pendant 12h sous un flux O_2 permet à la fois d'éliminer toute trace de carbone piégée et de ré-oxyder le matériau (fig.3).

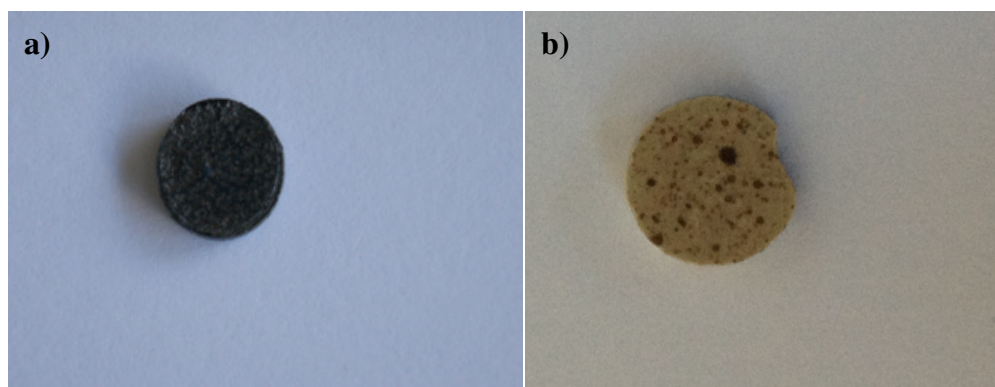


Fig.3 : Céramique BCTZ32 préparée par frittage flash à $1300^{\circ}\text{C}/90$ MPa pendant 10 min : (a) telle qu'obtenue juste à la fin du cycle de frittage, (b) après ré-oxydation à 1000°C pendant 12 h sous une atmosphère d'oxygène

Les compacités des échantillons BCTZ sont déterminées en calculant le rapport entre les densités théorique et expérimentale après le frittage flash. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 1, en fonction de la composition et des paramètres du cycle thermique. On remarque que, pour une pression uniaxiale et une température du palier suffisamment élevées, la technique SPS permet une bonne densification des céramiques sans utilisation d'ajouts facilitant le frittage. En effet, des compacités supérieures à 96% sont atteintes pour les deux compositions BCTZ32 et BCTZ50, quand la pression et la température de frittage atteignent des valeurs de l'ordre de 90-110 MPa et 1300°C respectivement. Le mécanisme de consolidation est réalisé donc à une température plus faible par rapport au frittage conventionnel (1400-1450°C) et surtout en un temps très court (quelques minutes au lieu de 4h), ce qui évite une croissance exagérée de la taille des grains [3-5].

Il est généralement admis que l'application d'une pression uniaxiale durant l'étape du frittage entraîne une suppression des porosités et favorise la diffusion aux joints des grains. Plus explicitement, elle permet d'augmenter la densité à cru au début du cycle thermique et par conséquent de réduire l'extension spatiale du transfert de la matière. L'application de la pression peut permettre également d'éliminer les agglomérats et favorise le réarrangement des particules pendant l'étape initiale de frittage. Pour les deux compositions étudiées, on note que, pour une température et un temps de frittage de l'ordre de 1300°C et 10 min respectivement, une augmentation de la pression appliquée de 90 à 110MPa ne conduit pas à une amélioration de la densification.

Pour une pression de 90 MPa, le frittage à une température de 1200°C ne permet pas de densifier les céramiques BCTZ50, la compacité reste relativement faible (81%). La même observation peut être faite lorsque la température de frittage est de 1300°C mais la pression abaissée à 60 MPa. Ceci est attribué probablement à la difficulté de supprimer entièrement les porosités ouvertes dans ces deux conditions.

Composition	Paramètres de frittage	Compacité (%)
BCTZ32	$P = 90 \text{ MPa}$ avec palier à $1300^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	97
	$P = 110 \text{ MPa}$ avec palier à $1300^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	96
BCTZ50	$P = 60 \text{ MPa}$ avec palier à $1300^\circ\text{C}/5 \text{ min}$	86
	$P = 90 \text{ MPa}$ avec palier à $1200^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	81
	$P = 90 \text{ MPa}$ avec palier à $1300^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	98
	$P = 110 \text{ MPa}$ avec palier à $1300^\circ\text{C}/10 \text{ min}$	97

Tab.1 : Evolution de la compacité des céramiques BCTZ mises en forme par frittage SPS

IV.C. Effet du frittage flash sur la microstructure des céramiques BCTZ

Dans cette étude, on a suivi l'évolution de la microstructure des céramiques BCTZ ($x=0.32$ et 0.5) frittées par la méthode SPS en faisant varier principalement la pression appliquée, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. La figure 4 illustre les micrographies réalisées sur des fractures des céramiques BCTZ50 à l'aide du microscope électronique à balayage JEOL 6360 A. Il est clair que le frittage flash n'entraîne pas une croissance de la taille des grains quelles que soient les conditions choisies, principalement en raison de la courte durée du processus thermique. La densité des échantillons préparés augmente avec la pression pour une température de frittage fixe (1300°C) et passe de $d_{exp} = 4.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 60 MPa à $5.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 90 MPa . Au delà de cette valeur, la densité varie peu avec la pression. Une microstructure complexe et très hétérogène est observée avec différentes zones. Certaines sont bien densifiées avec une faible porosité intra-granulaire, d'autres poreuses et constituées de petits grains de taille ($< 2\mu\text{m}$) et de morphologies très variées. Une pression de 60MPa n'est pas suffisante pour résorber les agglomérats présents dans la poudre initiale et responsables du frittage différentiel observé (Fig. 4a). Lorsque la pression augmente de 90 à 110 MPa , le faciès de rupture de la céramique révèle une microstructure plus homogène et une fracture majoritairement intragranulaire.

Pour BCTZ32, on note une bonne densification des céramiques et une microstructure relativement homogène à partir d'une pression appliquée de 90MPa (Fig.5). La distribution de taille de grains est plus monodisperse que pour BCTZ50, la taille moyenne des grains ($<2\mu\text{m}$) reste bien inférieure à celle obtenue lors d'un frittage conventionnel ($>> 10\mu\text{m}$).

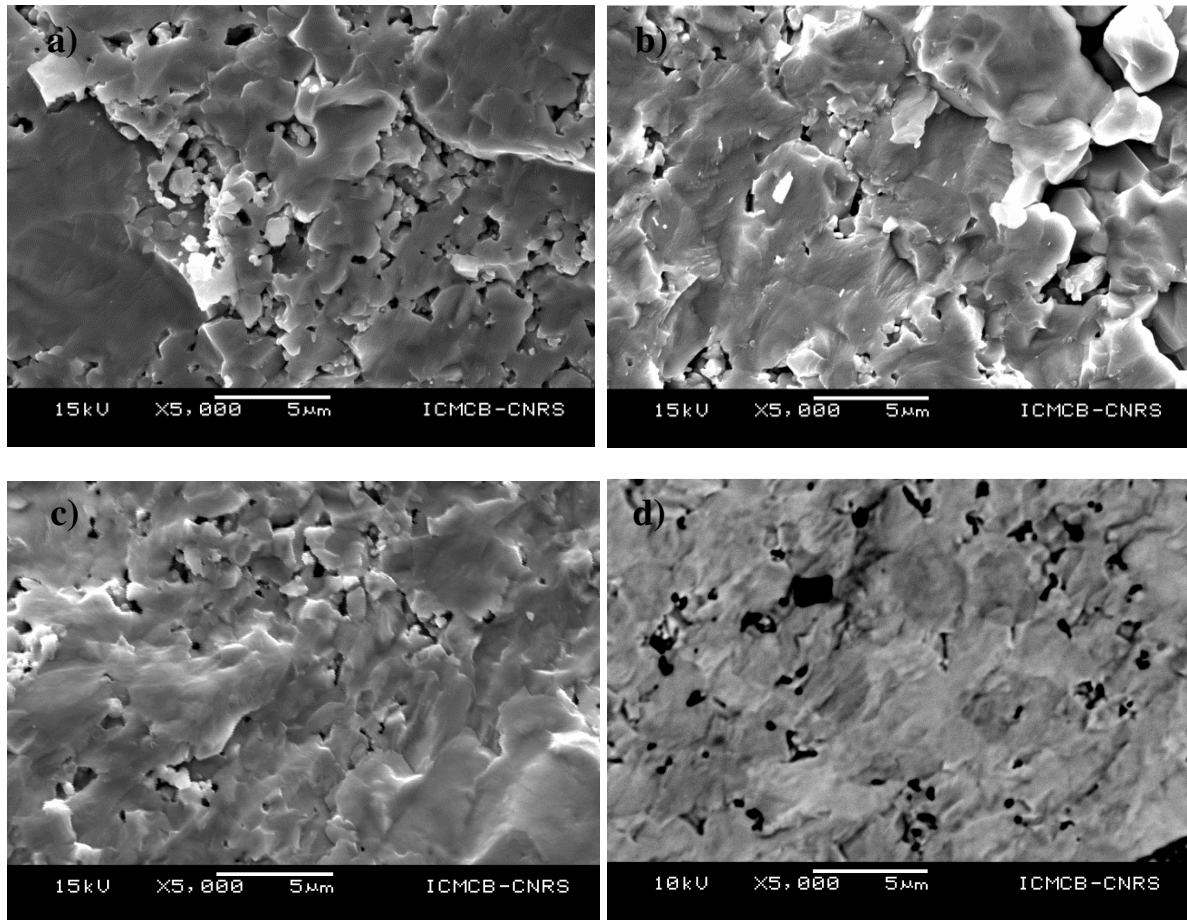


Fig.4 : Images MEB des fractures de céramiques BCTZ50 frittées par SPS : (a)1300°C/60 MPa/5min, (b) 1300°C/90 MPa/10 min, (c) 1300°C/90 MPa/10 min (trempe) et (d) 1300°C/110 MPa/10 min

Cependant, on remarque la présence de zones poreuses qui subsiste quelle que soit la valeur de la pression appliquée.

Il semble que dans les conditions de frittage 1300°C/90MPa/10min, la microstructure de la céramique BCTZ32 devienne plus anisotrope (Fig.5a et 5b). Toutefois, les grains ne sont pas orientés perpendiculairement par rapport à la direction de la pression appliquée. De plus, une augmentation de la pression appliquée (110MPa) ne permet pas d'exalter cet effet. L'évolution de la densité avec la pression est identique à celle trouvée pour le cas précédent. A titre indicatif, d_{exp} atteint une valeur de 5.8 g.cm^{-3} moyennant sur l'ensemble des échantillons frittés à 1300°C/90 MPa/10 min. Il est également intéressant de noter que la porosité résiduelle diminue quand l'échantillon subit, depuis le palier à 1300°C, un refroidissement brusque. Cette « trempe » ne provoque pas de contraintes supplémentaires conduisant à des fissures dans le matériau et il est difficile de statuer sur son influence quant à l'orientation des grains.

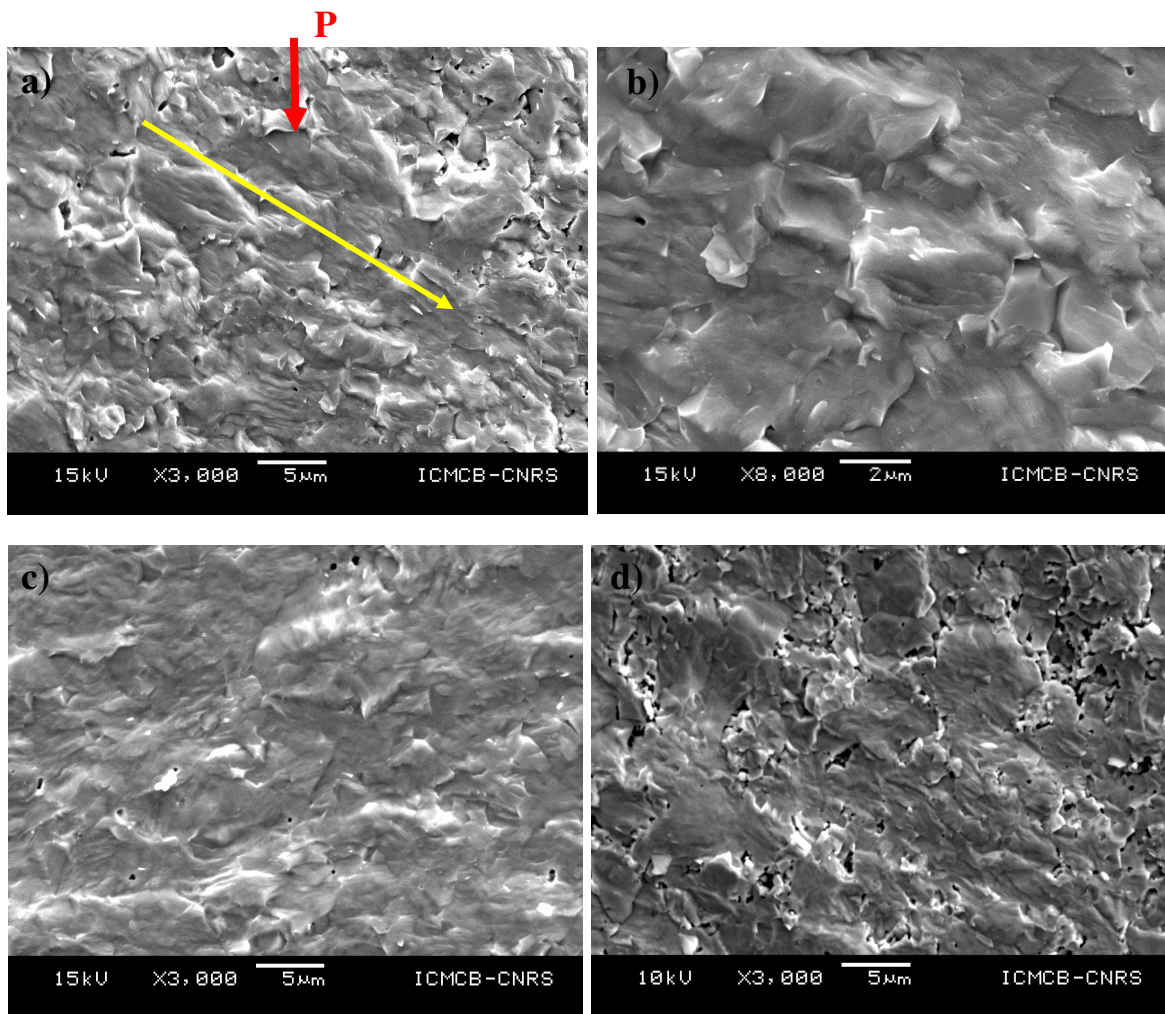


Fig.5: Images MEB obtenues sur des fractures de céramiques BCTZ32 frittées par SPS : (a et b) 1300°C/90 MPa/10 min, (c) 1300°C/90 MPa/10 min (trempe) et (d) 1300°C/110 MPa/10 min.

Par comparaison au frittage conventionnel, la technique SPS permet donc de densifier les matériaux BCTZ avec un faible budget thermique (frittage flash effectué à 1300°C pendant 5 ou 10 minutes). De plus, la morphologie et la taille des grains changent radicalement d'un procédé à l'autre : alors que les grains grossissent et atteignent une taille de quelques dizaines de μm par la méthode conventionnelle tout en gardant une distribution aléatoire et inhomogène, le SPS limite cette croissance granulaire et semble dans le cas du BCTZ32, générer une anisotropie ou encore un réarrangement des grains suivant des directions privilégiées pour certaines conditions de pression et de température (cas du frittage à 1300°C sous une pression de 90 et 110 MPa). Ces changements microstructuraux vont se répercuter à l'échelle macroscopique sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques BCTZ préparées par frittage flash.

Afin de mieux comprendre l'influence du frittage SPS du point de vue de la déformation des grains, des images en microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées sur des couches amincies (lamelles) d'une céramique BCTZ32 (1300°C /90MPa/10 min), en coupe transverse par rapport à la direction de la pression appliquée, à l'aide d'un microscope JEOL-JEM-2200FS opérant à une tension accélératrice de 200 kV(Fig.6). Cet appareil offre une résolution pouvant atteindre 1.7 nm mais exige un échantillon suffisamment fin (quelques centaines de nm d'épaisseur).

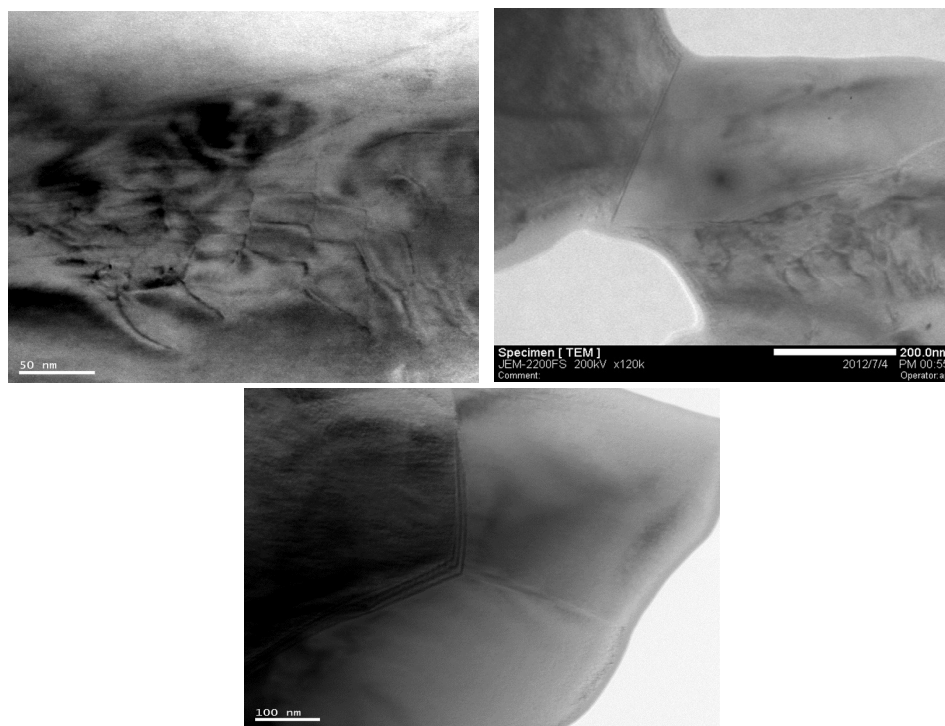


Fig.6 : Images en microscopie électronique à transmission sur une lame mince BCTZ32 (1300°C/90 MPa/10 min) taillée en coupe transverse par rapport à la direction de la pression appliquée

Les images MET mettent en évidence l'existence des dislocations isolées sur certains grains, lesquelles s'étendent sur un rayon de 300 à 400 nm près de joints de grains (Fig.6). La mise en évidence de ces dislocations montre que sous l'effet de la pression et de la température, en surface des grains, le mécanisme de frittage pourrait impliquer un mécanisme thermomécanique avec plasticité. Il est à noter que cette activité n'est pas systématiquement observée dans tous les grains. Cette différence de comportement peut néanmoins être liée à l'orientation des cristallites par rapport à la direction de la contrainte. Des études plus approfondies, par microscopie électronique à transmission et des essais mécaniques en compression en fonction de la température, sont nécessaires pour comprendre l'origine de ces dislocations et le lien à établir avec une éventuelle texture microstructurale.

IV.D. Effet du frittage flash sur la structure cristallographique des céramiques BCTZ

Une analyse radiocristallographique est réalisée avec un diffractomètre utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) sur les poudres obtenues après broyage au mortier des céramiques BCTZ massives mises en forme par frittage conventionnel et flash (fig.7). Cette étude est menée afin d'examiner l'impact du SPS sur la structure de ces matériaux.

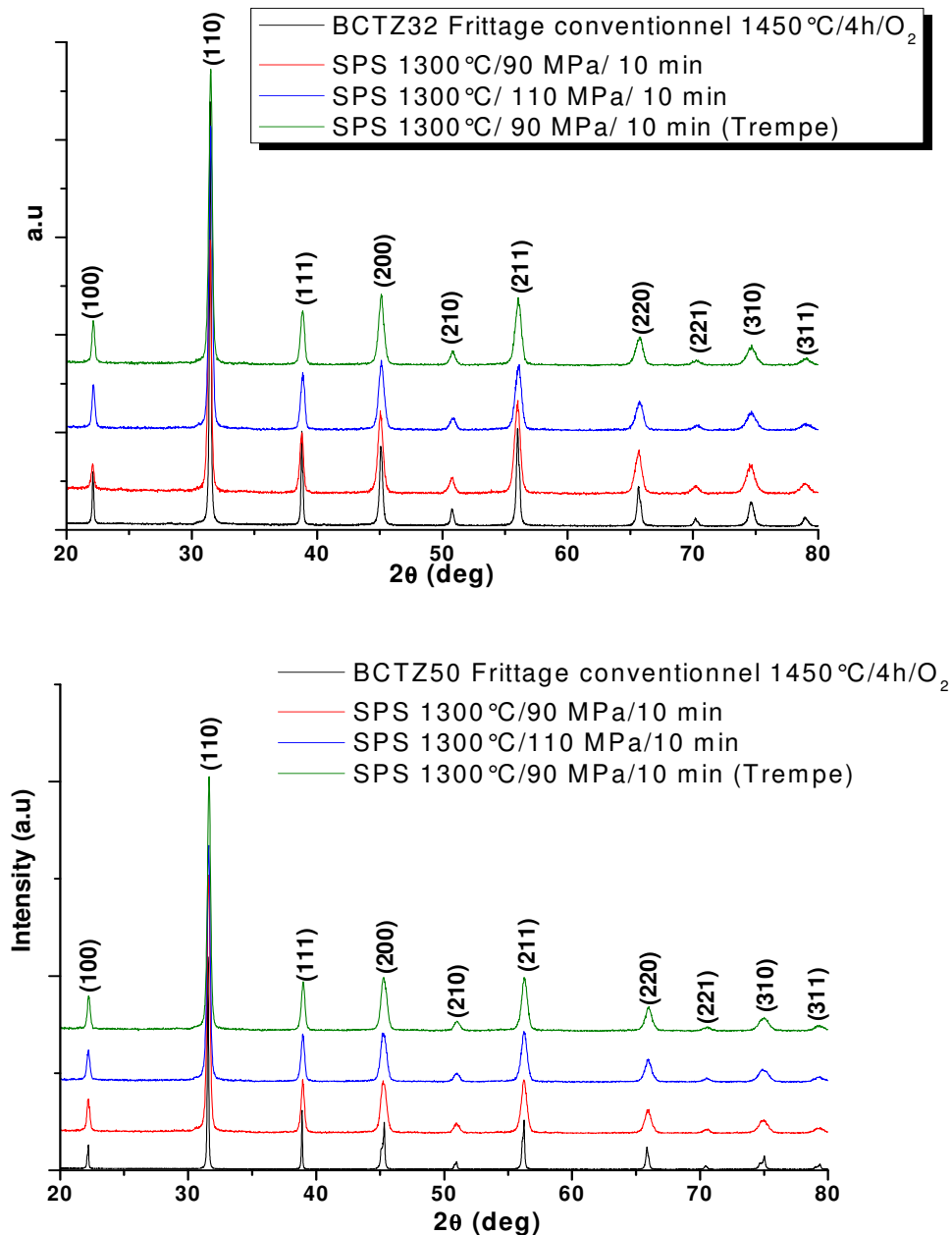


Fig.7 : Diffractogrammes sur poudre des échantillons BCTZ32 et BCTZ50 frittés par la méthode conventionnelle et flash.

Les diagrammes des RX des poudres BCTZ32 et BCTZ50 étudiées présentent la même allure et tous les pics observés correspondent aux réflexions de la phase pérovskite. Si on se réfère au seuil de détection suffisamment bas de l'appareil, on peut conclure qu'aucune phase secondaire n'a été introduite suite au frittage flash. Cependant, cette technique affecte les pérovskites complexes BCTZ à plusieurs échelles structurales. En effet, un élargissement et un décalage des pics de diffraction en fonction de la composition et des paramètres de cycle thermique (surtout la pression exercée), sont observés par comparaison aux diffractogrammes X sur poudre obtenus pour des échantillons préparés par frittage conventionnel (fig.8).

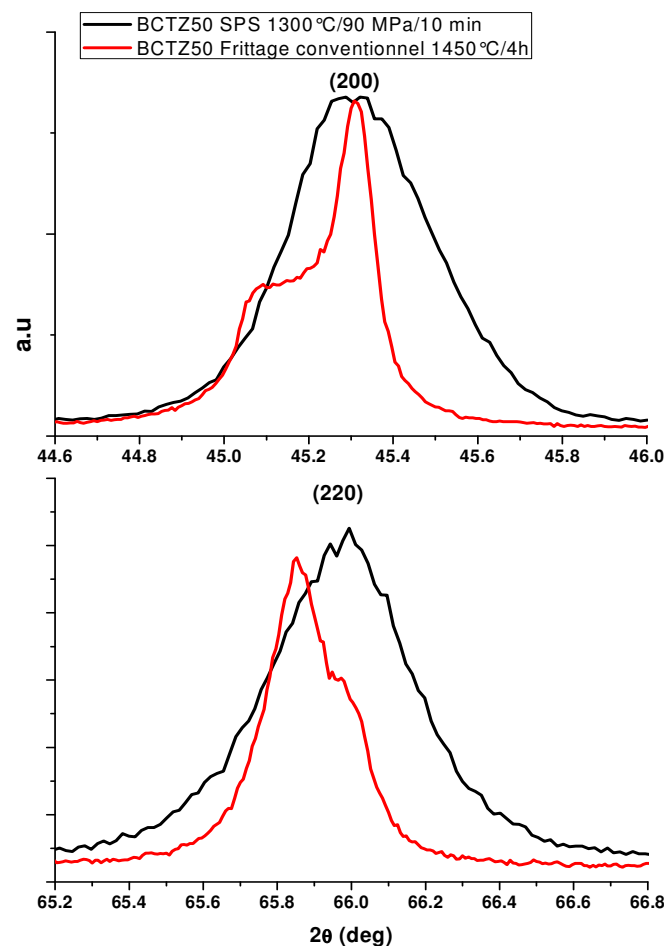


Fig.8 : Comparaison des profils de raies (200) et (220) : — poudre de céramique BCTZ50 frittée à 1450°C/4h/O₂ et — poudre de céramique BCTZ50 frittée par SPS à 1300°C/90 MPa/ 10 min

La largeur à mi-hauteur de la raie (200) croit significativement pour les deux compositions étudiées, quand on passe du frittage conventionnel ou frittage flash et atteint un maximum

pour une pression uniaxiale de 110 MPa (Tab.2). Cet élargissement témoigne des contraintes internes importantes présentes dans les céramiques à grains fins obtenues par SPS.

	<i>Fritt. Conv. 1450°C/4h/O₂</i>	<i>SPS 1300°C/90 MPa/ 10 min</i>	<i>SPS 1300°C/110 MPa/ 10 min</i>	<i>SPS 1300°C/90 MPa/ 10 min (Trempe)</i>
<i>BCTZ32</i>	0.27	0.44	0.482	0.46
<i>Largeur à mi- hauteur de la raie (200) (deg)</i>	0.225	0.5	0.52	0.51
<i>BCTZ50</i>				

Tab.2 : Evolution de la largeur à mi-hauteur pour la raie (200) pour BCTZ32 et BCTZ50 préparées par frittage classique et flash

Pour le cas de BCTZ50, on remarque un décalage des pics de diffraction vers les hauts angles quelles que soient les conditions employées durant le frittage flash. Ce comportement est également conservé pour les poudres de céramiques BCTZ32 frittées à 110 MPa et 90 MPa (trempe) alors qu'il est beaucoup moins net pour la même composition frittée à 90 MPa et soumise à un refroidissement plus lent. Ce décalage correspond à une contraction de la maille élémentaire accompagnant la diminution de la taille des grains laquelle traduit un accroissement des contraintes internes lorsque le matériau transite de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique [6,7]. Des tendances similaires ont été observées et rapportées dans la littérature pour des échantillons polycristallins de BaTiO₃ et PZT dopé niobium [8,9]. Le champ des contraintes internes peut être évalué, par exemple dans le cas de BCTZ50, en déterminant le rapport *c/a* ('crystal tetragonality'), si on considère que le matériau possède une phase de symétrie moyenne quadratique à température ambiante (à proximité de la transition O-T). Ce rapport décrivant la déformation spontanée de la maille cristalline devrait fortement décroître dans la céramique BCTZ à grains fins provoquant ainsi une réduction de la polarisation spontanée (contribution intrinsèque). Cependant, il est difficile à partir des diffractogrammes X obtenus d'estimer quantitativement le rapport *c/a*. D'après le profil de la raie (200) obtenu pour une poudre BCTZ 50 (frittage flash à 1300°C/90 MPa/ 10 min)(fig.8), on peut constater que le pic est symétrique et assez large montrant que la distorsion selon

l'axe polaire c est fortement réduite et que le matériau s'approche d'une symétrie pseudo-cubique [10].

IV.E. Effet du frittage flash sur les propriétés diélectriques des céramiques BCTZ

La figure 9 illustre la dépendance en température des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative des céramiques BCTZ32 et BCTZ50 préparées par frittage conventionnel et flash. La fréquence de mesure est fixée à 10 kHz. Trois singularités importantes sont observées lorsqu'on passe de la technique classique à la technique SPS à savoir la chute de la valeur du maximum de la constante diélectrique à la température de Curie, le décalage de T_c vers les hautes températures et la disparition de la transition ferroélectrique O-T pour $x=0.5$, la transition R-O à basse température étant non détectable sur les courbes de permittivité pour les échantillons préparés par frittage conventionnel et flash .

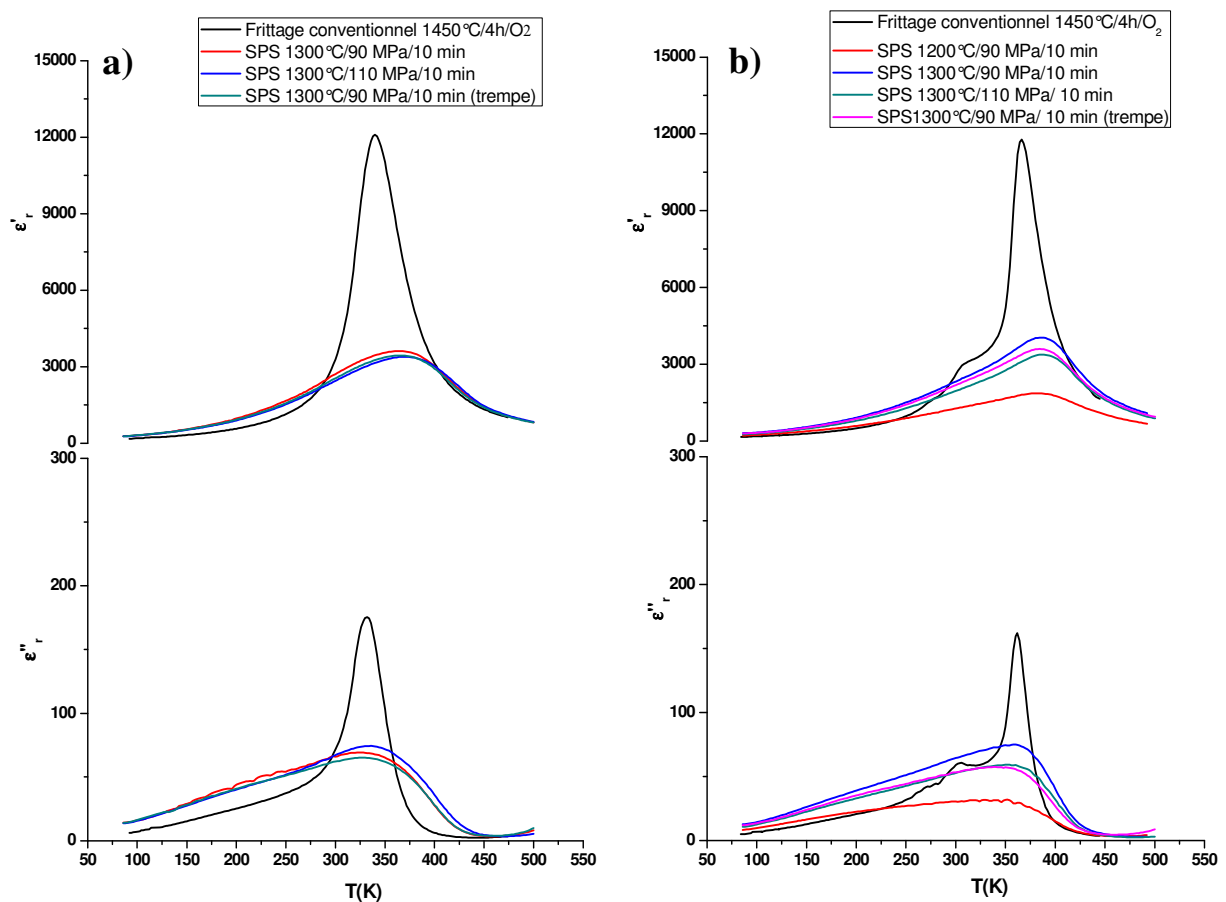


Fig.9 : Variation thermique de ϵ'_r et ϵ''_r pour : (a) BCTZ32 et (b) BCTZ50 préparées par frittage conventionnel et flash, la fréquence étant fixée à 10 kHz

Les céramiques préparées par SPS (sauf le cas de BCTZ50 fritté à 1200°C/90 MPa/10 min) possèdent, dans les phases basse et haute température, des valeurs de permittivité relative ϵ'_r

plus élevées que celles mesurées pour les échantillons obtenus par le procédé conventionnel. A la transition ferroélectrique-paraélectrique, on remarque néanmoins une chute de la valeur du maximum de ϵ'_r qui coïncide avec une diminution de la taille des grains pour les céramiques frittées par SPS. De plus, les pertes diélectriques augmentent légèrement sur tout le domaine de température exploré, probablement à cause de l'accroissement du nombre de joints de grains mais restent en dessous de 5.5% et 5% pour les compositions BCTZ32 et BCTZ50 respectivement (frittage flash à 1300°C/ 90 et 110 MPa). La baisse de la valeur ϵ'_{max} accompagnée du décalage de T_c vers les hautes températures peut être due à une répartition différente des cations en site A et/ou B lorsqu'on modifie le traitement thermique d'élaboration : les matériaux BCTZ de faible taille de grains (élaborés par SPS) présenteraient des fluctuations de compositions beaucoup plus importantes que dans le cas du frittage conventionnel. Des zones riches en Ba et d'autres en Ca ou encore en Ti et Zr existeraient probablement dans ce cas dans la phase pérovskite avec des écarts par rapport à la composition nominale. La présence des contraintes internes avec la diminution de la taille des grains favoriserait l'une de ces phases par rapport à l'autre. Il faut noter que les changements de structure cristallographique précédemment mis en évidence (élargissement et décalage des pics de diffraction) en abaissant la granulométrie des matériaux BCTZ pourraient être révélateurs de ces fluctuations [11].

Le décalage de la température de transition ferroélectrique-paraélectrique vers les hautes températures pour les céramiques BCTZ préparées par frittage flash est cohérent avec les résultats déjà rapportés en littérature [12, 13]. Cependant, d'autres travaux montrent que T_c est plutôt décalé vers les basses températures suite à l'apparition des contraintes internes importantes dans les céramiques à grains fins [14-16].

La figure 10 illustre les variations en fonction de la température et de la fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative pour les céramiques BCTZ32 et BCTZ50 frittées à 1300°C à 90 MPa durant 10 min. Il est clair pour les deux cas que la transition ferroélectrique-paraélectrique devient de plus en plus diffuse avec la diminution de la taille des grains dans ces matériaux. Particulièrement, la dispersion en fréquence est beaucoup plus nette à basse température et au voisinage de la transition que pour les mêmes échantillons densifiés par frittage conventionnel ; on assiste à un décalage infime de T_c vers les températures croissantes et une diminution notable de ϵ'_{max} quand la fréquence passe de 100 Hz à 100 kHz.

Il est possible que l'augmentation du caractère diffus de la transition et la forte diminution des valeurs de permittivité à T_c masquent la transition O-T pour la composition BCTZ50. Des mesures pyroélectriques plus sensibles peuvent permettre de trancher.

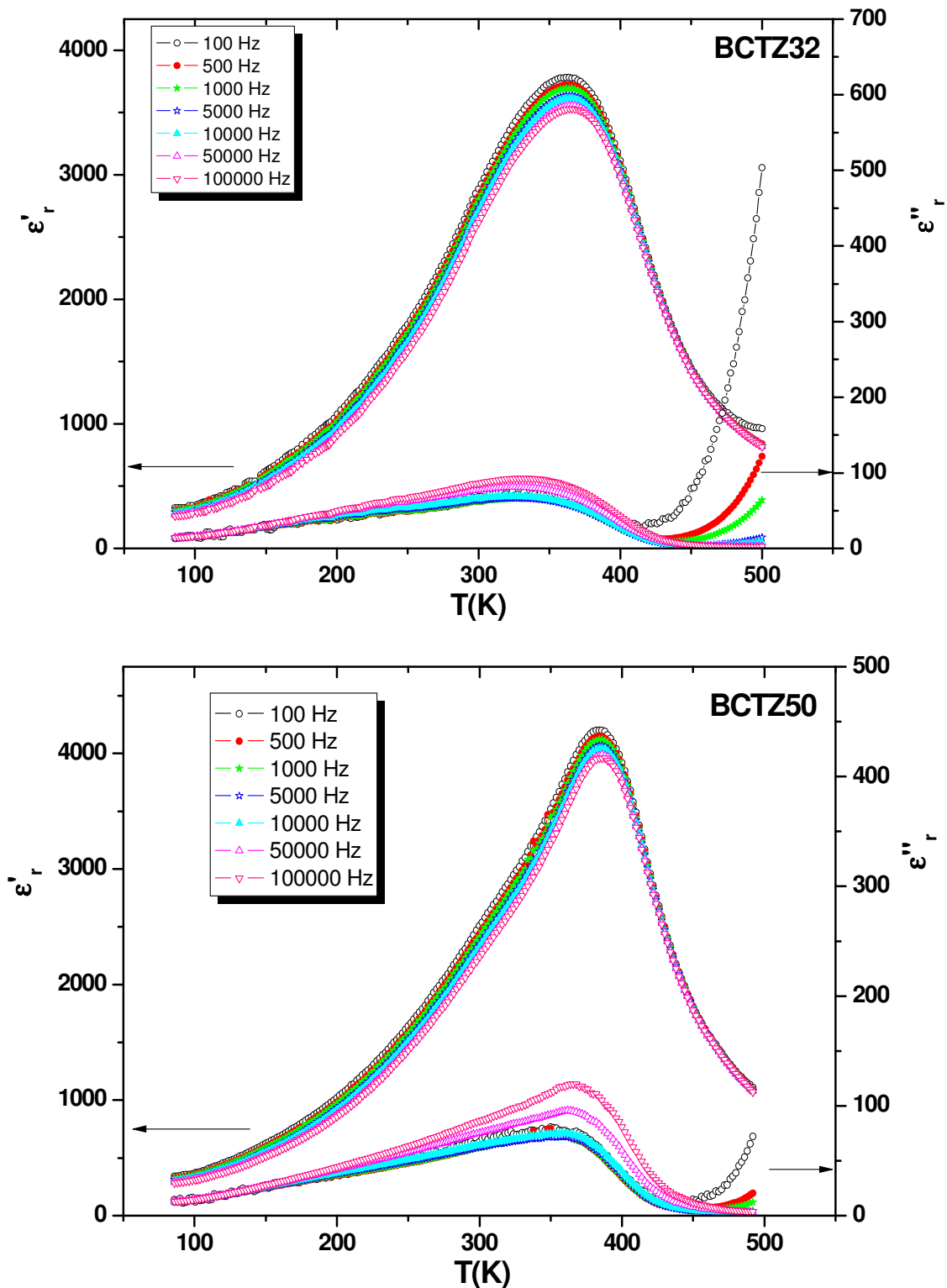


Fig.10 : Dépendance en température et en fréquence de ϵ' , et ϵ'' , pour BCTZ32 et BCTZ50 préparées par frittage flash à 1300°C/90 MPa/10 min

IV.F. Evolution des propriétés pyroélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques dans les céramiques BCTZ mises en forme par SPS

Les réponses pyroélectriques ont été mesurées pour BCTZ32 et BCTZ50 frittées par SPS à 1300°C à une pression de 90 MPa pendant 10 min. les échantillons sont polarisés selon le même protocole décrit précédemment (chap.II, paragraphe II.B.5.a) sous un champ de l'ordre de 14 à 15 kV.cm⁻¹, beaucoup plus grand que celui appliqué pour les céramiques frittées par le procédé conventionnel.

L'évolution du courant pyroélectrique et de la polarisation spontanée pour BCTZ50 est présentée dans la figure 11. On remarque l'existence de trois anomalies sur la courbe du courant correspondant aux transitions R-O, O-T et T-C mais leurs amplitudes sont très faibles. A la transition ferroélectrique-paraélectrique, on assiste à une chute progressive du courant. La flexibilité de la polarisation sous les contraintes thermiques s'avère beaucoup plus importante et sa variation est plus rapide que pour la même composition préparée par frittage conventionnel avec et sans excès de TiO₂. Ces caractéristiques confirment un accroissement considérable du caractère diffus de la transition. Le SPS accentue donc le désordre structural et/ ou chimique des céramiques BCTZ à grains fins.

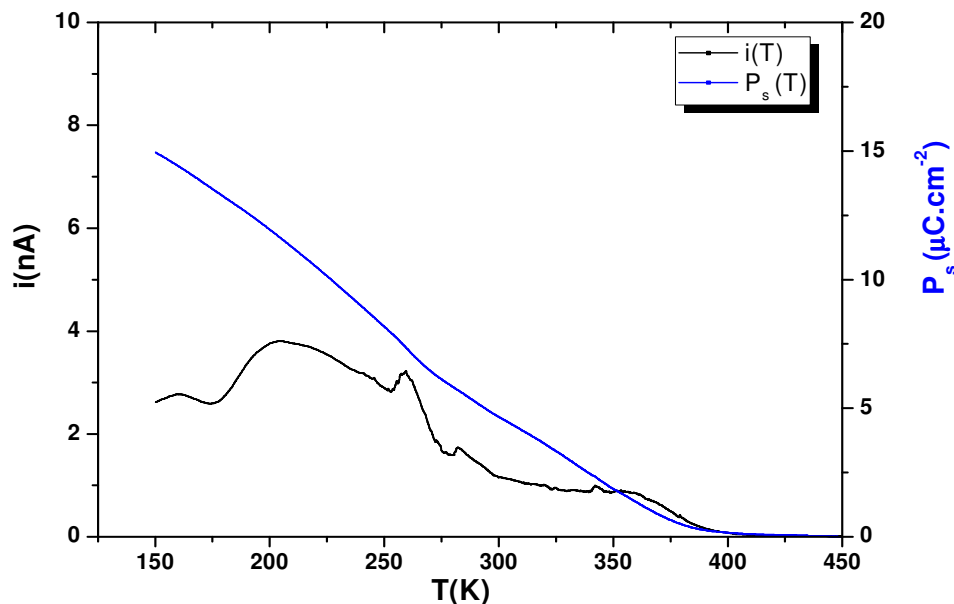


Fig.11 : Evolution en fonction de la température du courant pyroélectrique et de la polarisation spontanée pour une céramique BCTZ50 frittée par SPS à 1300°C/90 MPa/10 min

Ce comportement est certainement lié à la réduction de la taille des grains dans les céramiques BCTZ préparées par SPS avec l'apparition de fortes contraintes internes [13,17]. Ceci confirme donc les résultats diélectriques présentés ci-dessus.

La polarisation spontanée atteint des valeurs de 11.75 et $\approx 15 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour BCTZ32 et BCTZ50 respectivement. Pour des températures supérieures à T_c , ces deux compositions retiennent de faibles valeurs de polarisation attribuées à l'existence des régions polaires de symétrie quadratique ou rhomboédrique dans une matrice cubique (fig.12). Ce comportement est plus marqué pour le cas de BCTZ32.

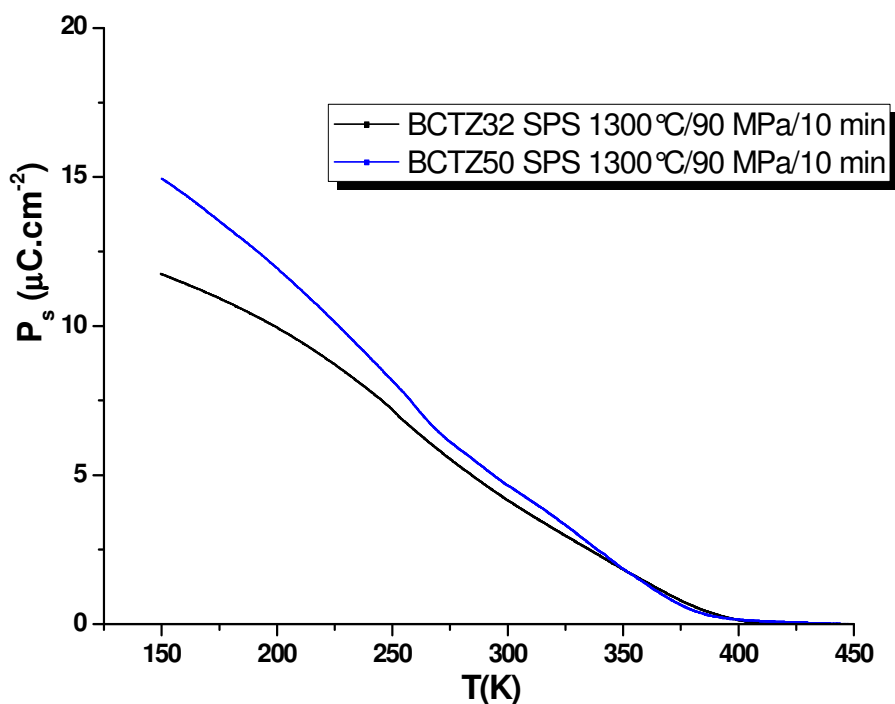


Fig.12 : Variation thermique de la polarisation spontanée pour BCTZ32 et BCTZ50 préparées par SPS

La figure 13 présente les cycles d'hystérésis $P = f(E)$ obtenus pour les deux compositions à température ambiante (298 K). La polarisation rémanente est de 1.7 et 2.8 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour BCTZ32 et BCTZ50 respectivement alors que le champ coercitif croît significativement par comparaison aux échantillons standards (frittage conventionnel) et atteint des valeurs de l'ordre de 3.1 et 4 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette tendance des propriétés ferroélectriques (\uparrow de E_c et \downarrow de P_r) a été observée également dans les céramiques PZT et PZT dopé au niobium avec la réduction de la taille des grains [9].

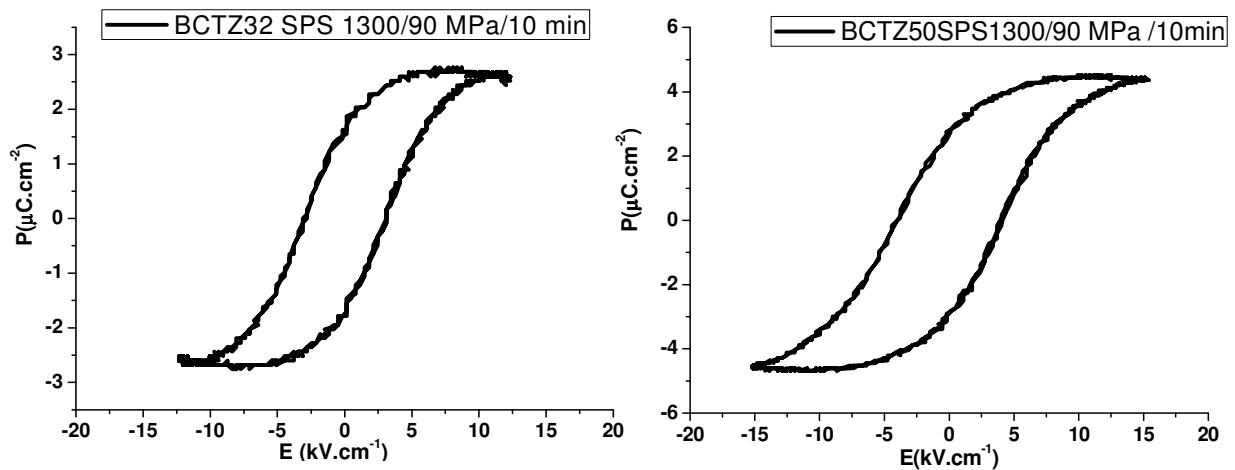


Fig.13 : Cycles d'hystérésis $P=f(E)$ obtenus à température ambiante pour les céramiques BCTZ32 et BCTZ50 préparées par SPS.

Deux approches peuvent être proposées pour expliquer la diminution de la polarisation de saturation et rémanente par rapport au cas des matériaux BCTZ préparés par frittage conventionnel :

- La théorie de cycle d'hystérésis P-E basée sur le modèle d'Avrami et proposée par Orihara peut être utilisée pour expliquer la dépendance de la réponse ferroélectrique avec la taille des grains dans les céramiques BCTZ. Dans le cas général, la proportion des grains contribuant/participant à la réorientation de la polarisation dans les matériaux ferroélectriques est évaluée par l'expression suivante [18] :

$$f = f_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{G_a d^3}{KT}\right) \right]$$

ou G_a est une constante et représente la densité d'énergie liée à l'anisotropie du grain et d est la taille du grain.

A partir de cette expression, on peut conclure qu'à température fixe ($T < T_c$), le nombre des grains participant au processus de la réorientation de la polarisation sous champ appliqué diminue en abaissant d'avantage la taille des grains du matériau, provoquant ainsi la dégradation des propriétés ferroélectriques (polarisation de saturation et polarisation rémanente).

- La stabilisation de la configuration des domaines ou des murs de domaines ferroélectriques dans les céramiques à grains fins nécessite un champ coercitif plus

élevé pour renverser la polarisation électrique. Par conséquent, cette situation induit encore une diminution systématique de la valeur de polarisation de saturation et rémanente.

Des deux mécanismes mentionnés ci-dessus, c'est le dernier qui affecte le plus les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du matériau.

Les propriétés piézoélectriques ont été étudiées à température ambiante pour une céramique BCTZ50 frittée par SPS à 1300°C/90 MPa/10 min, ayant la forme d'un disque mince ($D=9.98$ mm). L'échantillon est polarisé sous un champ de 15 kV.cm^{-1} . La figure 14 montre la dépendance en fréquence de la conductance G et de la susceptance B autour du mode radial fondamental. Le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} et le coefficient du couplage plan K_p calculés suivant les standards de IEEE correspondent à 43 pC/N et 0.12 respectivement.

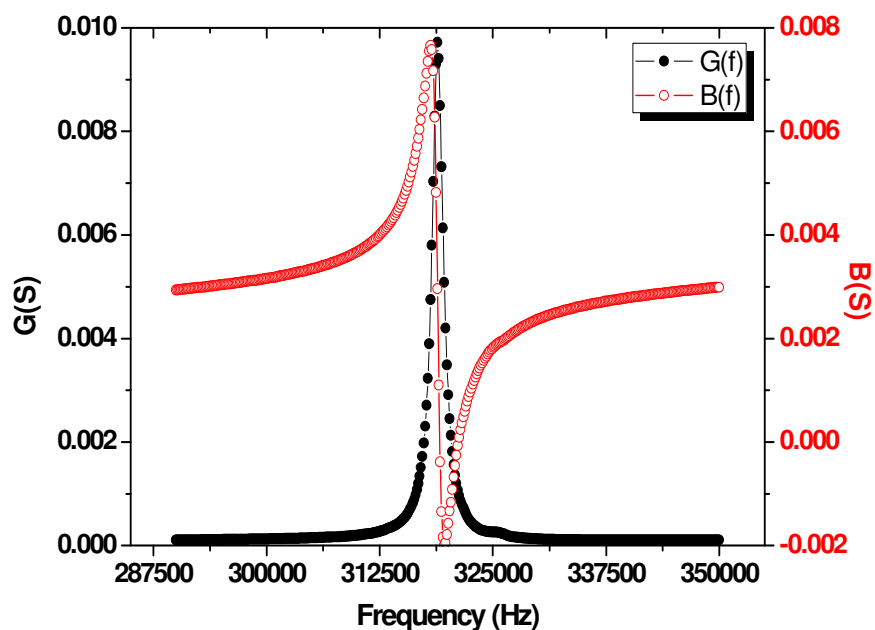


Fig.14 : Variation de la conductance G et de la susceptance B en fonction de la fréquence pour une céramique BCTZ50 frittée par SPS à 1300°C/90MPa/10 min

Ces valeurs sont en accord avec celles récemment rapportées dans la littérature pour la céramique du système pseudo-binaire $(1-x) \text{ BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3 - x \text{ Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BCTZ50/ $x=0.5$) préparée par frittage flash, après quantification des réponses électromécaniques correspondant au mode longitudinal. Dans une étude de l'évolution des propriétés piézoélectriques avec la taille des grains pour les céramiques BCTZ50 préparées selon

différentes techniques de frittage, J. Hao et al. ont montré que la réponse longitudinale du matériau à grains fins (taille 0.4 μm en moyenne) fritté par SPS est faible avec des coefficients d_{33} et K_p autour de 72 pC /N et 0.13 à température ambiante. Cette réponse s'accroît en augmentant la taille moyenne des grains et devient optimale à partir d'une taille critique de 10 μm [19].

Dans notre étude, la décroissance des propriétés piézoélectriques pour la céramique BCTZ50 frittée par SPS est probablement attribuée à un mécanisme de stabilisation de murs de domaines lesquels se retrouvent ancrés dans les défauts anisotropiques (lacunes d'oxygène présentes dans la matrice pérovskite réduite lors du frittage sous vide et partiellement re-oxydée sous le flux d' O_2). Par ailleurs, on peut supposer encore l'existence d'un fort couplage entre les murs des domaines et les joints de grains (un ancrage des parois de domaines sur les joints) 'clamping of domain wall at grain boundaries' dans ce matériau à grains fins, ce qui rend la réorientation des domaines plus difficile [9]. Ce phénomène affecte la contribution extrinsèque aux propriétés électriques à deux niveaux :

- La polarisation rémanente s'affaiblit de façon drastique suite à une réduction du volume des domaines orientés selon la direction du champ (durant et après l'application de la contrainte électrique).
- La mobilité des murs de domaines décroît considérablement, ce qui provoque une dégradation des propriétés piézoélectriques.

IV.G. Conclusions

L'utilisation du SPS pour le frittage de deux compositions appartenant à la solution solide $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$, BCTZ50 et BCTZ32, a permis d'obtenir des céramiques de densités élevées (> 96%) à des températures et des temps de frittage significativement plus faibles que par frittage conventionnel, et en conservant des grains de taille inférieure à 2 μm . Cette étude sur le frittage flash doit être complétée et approfondie en particulier pour optimiser les microstructures en terme d'homogénéité. Pour ce faire, il sera également indispensable de travailler sur la qualité des crus du point de vue de la distribution granulométrique et de l'agglomération des poudres. Par ailleurs, cette étude préliminaire a déjà permis de mettre en évidence des relations entre la structure, la microstructure et les propriétés macroscopiques. Les microstructures peuvent être ajustées en contrôlant les cinétiques de frittage, et dans le cas du BCTZ32 la possibilité d'une microstructure anisotrope

semble envisageable en jouant sur la pression appliquée durant le frittage. Une étude beaucoup plus complète est nécessaire pour exploiter et confirmer cette perspective. Nous avons montré que les propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques, très différentes de celles obtenues dans le cas du frittage conventionnel, résultent d'un effet de taille de grains (augmentation de la contribution des joints de grains, gradient de composition). Des pertes diélectriques relativement faibles sont cependant obtenues, la réoxydation subséquente au frittage SPS (faible pression partielle d'oxygène) permet de conserver les propriétés isolantes. Enfin il est remarquable de noter que pour ce système, la taille critique des grains (~1 à 2 μm en moyenne) vis à vis des propriétés est nettement supérieure à celle reportée dans le cas de BaTiO₃ (500 nm). Il semble que la flexibilité cristallographique et chimique du système BCTZ associée à l'utilisation du SPS, technique de choix pour une ingénierie des cinétiques de frittages et des contraintes, ouvre des perspectives prometteuses du point de vue de l'ajustement des propriétés.

Références

- [1] S. W. Wang, L. D. Chen and T. Hirai, High-Performance Ceramics 2001, Proceedings 2002, 242–244, 479
- [2] R. M. GERMAN, Sintering Theory and Practice, Wiley, New York, p. 482 (1996)
- [3] T. Takeuchi, E. Bétourné, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Kobayashi, A. Coats, F. Morrison, D. C. Sinclair and A. R. West, J. Mater. Sci. 34, 917 (1999)
- [4] T. Takeuchi, M. Tabuchi and H. Kageyama, J. Am. Ceram. Soc. 82, 939 (1999)
- [5] J.-F. Li, K. Wang, B.-P. Zhang and L.-M. Zhang, J. Am. Ceram. Soc. 89, 706 (2006)
- [6] N. Kim, “Grain Size Effect on the Dielectric and Piezoelectric Properties in Compositions Which are Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead Zirconate-Titanate Based Ceramics”; Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, PA, (1994)
- [7] C. A. Randall, N. Kim, W. Cao, and T. R. Shrout, U.S.–Jpn. Semin. Dielectr. Piezoelectr. Ceram., 7th, 145–48 (1995)
- [8] G. Arlt, Ferroelectrics, 104, 217–27 (1990)
- [9] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao and T. R. Shrout, J. Am. Ceram. Soc. 81, 677 (1998)
- [10] D. Hennings, Int. J. High Technology Ceramics 3, 91, (1987)
- [11] M. Demartin, “Influence de l’Elaboration et de la Microstructure sur le Déplacement des Parois de Domaine et les Propriétés Electro-Mécaniques de Céramiques de $Pb(Zr,Ti)O_3$ et $BaTiO_3$ ”; Ph.D. Thesis N°1593, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1996)
- [12] X. G. Tang and H. L. W. Chan, J. Appl. Phys. 97, 034109 (2005)
- [13] Q. Tan and D. Viehland, Ferroelectrics 193, 157 (1997)
- [14] W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, J. Am. Ceram. Soc. 49, 33 (1966)
- [15] M. H. Frey and D. A. Payne, Phys. Rev. B 54, 3158 (1996)
- [16] H. T. Martirenat and J. C. Burfoot, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 3182 (1974).
- [17] H. Yu, H. X. Liu, H. Hao, L. L. Guo, C. J. Jin, Z. Y. Yu and M. H. Cao, Appl. Phys. Lett. 91, 222911 (2007)
- [18] H. Orihara, S. Hashimoto and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn., 63, 1031 (1994)
- [19] J. Hao, W. Bai, W. Li and J. Zhai, J. Am. Ceram. Soc. 95, 1998 (2012)

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail de thèse a été axé sur la caractérisation physico-chimique des céramiques de composition $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ élaborées par frittage conventionnel et flash en se basant sur des études bibliographiques approfondies en relation étroite avec ce nouveau système pseudo-binaire à forte réponse électromécanique .

Dans la première partie, la re-investigation du diagramme de phase (température-composition) par diffraction des RX à haute résolution (synchrotron) nous a permis de mettre en évidence une région critique ‘de condensation de phases’ située à $0.12 < \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}) < 0.136$ vers laquelle converge une phase ferroélectrique de symétrie orthorhombique $Amm2$ avec deux autres phases de symétrie quadratique $P4mm$ et rhomboédrique $R3m$. Cette trouvaille a contredit de manière déterminante le modèle thermodynamique de la zone morphotropique utilisé par Liu et Ren pour expliquer l’origine des propriétés piézoélectriques colossales dans le système $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$.

L’étude vibrationnelle par spectroscopie Raman a montré un décalage et un élargissement de certaines raies de spectre très dépendants de la substitution en site A et/ou B de la structure pérovskite (désordre chimique) et par suite des contraintes créées à l’échelle locale. Ces caractéristiques engendrent un comportement diffus de la transition de phase caractérisé par un élargissement du pic de la constante diélectrique, une dispersion en fréquence dans la région de transition et une déviation de la loi Curie-Weiss. Les mesures non-linéaires basées sur le modèle de Landau ont d’avantage confirmé ce caractère ferroélectrique “non classique” des matériaux étudiés.

Les réponses électromécaniques géantes ont été attribuées principalement à la dégénérescence du profil de l’énergie libre au voisinage des températures de transition de phase et de la ‘région de convergence de phases’, ce qui revient à dire autrement que de telles réponses sont corrélées aux instabilités structurales imposées par l’architecture même du diagramme pour les compositions $x \geq x_{\text{PCR}} = 0.32$ (faible écart entre les températures de transition $T_{\text{R-O}}$, $T_{\text{O-T}}$ et $T_{\text{T-C}}$). La flexibilité de la polarisation électrique sous des contraintes thermiques et électriques, considérée comme l’une des conséquences des mécanismes décrits précédemment, est également indissociable de l’assouplissement de la maille cristalline et ces deux caractéristiques couplées peuvent engendrer également une réponse électromécanique géante via une forte activité des murs de domaines.

Ces résultats importants ouvrent d'autres voies pour la compréhension des mécanismes à l'origine des propriétés électromécaniques intéressantes dans d'autres pérovskites complexes sans plomb comme $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$, $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$, etc... : certes, l'existence d'une région morphotropique quasi-verticale dans un diagramme de phase binaire ou pseudo-binaire (température-composition) est suffisant pour améliorer les coefficients piézoélectriques suite à la rotation de la polarisation entre différents états ferroélectriques équivalents, ce qui se traduit thermodynamiquement par une dégénérescence du profil de l'énergie libre. Mais, ceci ne devrait pas exclure des mécanismes physiques qui se manifestent à l'échelle locale tels que les instabilités structurales induites au voisinage du point triple (point invariant ou différentes phases cristallines peuvent coexister) ou à proximité d'une zone de 'convergence de phases', l'hyper-flexibilité de la polarisation couplée à un assouplissement de la maille cristalline ((c_{ij}^E, c_{ij}^D) faibles et (s_{ij}^E, s_{ij}^D) très grands) ou encore d'autres qui se manifestent à grande échelle (distorsions d'octaèdres à longue portée). L'ensemble de ces mécanismes se répercutent sur l'activité des murs de domaines et par suite sur la réponse piézoélectrique résultante.

Pour la deuxième partie, on a étudié les effets du procédé SPS sur les propriétés structurales, microstructurales, diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques des céramiques BCTZ de composition $x=0.32$ et 0.5 :

- Les céramiques obtenues sont denses pour certaines conditions de pression et de température et présentent des microstructures très dépendantes de la composition (une microstructure complexe et très hétérogène avec différentes zones pour BCTZ50 et relativement homogène pour BCTZ32). De plus, Le frittage à $1300^\circ\text{C}/90\text{MPa}/10\text{min}$ semble générer une anisotropie microstructurale ou plus précisément un réarrangement des grains suivant des directions privilégiées pour BCTZ32. La taille moyenne des grains ($< 2 \mu\text{m}$) est de loin inférieure à celle des grains des céramiques BCTZ élaborées par frittage conventionnel.
- Des dislocations sont générées à proximité des joints de grains probablement sous l'effet de la pression appliquée durant le cycle de frittage
- Par comparaison aux diffractogrammes X sur poudre obtenus pour des échantillons BCTZ préparés par frittage conventionnel, l'élargissement et le décalage des pics de diffraction observés pour les échantillons SPS témoignent d'un accroissement des

contraintes et même du désordre chimique à l'échelle locale avec la diminution de la taille des grains.

- Une chute de la valeur du maximum de la constante diélectrique et un décalage de T_c vers les hautes températures accompagnent la diminution de la taille des grains. Ces deux caractéristiques sont attribuées aux fluctuations importantes de la composition pour les céramiques BCTZ à grains fins. L'augmentation du caractère diffus de la transition ferroélectrique-paraélectrique présente un argument supplémentaire pour notre raisonnement.
- La dégradation des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques est attribuée à la stabilisation de la configuration des murs de domaines.

Ces résultats préliminaires nécessitent encore des études plus approfondies afin de contrôler les cinétiques de frittage et optimiser, par conséquent, les microstructures en terme d'homogénéité et de micro-contraintes à l'échelle nanométrique. De façon générale, le frittage flash serait une technique très prometteuse pour améliorer la mise en forme des matériaux piézoélectriques sans plomb existants sous forme céramiques, polymères ou composites et ajuster leurs propriétés macroscopiques mesurables.



Annexe1

Résolution structurale par la méthode de Rietveld pour les compositions du système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ($x=0.2, 0.32, 0.4$ et 0.5)

L'ajustement global du profil et l'affinement de la structure par la méthode de Rietveld répondent à la procédure suivante :

- Indexation du spectre en se basant sur la loi de Bragg.
- Affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de la maille cristalline
- Détermination des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld consiste, en prenant en compte à la fois les intensités diffractées et le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (1)$$

où w_i est le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion avec $w_i = \frac{1}{s_i^2}$ (s_i étant la variance assignée à l'observation y_{iobs})

y_{iobs} est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$

y_{ical} est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$

Le calcul d'intensité en chaque point i de position $2\theta_i$ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Dans le cas d'une phase unique :

$$y_{ical}(2\theta) = y_{ib}(2\theta) + S \sum_K L_K F_K^2 \Omega_{iK} (2\theta_i - 2\theta_K) A_K P_K \quad (2)$$

où y_{ib} est l'intensité du fond continu

S est le facteur d'échelle

L_K le facteur de Lorentz-polarisation

F_K le facteur de structure

Ω_{iK} la fonction de profil

A_K la fonction d'asymétrie

P_K la fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle

L'intensité du fond continu y_{ib} est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale. La fonction de forme normalisée Ω_{iK} modélise la répartition de l'intensité autour du pic "K" à la position θ_K . La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\Omega_{iK}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H) \quad (3)$$

avec

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_K} \left(1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K}\right)^2\right)^{-1} \quad (4)$$

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_K} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K}\right)^2\right) \quad (5)$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe. La largeur à mi-hauteur H_K est fonction de l'angle et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci, elle conduit à l'affinement de trois paramètres U, V et W :

$$H_K^2 = U \operatorname{tg}^2 2\theta + V \operatorname{tg} 2\theta + W \quad (6)$$

La minimisation de la fonction (1) conduit ainsi à l'affinement des paramètres regroupés dans le tableau 1.

Plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le résidu de profil :

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}} \quad (7)$$

- Le résidu pondéré du profil :

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} \quad (8)$$

Paramètres ajustables au cours de l'affinement	Paramètres structuraux : <ul style="list-style-type: none"> - Paramètres cristallins - Positions atomiques - Taux d'occupation des sites - Facteurs d'agitation thermique
	Paramètres de profils des raies : <ul style="list-style-type: none"> - Facteur d'échelle - Décalage à l'origine - Formes des raies (η) - Largeur à mi-hauteur (U, V, W) - Asymétrie des raies
	Paramètres relatifs au fond continu : <ul style="list-style-type: none"> - Polynôme en 2θ

Tab.1 : Paramètres ajustables utilisés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld

- Le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_k - I_{kcal}|}{\sum_k I_k} \quad (9)$$

où I_k est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée Ω_{ik} selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_{kcal} \Omega_{ik} \frac{y_{iobs} - y_{ib}}{y_{ical} - y_{ib}} \quad (10)$$

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. C'est probablement le meilleur critère pour estimer l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural.

- Le résidu attendu :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} \quad (11)$$

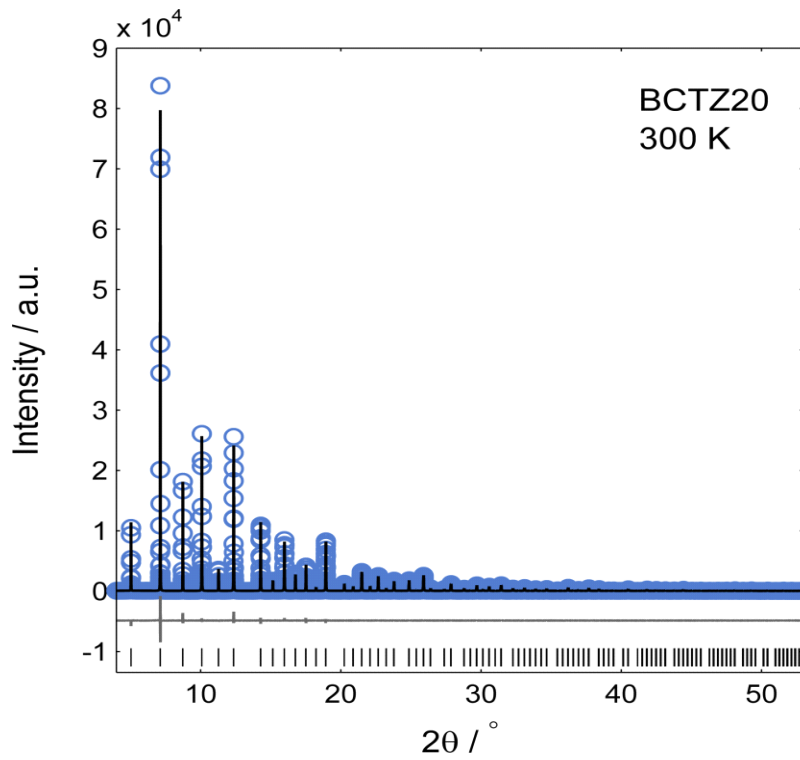
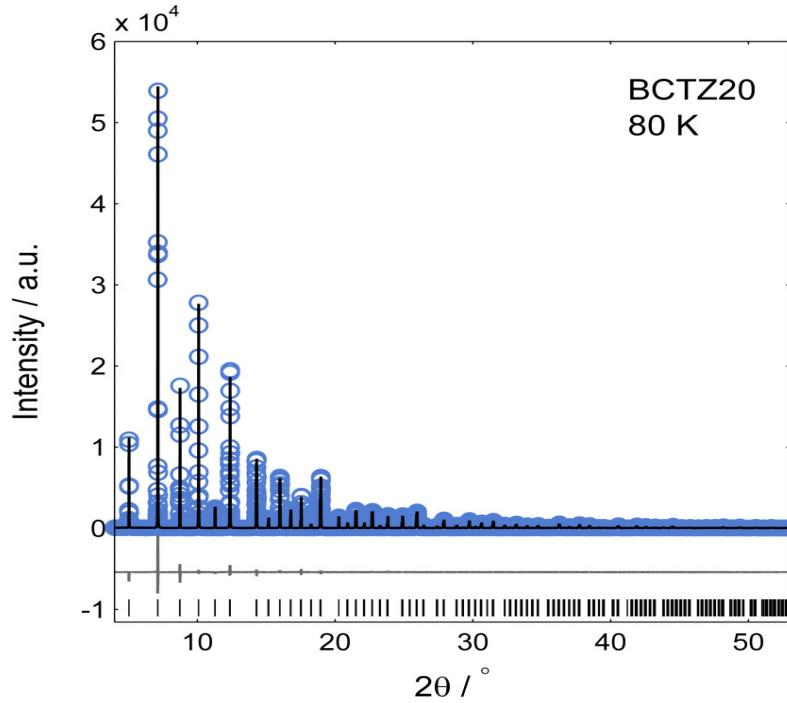
où N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. La valeur N+P+C représente donc le nombre de degrés de liberté.

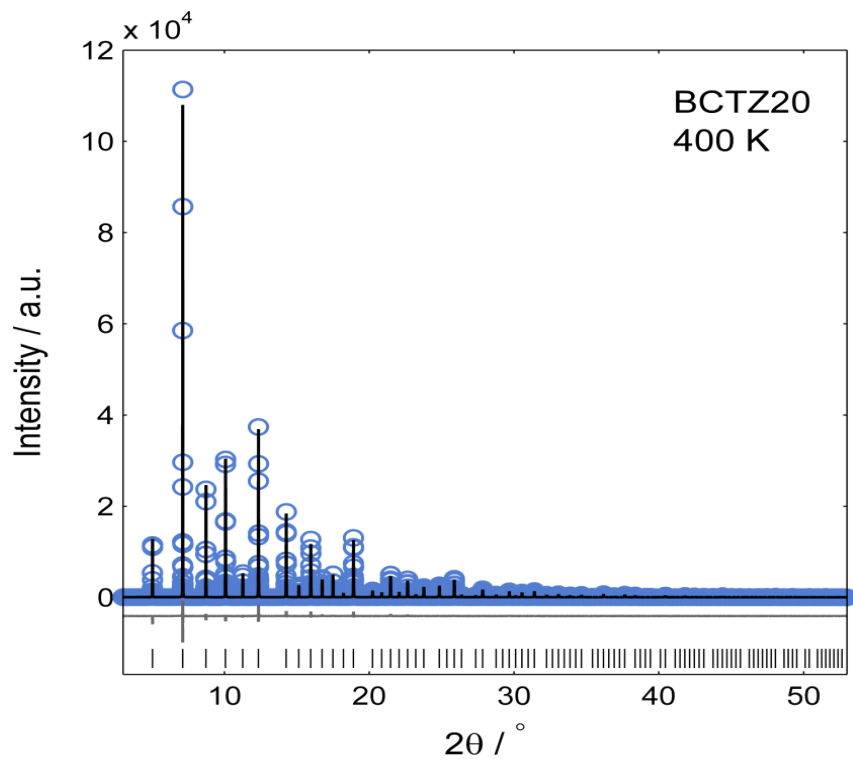
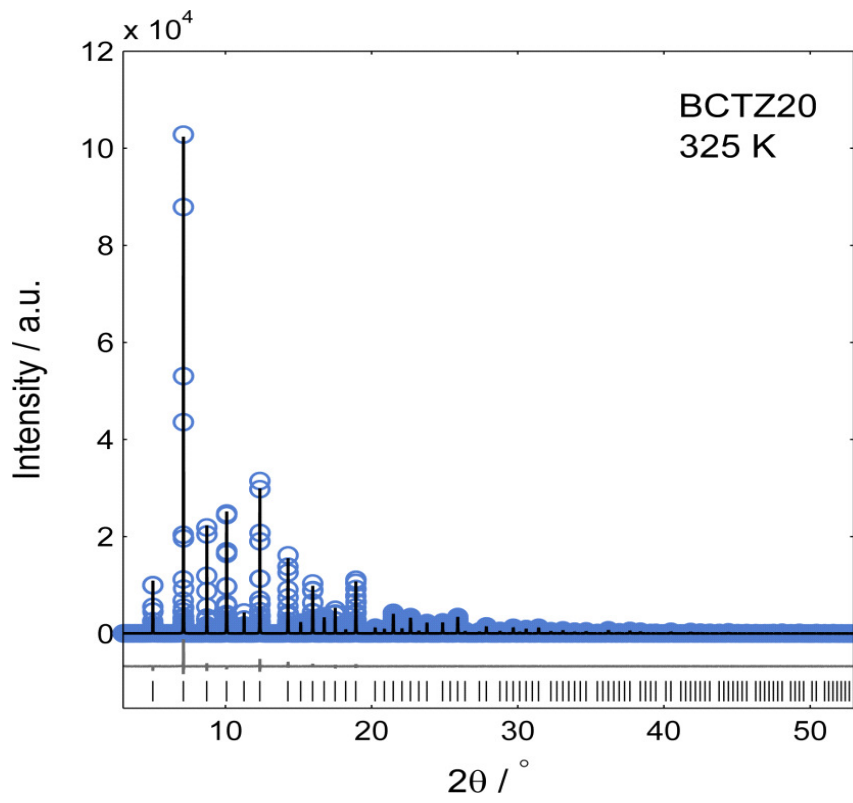
- La valeur du fit :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N - P + C} \quad (12)$$

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

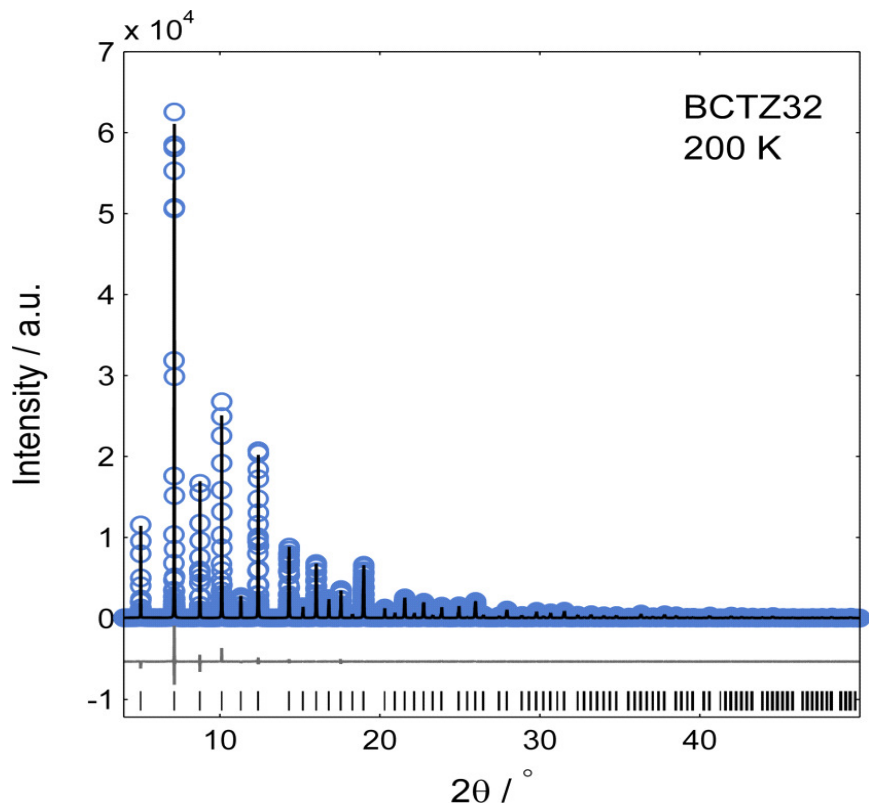
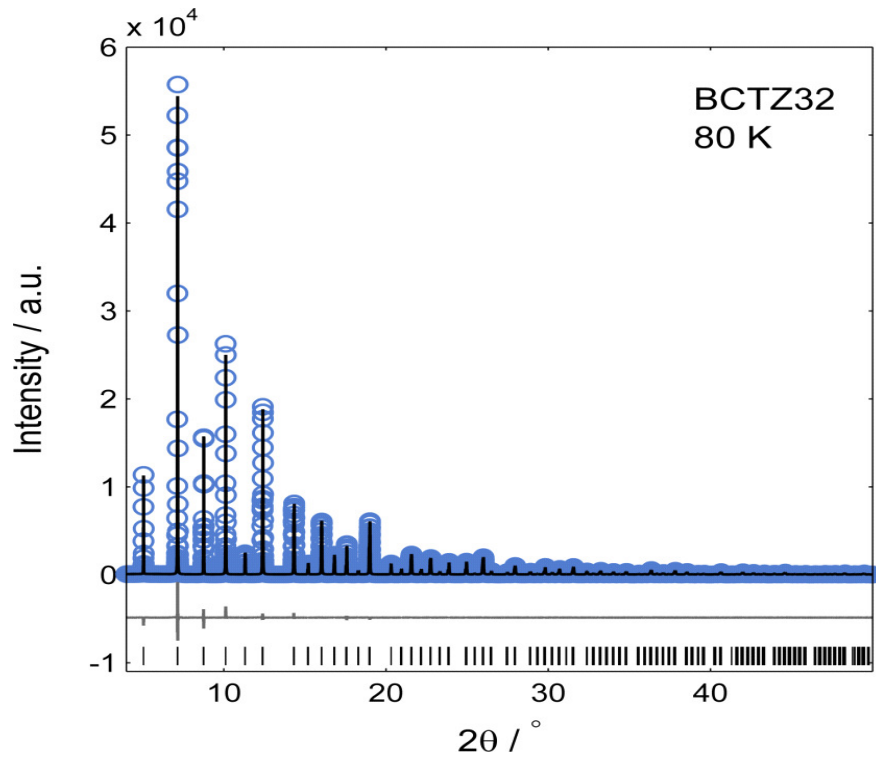
Affinement des diffractogrammes X de haute résolution (Synchrotron) obtenus à différentes températures pour $x=0.2$

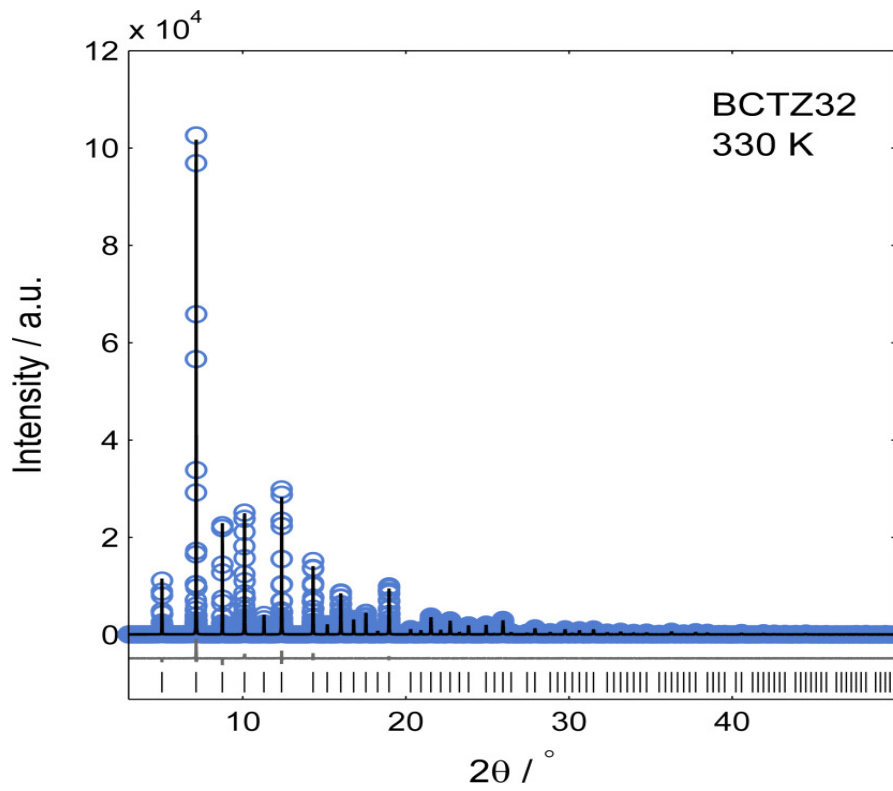
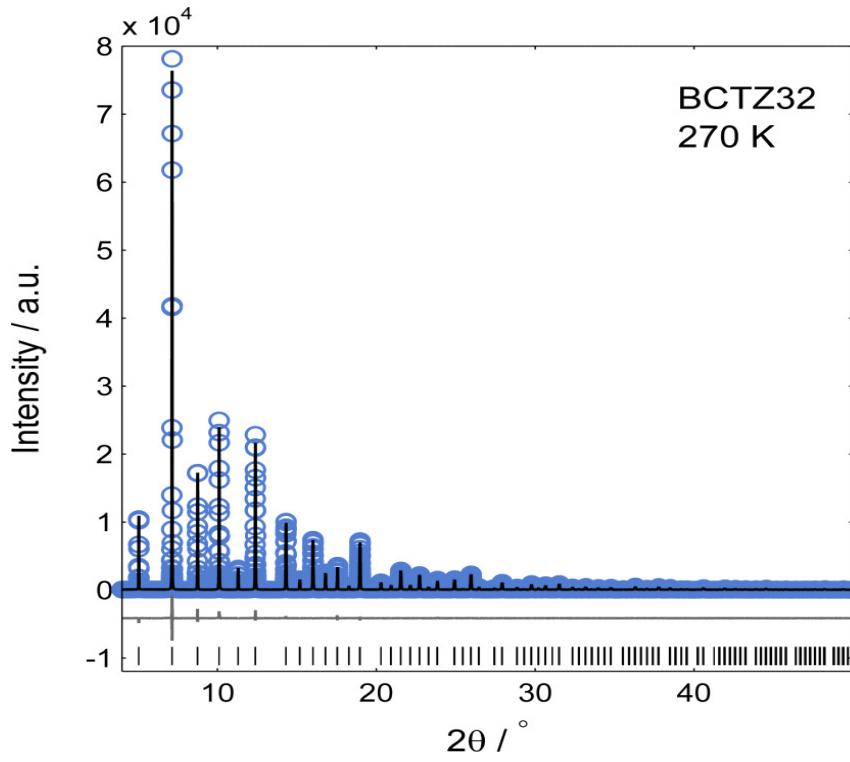


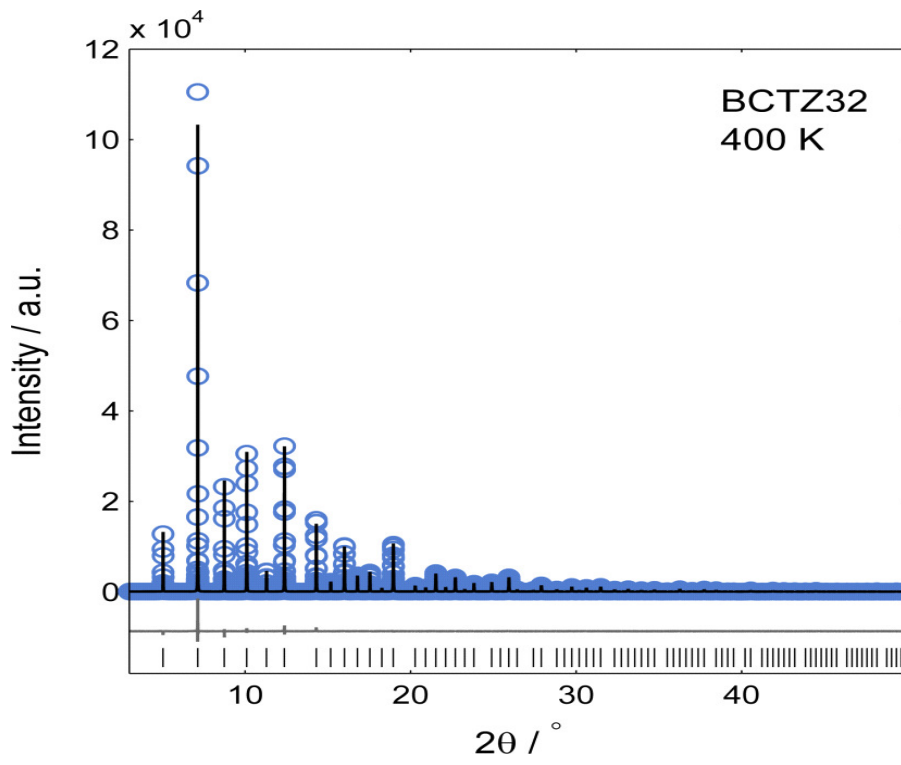
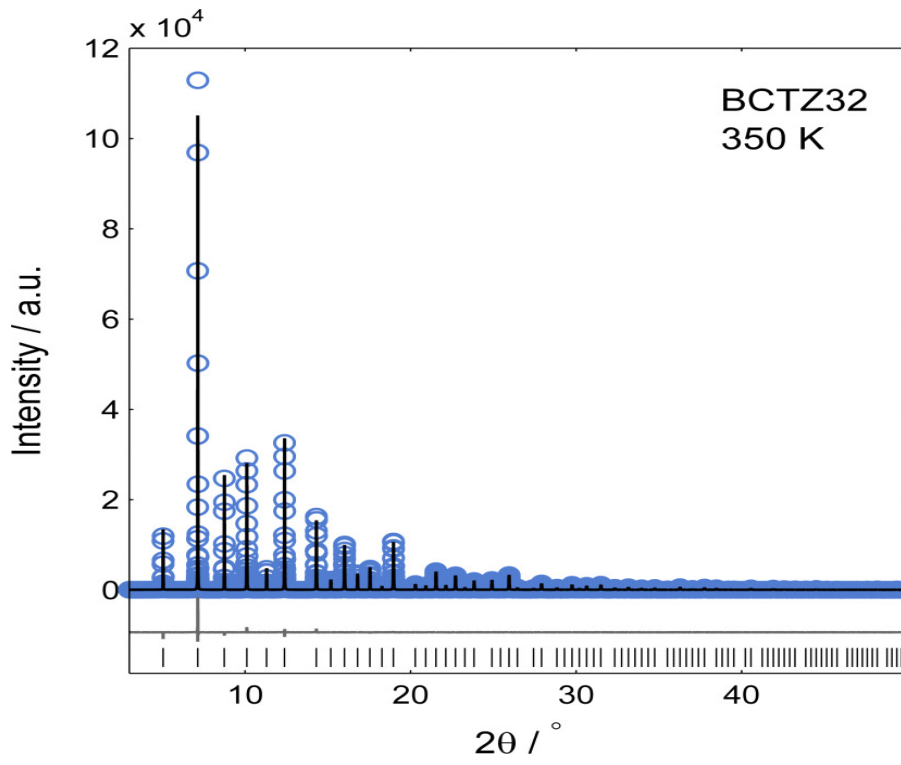


	Composition	BCTZ20	BCTZ20	BCTZ20	BCTZ20
	Temperature	80K	300K	325K	400K
	R_{wp}	7.372	7.375	7.687	8.442
<i>R3m</i>	a / Å	5.688	5.69798		
<i>R3m</i>	c / Å	6.98652	6.98614		
<i>R3m</i>	Volume / Å ³	195.754	196.4309		
<i>R3m</i>	alpha / °	89.88945	89.95858		
<i>R3m</i>	z (Ti/Zr)	0.49309	0.49758		
<i>R3m</i>	x (O)	0.16422	0.16415		
<i>R3m</i>	z (O)	0.34447	0.33935		
<i>R3m</i>	Fraction	100	100		
<i>R3m</i>	Polarisation	0.162043	0.078259		
<i>Pm3m</i>	a / Å			4.03101	4.03343
<i>Pm3m</i>	Volume / Å ³			65.50005	65.61806
<i>Pm3m</i>	Fraction			100	100
PC	Volume de la maille élémentaire	65.25134	65.47696	65.50005	65.61806
PC	Polarisation résultante moyenne	0.162043	0.078259	0	0

Affinement des diffractogrammes X de haute résolution obtenus à différentes températures pour $x=0.32$

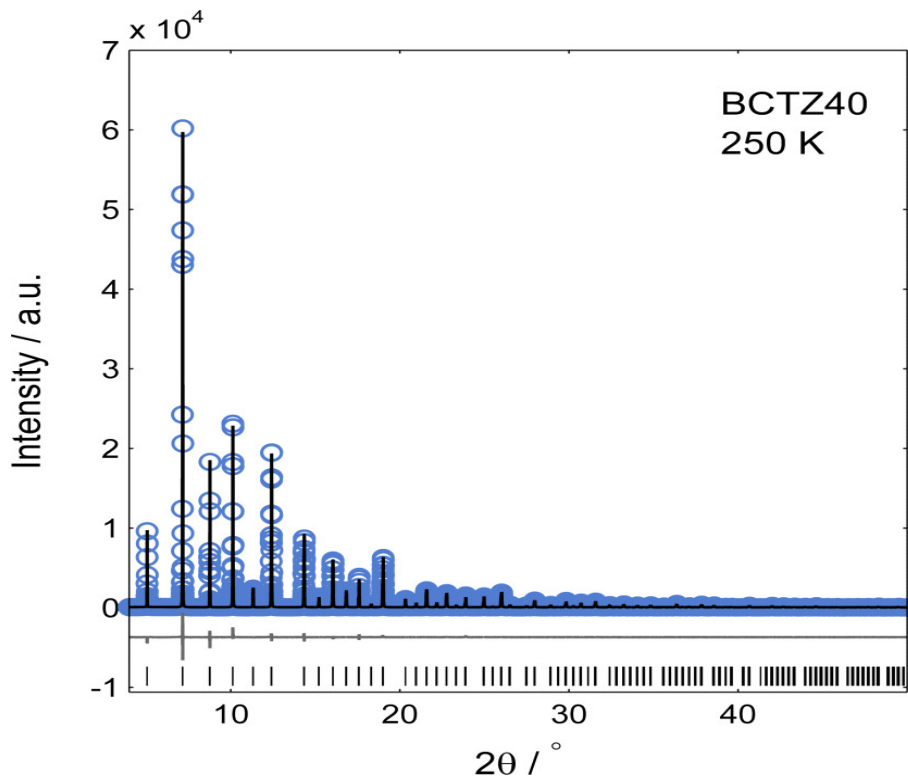
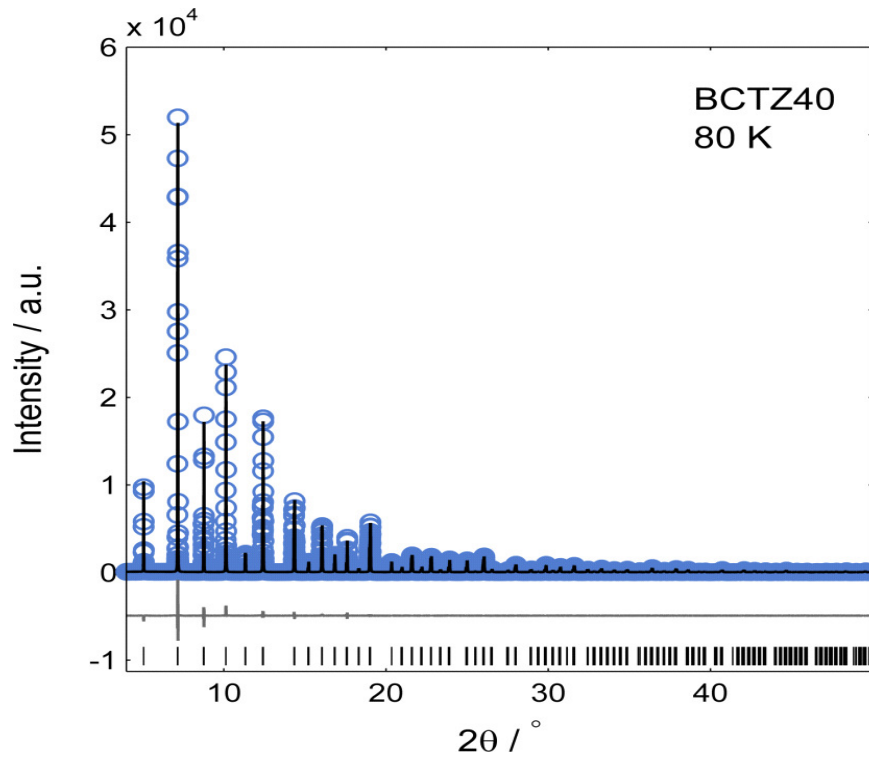


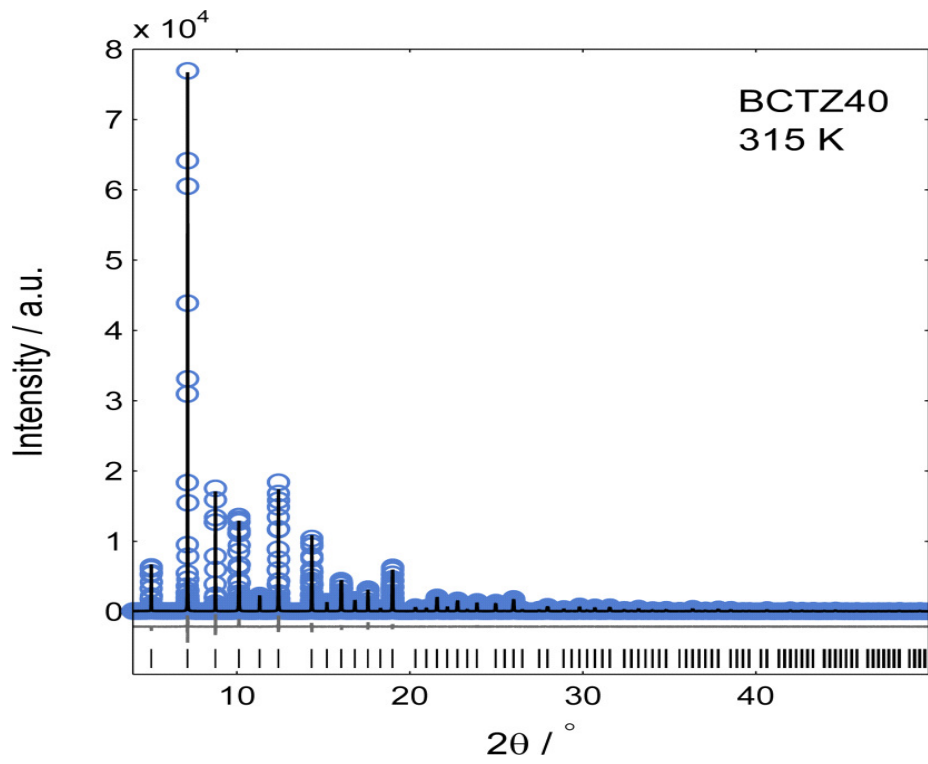
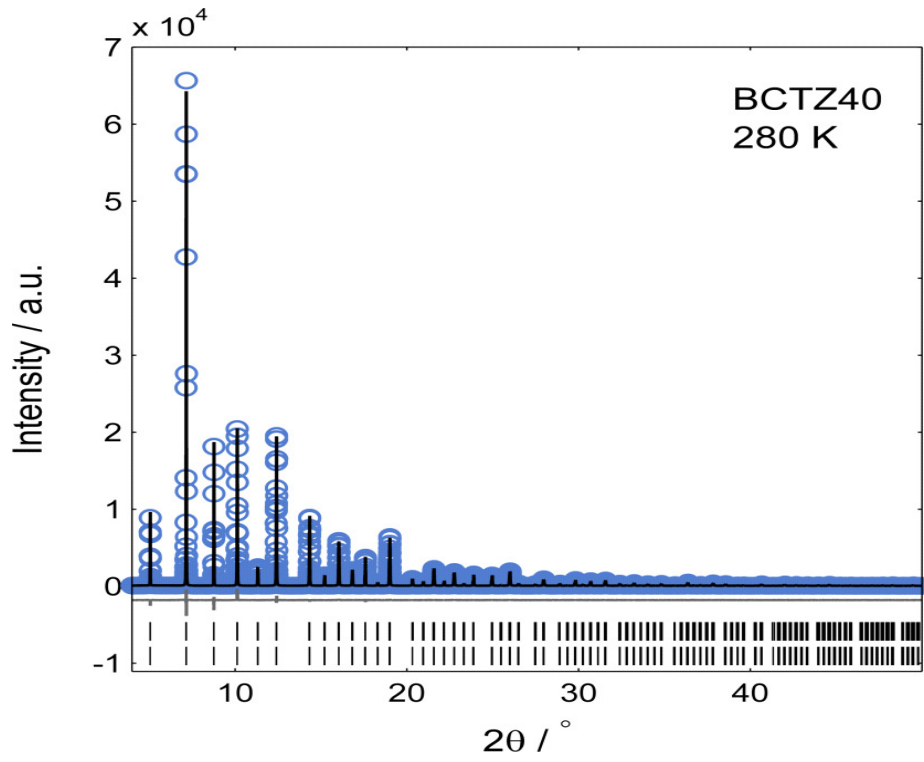


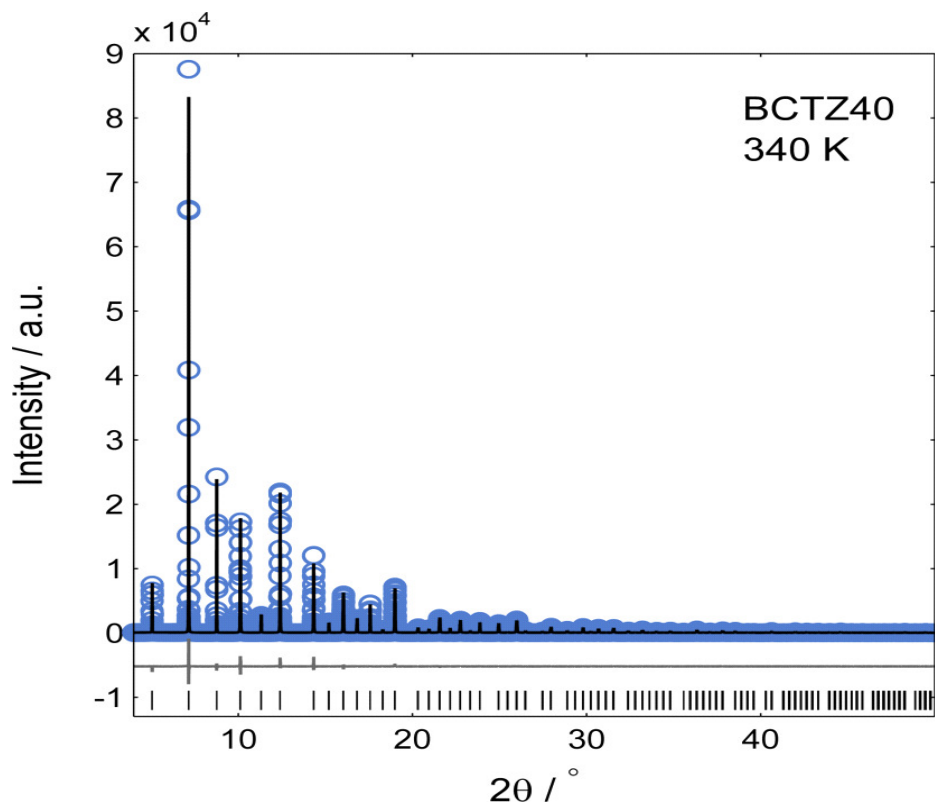
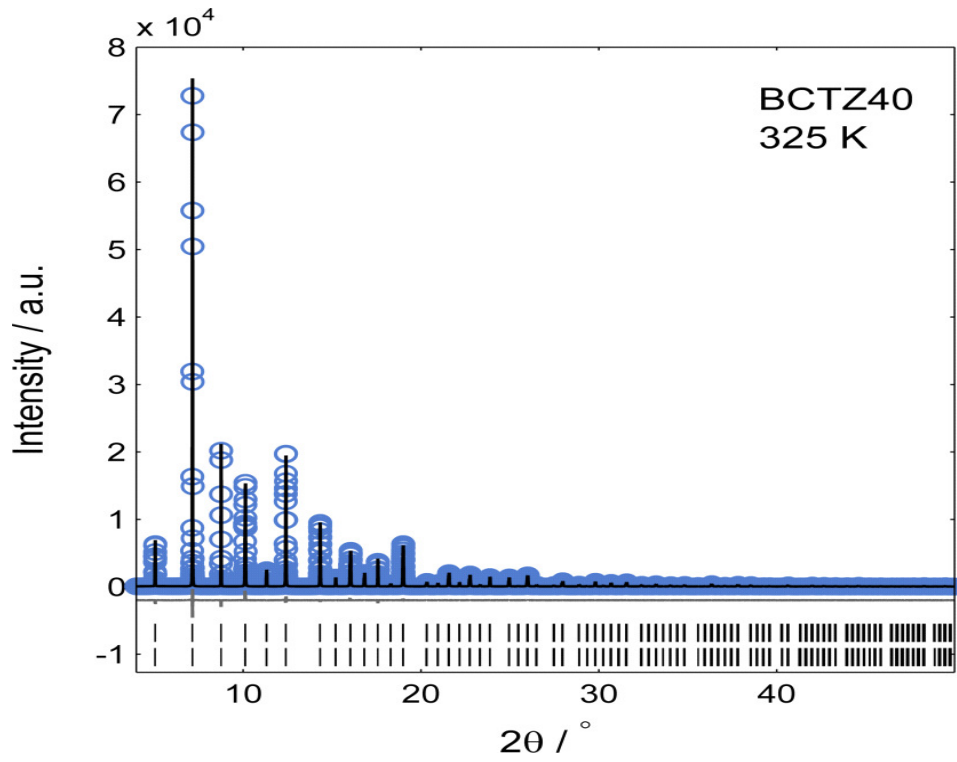


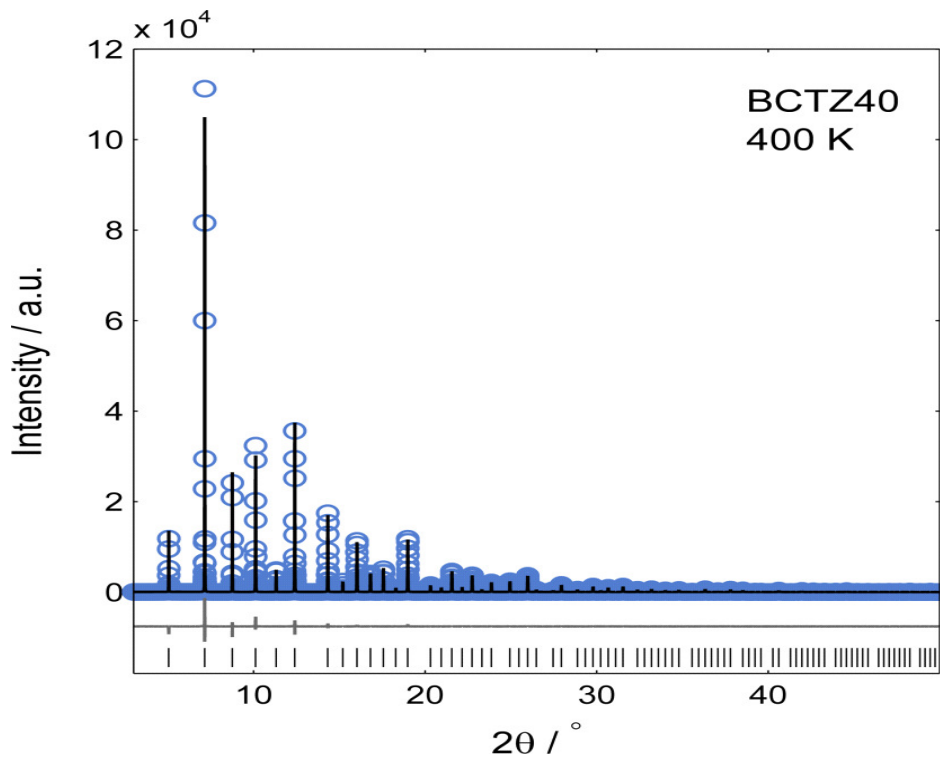
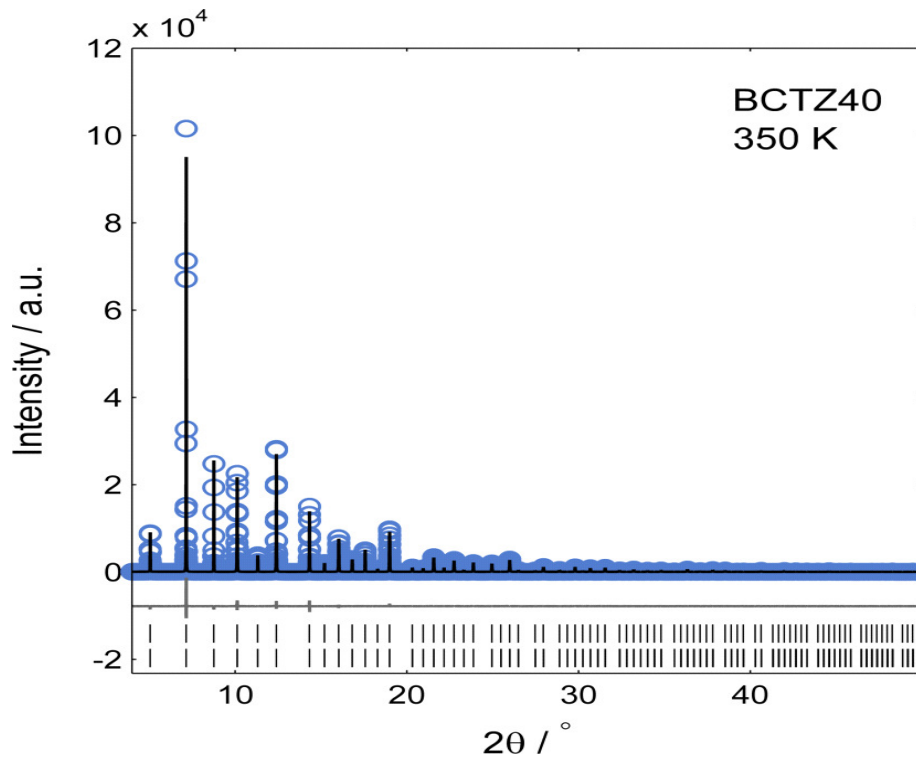
	Composition	BCTZ32	BCTZ32	BCTZ32	BCTZ32	BCTZ32	BCTZ32
	Température	80K	200K	270K	330K	350K	400K
	R_{wp}	5.56	5.669	5.865	6.197	5.848	5.554
$R3m$	a / Å	5.67494	5.67935	5.68315			
$R3m$	c / Å	6.97113	6.97217	6.97138			
$R3m$	Volume / Å ³	194.4269	194.7583	194.9969			
$R3m$	alpha / °	89.88588	89.90989	89.93981			
$R3m$	z (Ti/Zr)	0.49343	0.4944	0.49706			
$R3m$	x (O)	0.16341	0.1632	0.16438			
$R3m$	z (O)	0.34478	0.34258	0.34093			
$R3m$	Fraction	100	100	100			
$R3m$	Polarisation	0.163651	0.134008	0.098533			
$Pm\bar{3}m$	a / Å				4.02214	4.0227	4.0243
$Pm\bar{3}m$	Volume / Å ³				65.06861	65.0958	65.1735
$Pm\bar{3}m$	Fraction				100	100	100
PC	Volume de la maille élémentaire	64.80897	64.91942	64.99895	65.06861	65.0958	65.1735
PC	Polarisation résultante moyenne	0.163651	0.134008	0.098533	0	0	0

Affinement des diffractogrammes X de haute résolution obtenus à différentes températures pour $x=0.4$



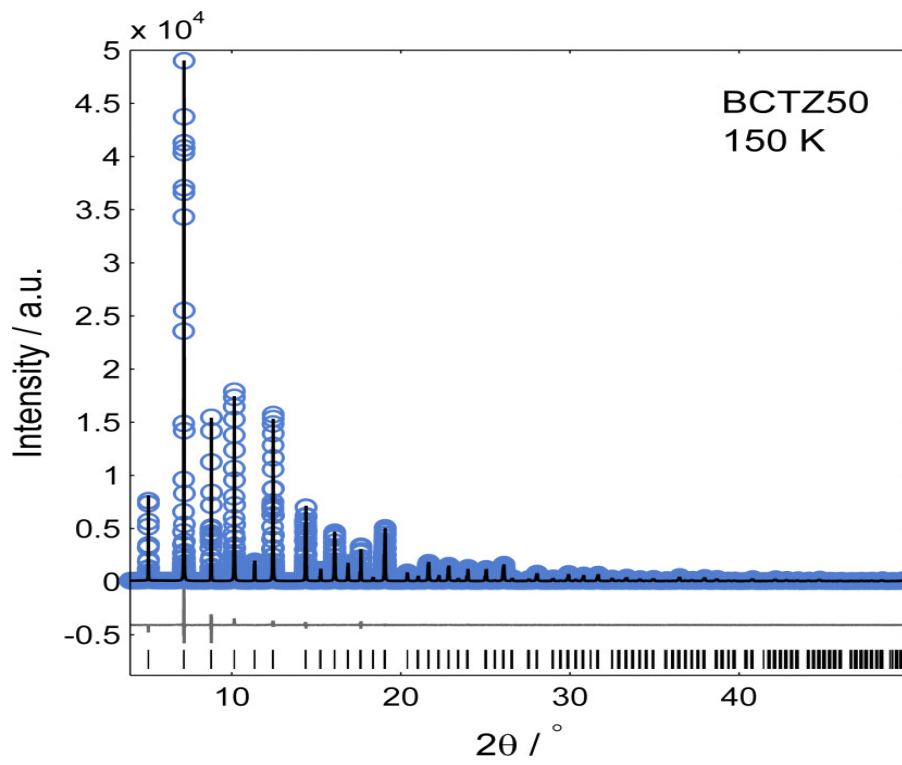
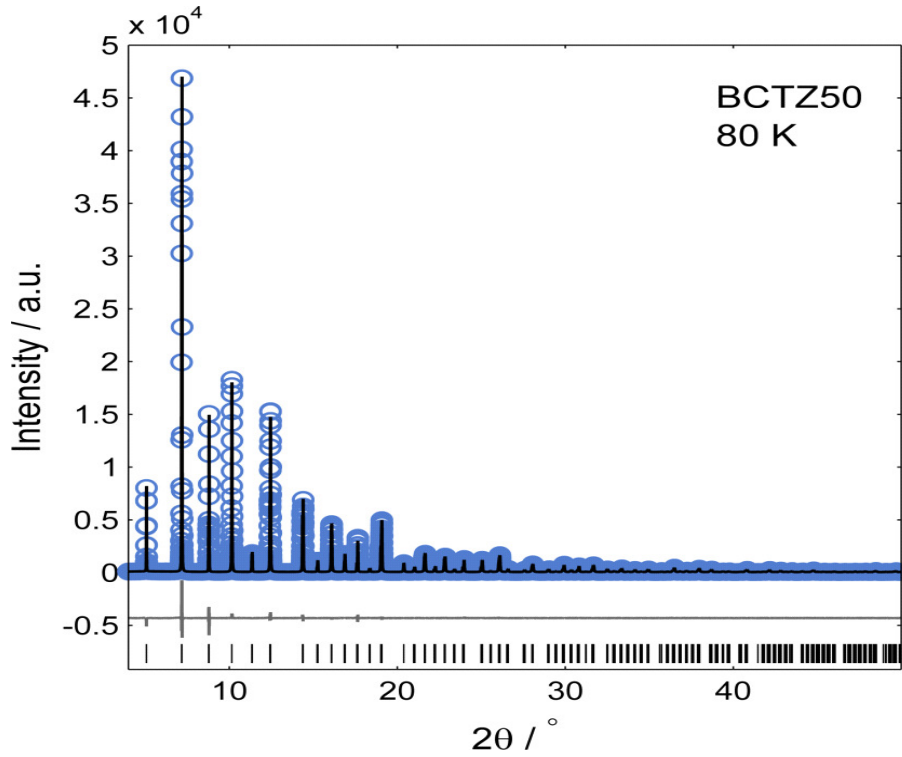


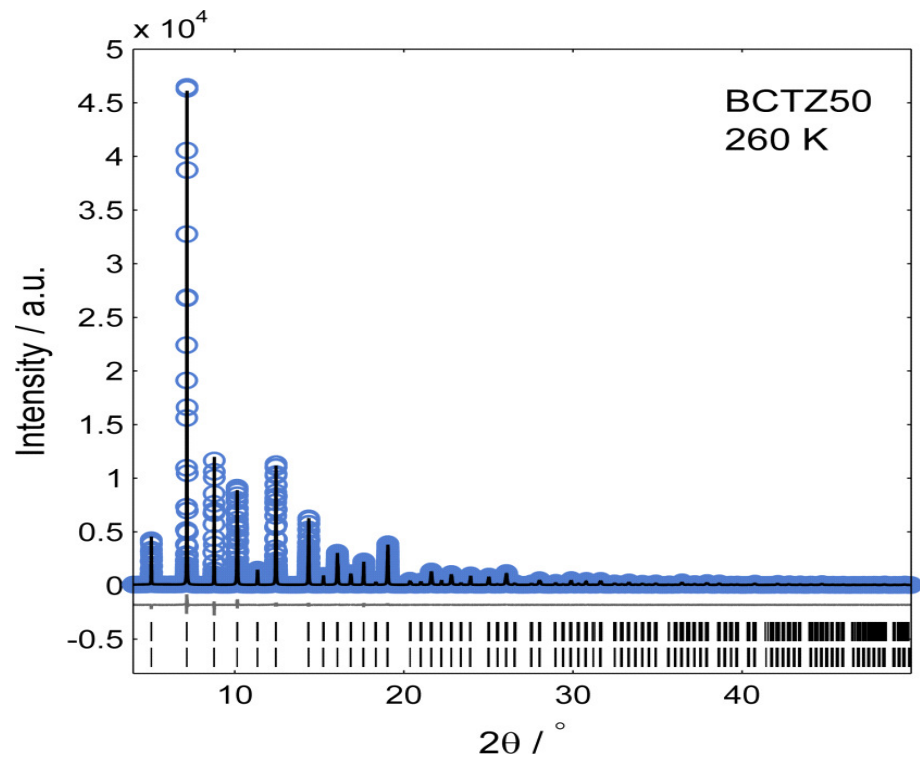
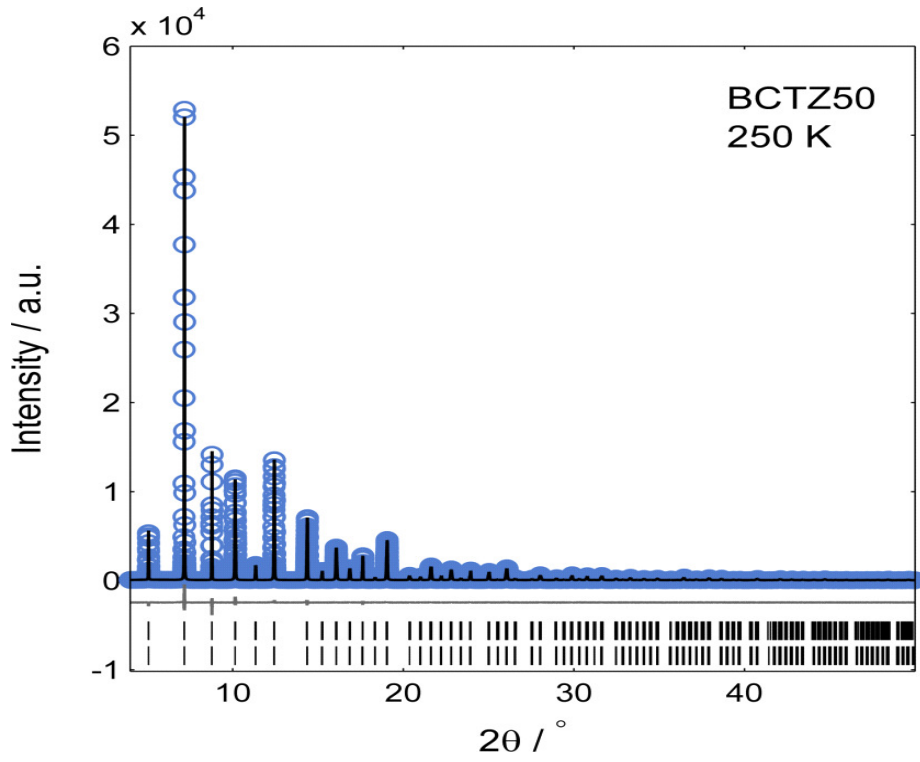


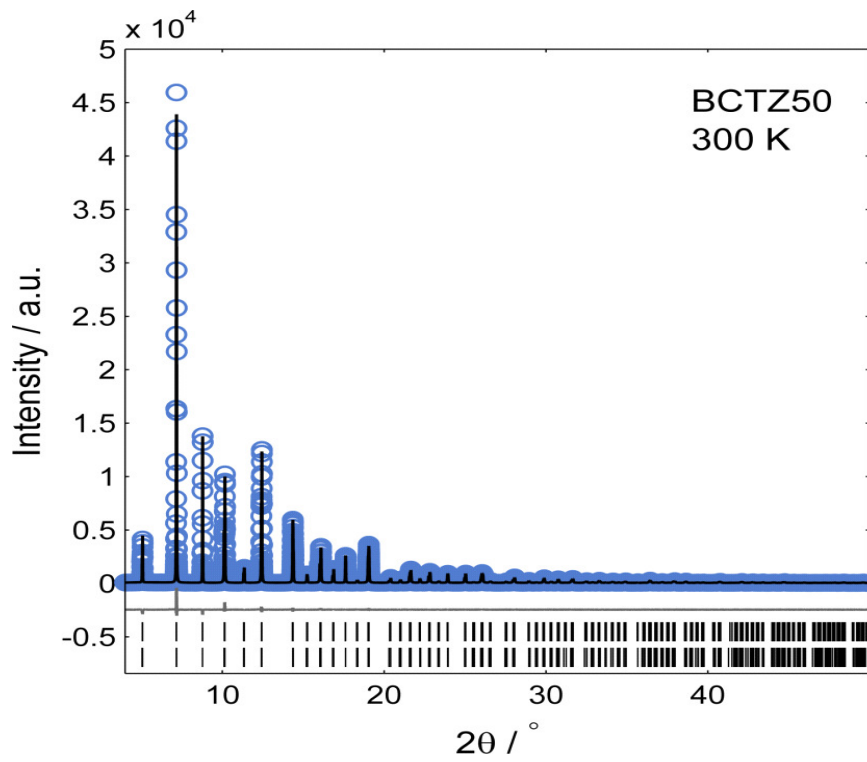
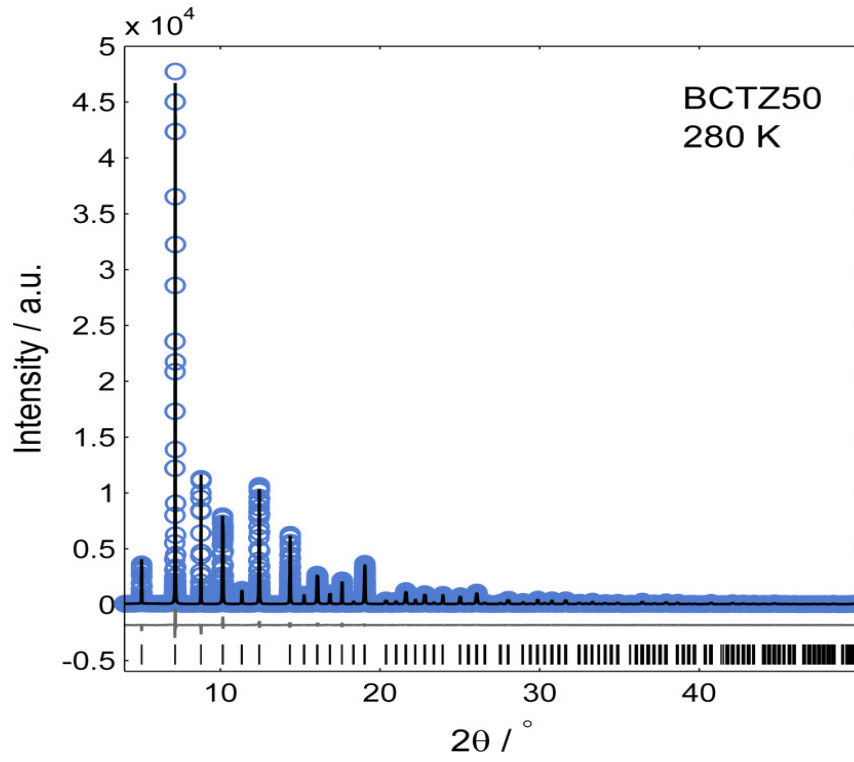


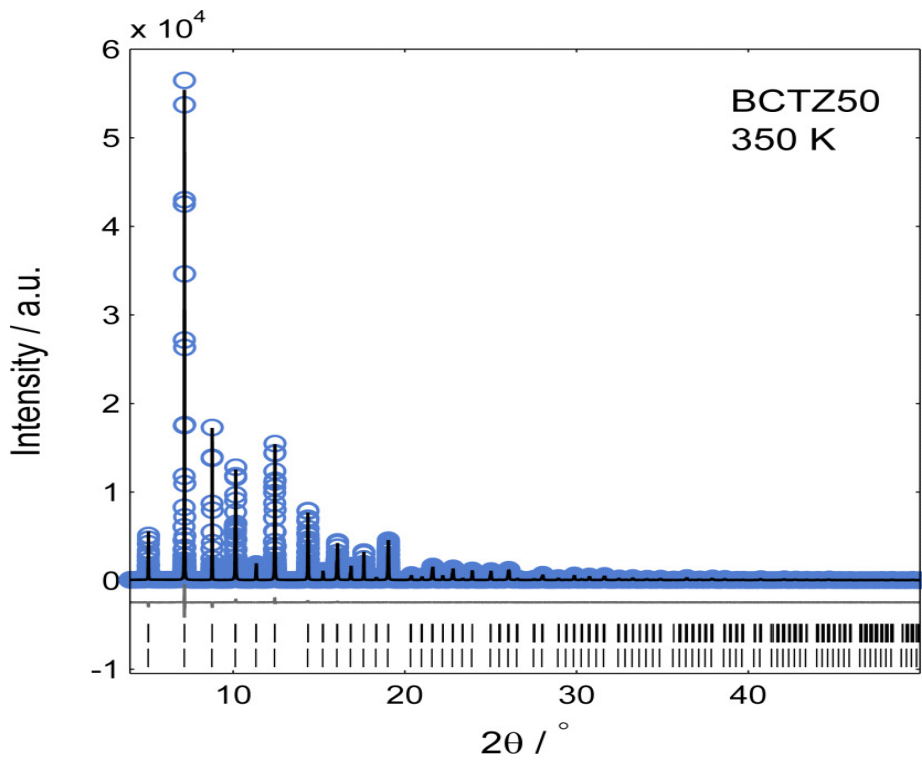
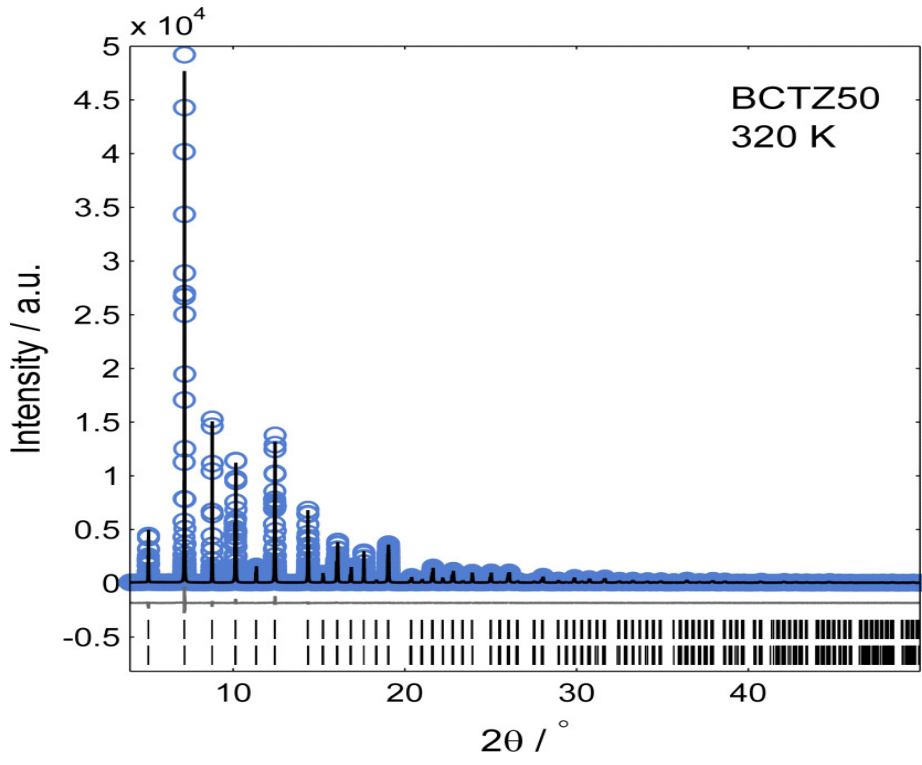
	Composition	BCTZ40	BCTZ40	BCTZ40	BCTZ40	BCTZ40	BCTZ40	BCTZ40	BCTZ40
	Temperature	80K	250K	280K	315K	325K	340K	350K	400K
	R_{wp}	5.844	5.693	4.947	6.032	5.308	6.168	5.886	6.73
<i>R3m</i>	a / Å	5.66582	5.67242	5.67392					
<i>R3m</i>	c / Å	6.96248	6.96241	6.96162					
<i>R3m</i>	Volume / Å ³	193.562	194.0113	194.0919					
<i>R3m</i>	alpha / °	89.87184	89.91677	89.93123					
<i>R3m</i>	z (Ti/Zr)	0.49291	0.49577	0.49679					
<i>R3m</i>	x (O)	0.16458	0.16464	0.16517					
<i>R3m</i>	z (O)	0.3451	0.34284	0.34117					
<i>R3m</i>	Fraction	100	100	81.596					
<i>R3m</i>	Polarisation	0.171094	0.127574	0.103198					
<i>Amm2</i>	a / Å			4.00792	4.01113	4.01165			
<i>Amm2</i>	b / Å			5.68732	5.68433	5.68589			
<i>Amm2</i>	c / Å			5.67825	5.67946	5.67922			
<i>Amm2</i>	Volume / Å ³			129.4319	129.495	129.5419			
<i>Amm2</i>	z (Ti/Zr)			0.48587	0.49729	0.49391			
<i>Amm2</i>	z (O1)			0.52521	0.50743	0.51486			
<i>Amm2</i>	y (O2)			0.24586	0.24349	0.24994			
<i>Amm2</i>	z (O2)			0.27144	0.25971	0.26713			
<i>Amm2</i>	Fraction			18.404	100	34.166			
<i>Amm2</i>	Polarisation			0.270891	0.090703	0.172797			
<i>P4mm</i>	a / Å					4.01277	4.01395	4.01612	
<i>P4mm</i>	c / Å					4.02118	4.02012	4.01351	
<i>P4mm</i>	Volume / Å ³					64.75039	64.77135	64.73485	
<i>P4mm</i>	z (Ti/Zr)					0.49702	0.49786	0.49733	
<i>P4mm</i>	z (O1)					0.50633	0.50953	0.50941	
<i>P4mm</i>	z (O2)					0.01507	0.01128	0.01148	
<i>P4mm</i>	Fraction					65.834	100	16.871	
<i>P4mm</i>	Polarisation					0.066943	0.068853	0.070805	
<i>Pm3m</i>	a / Å							4.01651	4.01788
<i>Pm3m</i>	Volume / Å ³							64.79585	64.86208
<i>Pm3m</i>	Fraction							83.129	100
PC	Volume de la maille élémentaire	64.52067	64.67043	64.70072	64.74751	64.75741	64.77135	64.78556	64.86208
PC	Polarisation résultante moyenne	0.171094	0.127574	0.13406	0.090703	0.103109	0.068853	0.011946	0

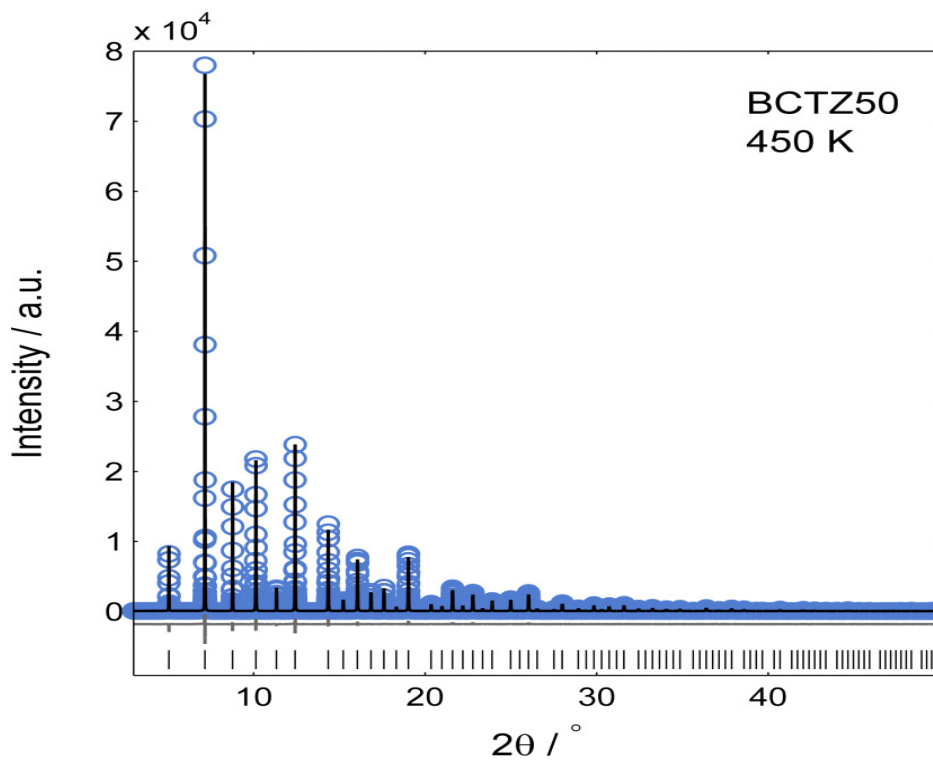
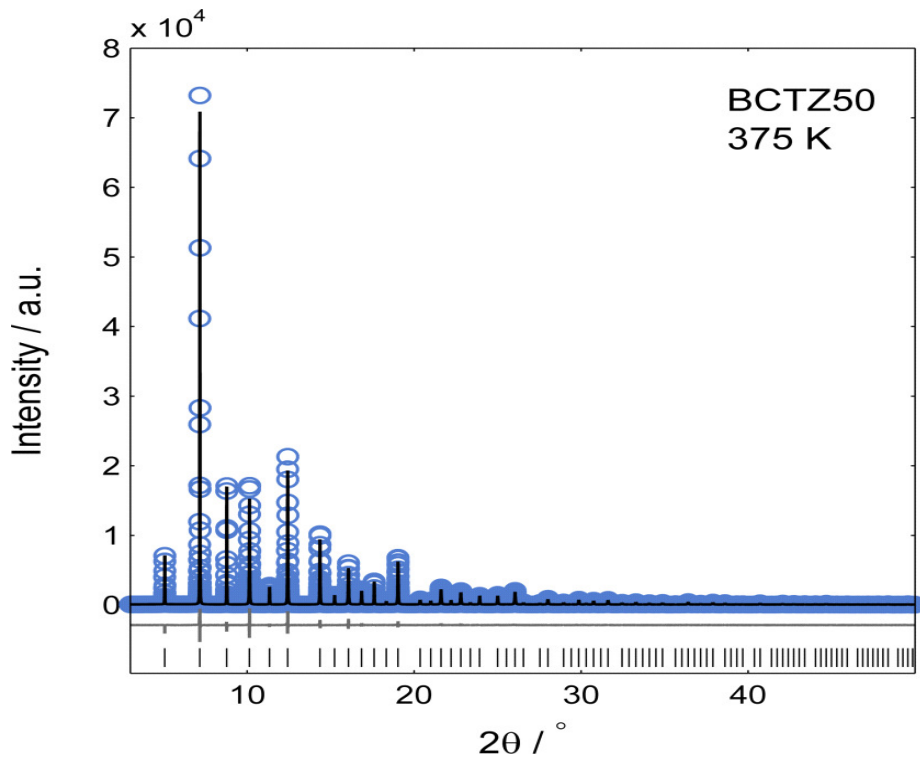
Affinement des diffractogrammes X de haute résolution obtenus à différentes températures pour $x=0.5$











Annexe I

	Composition	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50	BCTZ50
	Température	80K	150K	250K	260K	280K	300K	320K	350K	375K	450K
	Rwp	5.296	5.193	5.202	4.674	5.225	4.519	4.378	5.831	7.48	6.337
R3m	a / Å	5.65325	5.65563	5.66019	5.66069						
R3m	c / Å	6.94835	6.94913	6.94934	6.94948						
R3m	Volume / Å ³	192.313	192.4966	192.813	192.8508						
R3m	alpha / °	89.8646	89.87637	89.90609	89.90867						
R3m	z (Ti/Zr)	0.49309	0.49374	0.49598	0.4995						
R3m	x (O)	0.16482	0.16436	0.16576	0.16287						
R3m	z (O)	0.34421	0.34396	0.34101	0.3389						
R3m	Fraction	100	100	48.22	40.44						
R3m	Polarisation	0.161332	0.154082	0.107649	0.061315						
Amm2	a / Å			3.99646	3.99579	3.9977	3.99926	4.00133			
Amm2	b / Å			5.66569	5.66595	5.66653	5.6683	5.6692			
Amm2	c / Å			5.67743	5.67753	5.67673	5.67744	5.67801			
Amm2	Volume / Å ³			128.5524	128.539	128.5955	128.7019	128.8019			
Amm2	z (Ti/Zr)			0.50838	0.5082	0.50537	0.50406	0.50108			
Amm2	z (O1)			0.48332	0.48302	0.48627	0.48768	0.49518			
Amm2	y (O2)			0.25577	0.25621	0.25451	0.25343	0.25444			
Amm2	z (O2)			0.23427	0.23773	0.23776	0.2394	0.24319			
Amm2	Fraction			51.78	59.56	100	66.496	45.903			
Amm2	Polarisation			0.183691	0.163955	0.138483	0.11772	0.058198			
P4mm	a / Å						3.99951	4.00089	4.00381		
P4mm	c / Å						4.01916	4.01874	4.01459		
P4mm	Volume / Å ³						64.29016	64.32846	64.35584		
P4mm	z (Ti/Zr)						0.49311	0.49209	0.49154		
P4mm	z (O1)						0.51512	0.51498	0.50911		
P4mm	z (O2)						0.02759	0.01916	0.00994		
P4mm	Fraction						33.504	54.097	87.852		
P4mm	Polarisation						0.143451	0.129999	0.090111		
Pm3m	a / Å								4.01298	4.00809	4.01067
Pm3m	Volume / Å ³								64.62521	64.38921	64.51355
Pm3m	Fraction								12.148	100	100
PC	Volume de la maille élémentaire	64.10434	64.16553	64.27368	64.27519	64.29775	64.33059	64.36174	64.38856	64.38921	64.51355
PC	Polarisation résultante moyenne	0.161332	0.154082	0.147023	0.122447	0.138483	0.126341	0.09704	0.079164	0	0



Annexe2

A. Introduction

Ce chapitre présente en détail le procédé de fabrication et les caractérisations physico-chimiques des cristaux BCTZ obtenus par la méthode TSSG pour 'Top Seeded Solution Growth'. Les optimisations effectuées pour la croissance des cristaux de composition $0.5 \text{ BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-0.5 \text{ Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ sont abordées tenant compte des problèmes de ségrégation dus à la différence de concentration d'un ou plusieurs éléments (par exemple le zirconium) entre la phase liquide et la phase solide cristallisée. Les résultats de caractérisations diélectriques pour les différents cristaux obtenus montrent en particulier un passage continu d'un comportement relaxeur à un autre de type ferroélectrique classique au sein du système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$. Les réponses pyroélectriques et piézoélectriques sont également investiguées.

B. Méthode de croissance en solution à haute température : description de la technique TSSG

Par analogie à la méthode Czochralski (tirage en bain fondu), le tirage d'un matériau monocristallin peut aussi être envisagé à partir d'une solution : la méthode TSSG est une technique de croissance en solution réalisée à haute température. Cependant, une complexité supplémentaire s'ajoute du fait de la nécessité de travailler par abaissement lent en température au niveau du bain afin de diminuer progressivement la solubilité de la phase à cristalliser et d'appliquer ainsi un état de sursaturation contrôlé. Le contrôle très délicat des conditions de croissance peut aussi être réalisé à partir de la pesée en continu du cristal. La méthode TSSG repose sur la connaissance préalable du milieu de cristallisation : courbe de solubilité en fonction de la température (diagramme de phase), évolution des paramètres physico-chimiques en fonction de la température (viscosité, densité et tension superficielle de la solution, coefficients de diffusion des espèces, etc....).

Il est à noter qu'en plus de la méthode TSSG, il existe d'autres techniques pour la cristallogénèse en solution réalisée à haute température, à savoir la BSSG (« Bottom Seeded Solution Growth »), la SSSG (« Submerged Seeded Solution Growth ») et la LPE (« Liquid Phase Epitaxy »). Ces quatre méthodes se différencient soit par la position du germe dans la solution (plus ou moins immergé pour la TSSG et SSSG), soit par la position du germe par rapport à la solution (au dessus pour les techniques TSSG et SSSG, en dessous pour la BSSG).

Généralement, la méthode de croissance en solution à haute température (méthode des flux) est requise lorsque le matériau à cristalliser présente soit une fusion non congruente (décomposition à la température de fusion), soit une transition cristallographique à haute température, soit une température de fusion très élevée ou une tension de vapeur très forte de la phase fondue. Cette méthode permet de cristalliser un composé à une température bien inférieure à sa température de fusion ou de transformation par le procédé suivant : le composé à cristalliser est dissout dans un solvant (flux) à haute température, la cristallisation est obtenue par sursaturation progressive du milieu (augmentation du rapport de concentration soluté solvant) selon trois techniques : refroidissement lent (technique principale), évaporation du solvant ou transport dans un gradient de température. La difficulté principale de cette méthode de croissance en solution réside dans le choix du solvant qui peut être soit un oxyde, soit un sel, soit un excès d'un des constituants du cristal ('self flux'). Le solvant sera choisi essentiellement sur les critères suivants : solubilité du soluté importante (bon rendement de cristallisation), faible viscosité du mélange solvant - soluté (bonne diffusion des éléments) et large domaine de croissance monophasé du matériau.

C. Elaboration des cristaux BCTZ par la technique TSSG

Vu que les travaux de croissance cristalline au sein du système ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ sont restreints généralement aux solutions solides $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ et $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ et que la littérature fournit peu d'informations sur les diagrammes d'équilibre solide-liquide relatifs à des tels systèmes, la croissance des cristaux BCTZ de compositions bien définies s'avère une mission très complexe et même difficile à réaliser [1,2,3]. Cependant, les essais successifs effectués au sein du centre de ressources en croissance cristalline de l'ICMCB (collaboration avec Mr. P. Veber et Mr. O. Viraphong) montrent la possibilité d'optimiser les paramètres de croissance et de s'approcher de la composition désirée.

Dans ce travail, le premier essai de croissance vise la composition BCTZ50 ($x=0.5$). La poudre est préparée par voie solide ($1350^\circ\text{C}/15\text{h}/\text{O}_2$) à partir des précurseurs de départ de très haute pureté ($> 99.5\%$) : BaCO_3 , CaCO_3 , ZrO_2 et TiO_2 (voir paragraphe III.B.2). Dans l'absolu il n'est pas nécessaire d'élaborer la pérovskite avant la croissance cristalline, car la fusion du matériau sera identique que l'on parte de phase pérovskite ou du simple mélange des réactifs de départ. Cependant, élaborer en premier lieu la pérovskite présente l'avantage

de garantir une bonne stœchiométrie initiale. En effet, l'absence de phase secondaire avant la croissance signifie l'absence de lacunes d'un des constituants du futur cristal.

Les deux essais suivants sont réalisés en tenant compte des problèmes de ségrégation trouvés durant la première croissance, tout en conservant comme cible la composition BCTZ50. L'idée est de changer progressivement les rapports cationiques Ba/Ca et Ti/Zr dans le bain pour ces deux essais afin de compenser les pertes ou réduire l'enrichissement en certains éléments de site A ou B dans le cristal obtenu. Certains constituants mis ainsi en excès par rapport à la composition ciblée (comme le cas de TiO_2) peuvent jouer le rôle du flux (self flux). Le tableau 1 donne les rapports cationiques en site A et B dans les poudres BCTZ préparées par voie solide pour entreprendre les deuxième et troisième essais.

	Site A		Site B	
	Ba	Ca	Ti	Zr
Charge BCTZ pour 2 ^{ème} essai	0.77	0.23	0.98	0.02
Charge BCTZ pour 3 ^{ème} essai	0.7646	0.2354	0.9755	0.0245

Tab. 1 : Taux d'occupation atomique des sites A et B pour les poudres BCTZ utilisées dans la deuxième et troisième croissance.

La poudre BCTZ (masse = 100 g) est chargée dans un creuset en Iridium ($\Phi = 40$ mm et $h = 40$ mm) et l'ensemble est placé dans un four à induction HF puis chauffé sous une atmosphère contrôlée d'Argon afin d'éviter l'oxydation du creuset. Le montage utilisé pour la cristallogénèse est présenté dans la figure 1.

La température est relevée sur la paroi du creuset à l'aide d'un pyromètre. L'introduction d'un point froid est réalisée à l'aide d'une tige en Iridium pour initialiser la nucléation : celle-ci est immergée dans le mélange complètement fondu et homogénéisé et mise en mouvement de rotation (6 rpm). Tout le procédé de croissance est ensuite effectué sans tirage en diminuant la température à vitesse constante allant de 0.5 à 1.5°C/h. La masse cristallisée obtenue peut être déterminée avec une grande précision en fonction du temps à l'aide d'une balance reliée à la tige. A la fin de la croissance, le cristal est mis à 5 mm au dessus de la surface du liquide et le refroidissement jusqu'à la température ambiante se fait lentement afin de réduire énormément les contraintes thermiques subites par le matériau.

Les paramètres du cycle thermique utilisés pour le premier essai sont résumés sur la figure 2. Pour les deux autres, le traitement thermique est analogue au cas précédent sauf qu'il faut

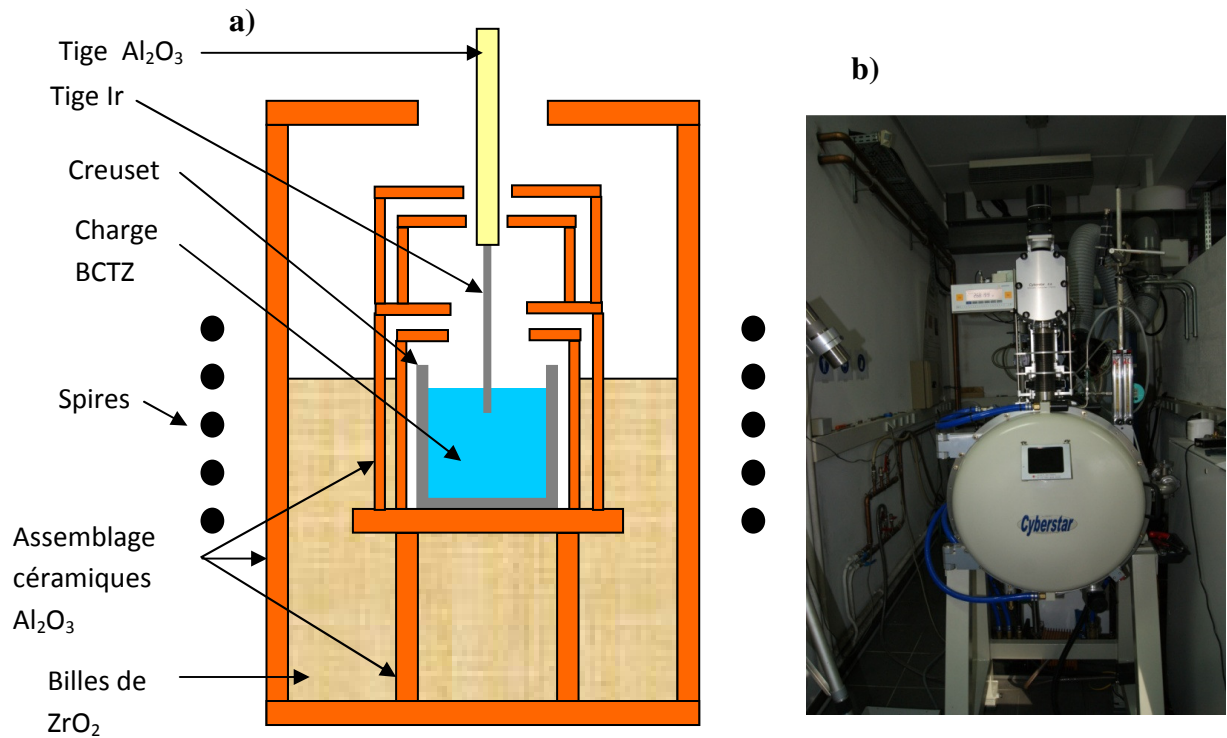


Fig.1 : (a) montage utilisé lors de la croissance des cristaux BCTZ. (b) four de croissance Cyberstar à induction HF pouvant atteindre une température de 2000°C.

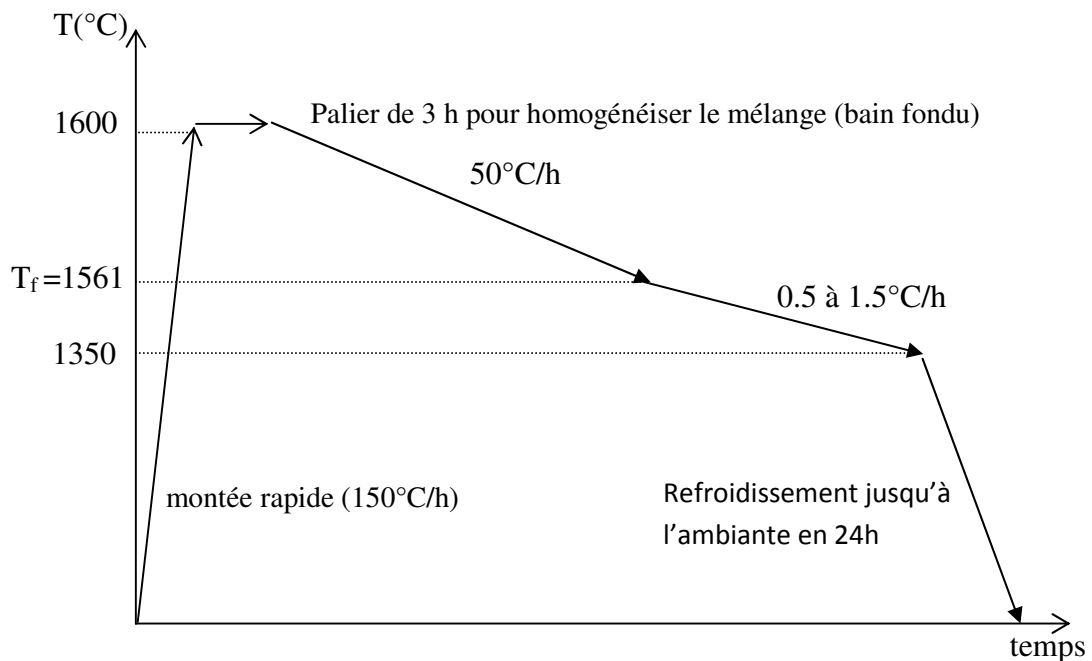


Fig.2 : Traitement thermique utilisé pour le premier essai de croissance cristalline, les températures sont relevées sur la paroi du creuset à l'aide d'un pyromètre

tenir compte cette fois-ci du changement de la température de fusion du mélange en modifiant la composition.

Durant la croissance, la volatilisation était importante entraînant une perte de masse de la charge de 26% pour le premier essai. Lorsque la croissance était achevée et le four refroidi jusqu'à température ambiante, des cristaux transparents de petites tailles ont été extraits mécaniquement. Ce sont des plaquettes millimétriques de couleur marron dispersées autour de la tige en Iridium et à la zone périphérique de la masse solidifiée. Cependant, un certain nombre de défauts est observé, principalement des inclusions de flux en volume provoquées par les fluctuations thermiques à l'interface solide-liquide durant la croissance. De plus, Ces cristaux présentent des microfissures en surface. Pour le deuxième et troisième essai, les cristaux extraits sont de bonne qualité et possèdent la même morphologie que ceux obtenus dans le cas précédent. Les zones transparentes et dépourvues des défauts sont beaucoup plus grandes cette fois-ci (figure 3).

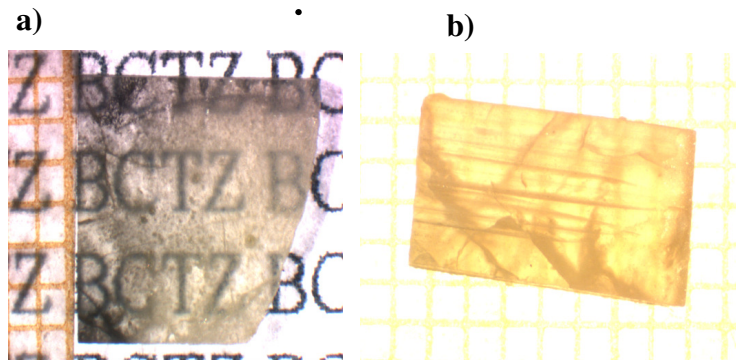


Fig.3 : Cristaux BCTZ obtenus par la méthode TSSG : (a) 1^{er} essai, (b) 3^{eme} essai

D. Analyses par diffraction des RX

La première caractérisation à l'extraction d'un cristal BCTZ est la vérification du taux de la phase pérovskite dans le matériau. Pour toutes les croissances, une zone du cristal est réduite en poudre pour un cliché classique, ce qui permet de déterminer les angles 2θ associés aux distances inter réticulaires (d_{hkl}) et d'indexer les pics de diffraction de la phase pérovskite.

La figure 4 montre le diagramme de diffraction sur poudre enregistré à température ambiante pour un monocristal extrait lors de la première croissance (BCTZ1). On remarque la présence majoritaire de la phase pérovskite, ce qui signifie que le composé obtenu forme bien une parfaite solution solide qui s'est traduite par un taux de phase $\approx 100\%$. Le diffractogramme X a été indexé dans la symétrie cubique $Pm\bar{3}m$. Par comparaison à la poudre du départ chargée

dans le creuset, on observe un décalage des pics de diffraction vers les bas angles (figure 5) indiquant une augmentation significative des paramètres de maille ($a \approx 4.12\text{\AA}$).

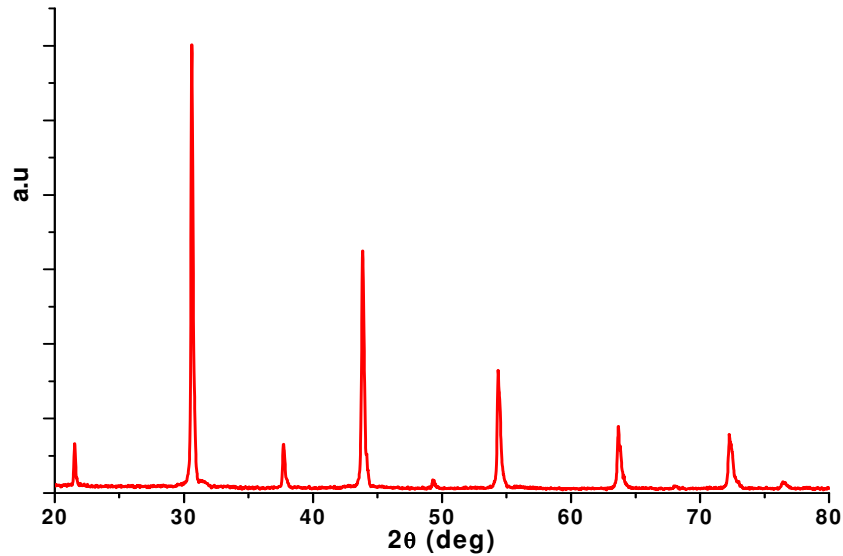


Fig.4 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un cristal BCTZ obtenu lors du 1^{er} essai de croissance (enregistré à 300 K)

Les caractérisations par diffraction des RX sur poudre des cristaux extraits en deuxième et troisième essai de croissance (BCTZ2 et BCTZ3) révèlent, en plus de la présence exclusive de la phase pérovskite, une diminution de volume de la maille cristalline par comparaison à BCTZ1 (figure 5). Ceci est attribué à un appauvrissement en éléments de grand rayon ionique comme le barium (Ba) et le zirconium (Zr) pour ces deux derniers essais.

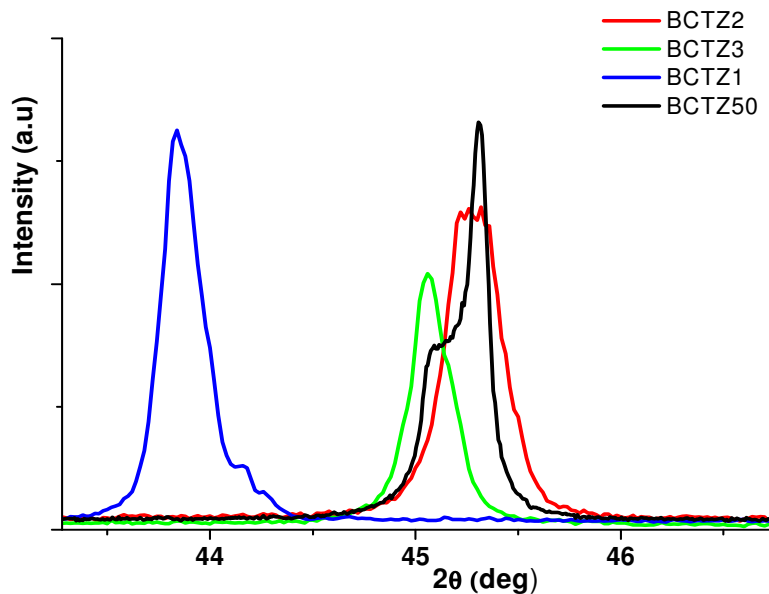


Fig.5 : Profils de raie de Bragg (200) obtenus à température ambiante pour BCTZ 50 (composition ciblée), BCTZ1 (1^{ère} croissance), BCTZ2 (2^{ème} croissance) et BCTZ3 (3^{ème} croissance)

A température ambiante (300K), les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de BCTZ2 et BCTZ3 enregistrés par le diffractomètre de laboratoire ($\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54056 \text{ \AA}$) sont indexés dans une phase de symétrie quadratique P 4mm. Cependant, une difficulté réside dans le calcul précis des paramètres de maille pour ces deux compositions à cause de l'élargissement asymétrique du profil de raies de Bragg de manière à ne pas détecter de façon claire et nette le dédoublement des raies (h00). Ainsi, on ne peut pas écarter la possibilité de coexistence de différentes phases cristallines pour ces deux pérovskites complexes et le recours à des techniques de diffraction de haute résolution est nécessaire pour pouvoir trancher.

E. Analyses de la composition par WDS : mise en évidence des problèmes de ségrégation

La détermination de la composition de différents cristaux élaborés a été faite par spectroscopie à dispersion de longueurs d'onde. Les cartographies X des différents éléments chimiques en présence et les microanalyses X quantitatives sont faites sur des plaquettes millimétriques de surface parfaitement plane. Les résultats d'analyse sont donnés dans le tableau 2.

	Ba	Ca	Ti	Zr
BCTZ50 : charge 1	0.85	0.15	0.9	0.1
BCTZ1 :1^{ère} croissance	0.95	0.05	0.43	0.57
Charge 2	0.77	0.23	0.98	0.02
BCTZ2 :2^{ème} croissance	0.863	0.137	0.93	0.07
Charge 3	0.764(6)	0.235(4)	0.975(5)	0.024(5)
BCTZ3 :3^{ème} croissance	0.837(8)	0.162(2)	0.853(8)	0.146(2)

Tab.2 : Evolution des taux d'occupation atomique en site A et B de la structure pérovskite pour les cristaux extraits lors des trois croissances

On remarque une parfaite cohérence entre les données de diffraction des RX et les analyses WDS. En effet, celles-ci confirment l'enrichissement du cristal BCTZ1 (1^{ère} croissance) en éléments de grands rayons ioniques (Zr et Ba) par comparaison à la composition de la charge initiale, ce qui correspond à une augmentation significative du volume de la maille cristalline (figure 5).

Il faut noter également que la ségrégation effective des éléments présents dépend de la composition initiale du bain liquide. Le barium (Ba) et le zirconium (Zr) tendent à s'insérer en grandes quantités dans la matrice pérovskite du cristal alors que le calcium (Ca) et le titane (Ti) présentent un comportement inverse (pour les 3 essais de croissance).

Afin de s'approcher de la composition ciblée ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$), les fractions molaires des différents éléments pour le troisième essai sont déterminées approximativement, à partir des droites déduites de la fraction molaire de chaque élément dans les cristaux BCTZ1 et BCTZ2 et de celle correspondante dans leurs bains liquides (x_i (% mol dans le cristal) = $f(x_i)$ (% mol dans la solution) avec $i = \text{Ba, Ti, Zr, Ca}$) (figure 6). En d'autres termes, les fractions molaires de l'élément i dans le troisième bain et dans le cristal de composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ sont, par régression linéaire, respectivement l'abscisse et l'ordonnée correspondant à travers la série des droites précédentes. Bien qu'on ignore le diagramme de phase du système étudié, cet astuce s'avère judicieux puisque la composition du cristal BCTZ3 se trouve bien voisine de celle du cristal visé.

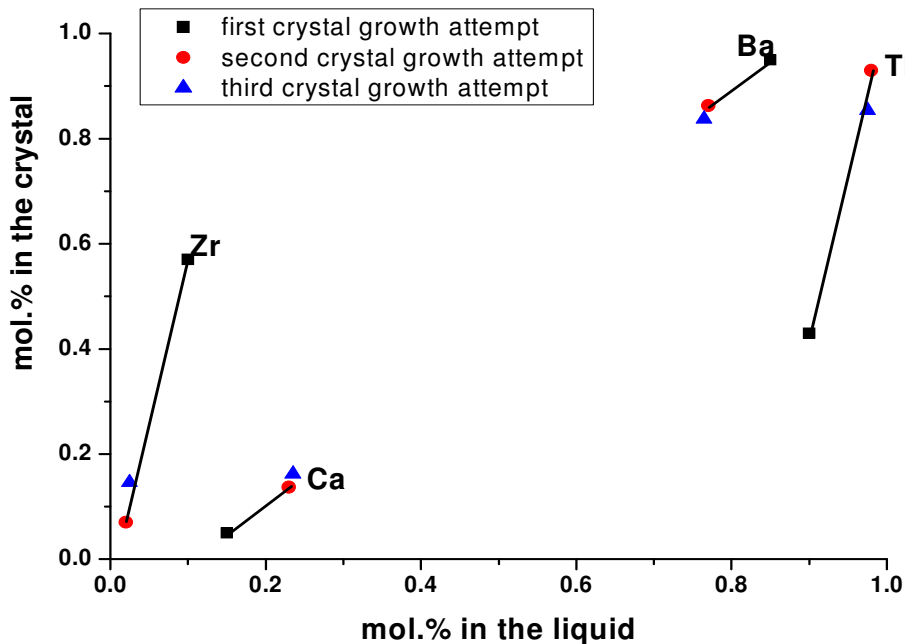


Fig.6 : x_i (% mol dans le cristal) = $f(x_i)$ (% mol dans la solution) avec $i = \text{Ba, Ti, Zr, Ca}$ pour les 3 essais de croissance. Les fractions molaires des différents éléments pour le troisième essai sont déterminées, à partir des droites déduites de la fraction molaire de chaque élément dans les cristaux BCTZ1 et BCTZ2 et de celle correspondante dans leurs bains liquides.

F. Préparation des échantillons : orientation et découpe des cristaux

Les cristaux ont été orientés et taillés suivant des faces d'indices connus de type (100)/ (001). La méthode de Laue en retour a été employée pour orienter des échantillons dont les dimensions n'excèdent pas quelques millimètres dans toutes les directions. Au laboratoire, nous avons travaillé avec une source de rayonnement blanc produit par une anticathode au molybdène (Mo). Le cristal à orienter est disposé sur une tête goniométrique avec deux degrés de liberté de rotation, le film est placé à une distance de quelques millimètres du cristal. Ce dispositif permet d'orienter un cristal avec une précision maximale de 1° .

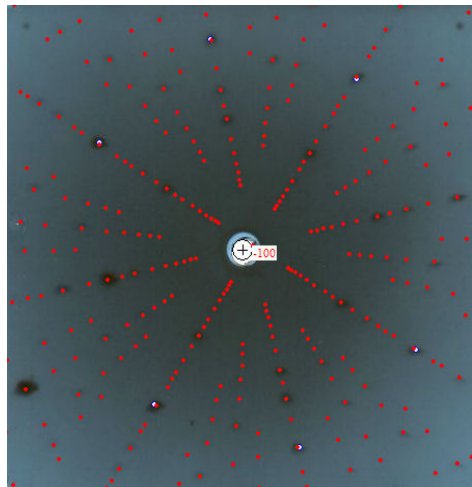


Fig.7 : Cliché de Laue collecté pour un cristal BCTZ1. Celui-ci est orienté et taillé suivant des faces d'indice (100).

Une fois orienté, la découpe du cristal est réalisée avec une scie à fil utilisant un fil en tungstène ($\varnothing \approx 30$ microns) qui entraîne du carbure de silicium (abrasif) mélangé à de la glycérine. Le polissage des deux faces parallèles a été réalisé sur papier abrasif en collant le monocristal à l'aide d'une cire sur un cylindre en acier qui vient coulisser dans un autre cylindre creux afin d'assurer une planéité du polissage. La finition consiste à frotter le monocristal sur un feutre adhésif collé sur une plaque en verre, sur lequel est déposée une petite noix de pâte diamantée (granulométrie d'un micron) humectée d'éthanol. Ce procédé est de nature par son aspect brutal à induire des contraintes en surface. Afin d'éliminer ces contraintes, l'échantillon est recuit sous une atmosphère de O_2 pendant 48 heures à $1200^\circ C$.

G. Caractérisations physiques des cristaux BCTZ

G.1. Passage continu du relaxeur vers ferroélectrique dans les solutions solides BCTZ

L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative pour une plaquette monocristalline BCTZ1 (de dimensions $L= 4.7$ mm, $l = 1.5$ mm et $e = 0.61$ mm) orientée suivant des faces d'indice (100) montre un comportement typique d'un relaxeur sur les gammes de température allant de 100 à 400K et de fréquence comprise entre 1 kHz et 6.7 MHz (figure 8). En effet, la constante diélectrique présente un pic large (diffus) en fonction

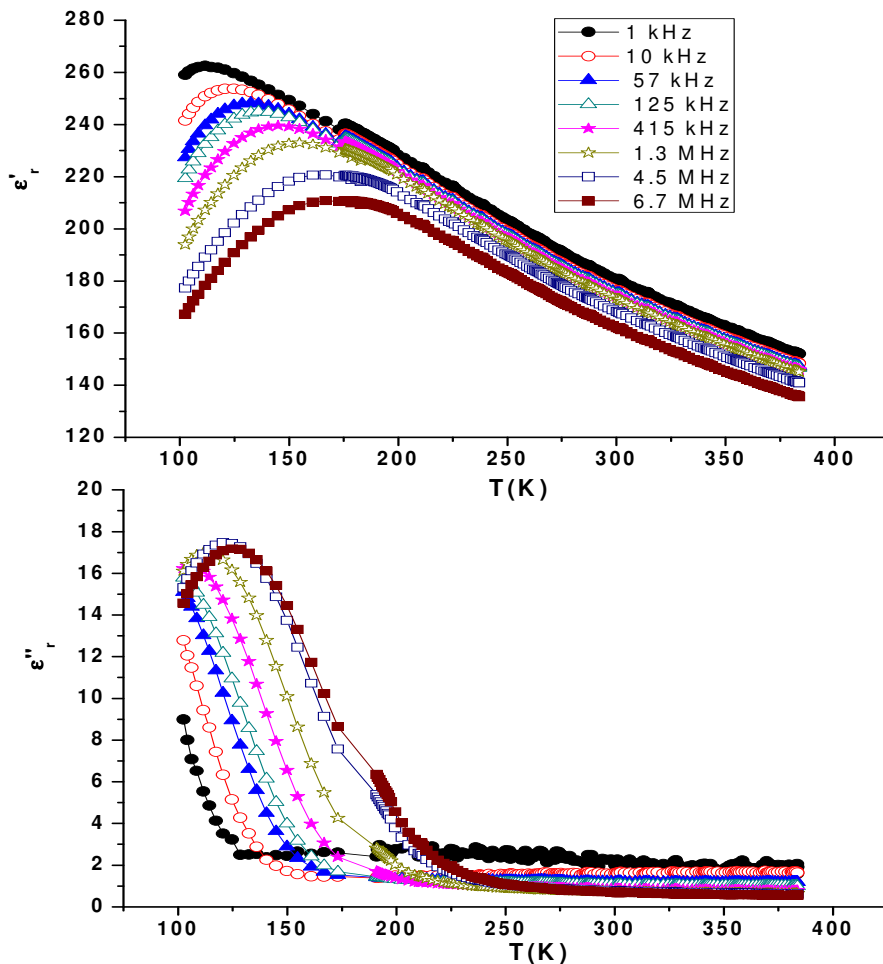


Fig.8 : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative en fonction de la température et de la fréquence pour le cristal BCTZ1

de la température. De plus, quand la fréquence de mesure augmente, le maximum du pic, ϵ'_{max} , diminue et la température, T_m , associée à ce maximum augmente. Les pertes diélectriques (ϵ'' ou $\tan \delta$) augmentent également avec la fréquence.

A partir de l'évolution de l'inverse de la permittivité en fonction de la température, il est trivial de remarquer la déviation à la loi de Curie-Weiss qui a lieu à basse température au dessus de la transition (< 200 K), contrairement aux ferroélectriques classiques. Les paramètres du fit correspondent à une constante de Curie $C = 7.9.10^4$ K et une température de Curie $T_0=147$ K (figure 9). La constante C est bien inférieure à 10^5 comme déjà vu dans plusieurs relaxeurs alors qu'elle est supérieure à 10^5 dans les ferroélectriques. La différence observée entre T_0 et $T_m = 132$ K (à 125 kHz) confirme encore le comportement relaxeur dans le cristal BCTZ1.

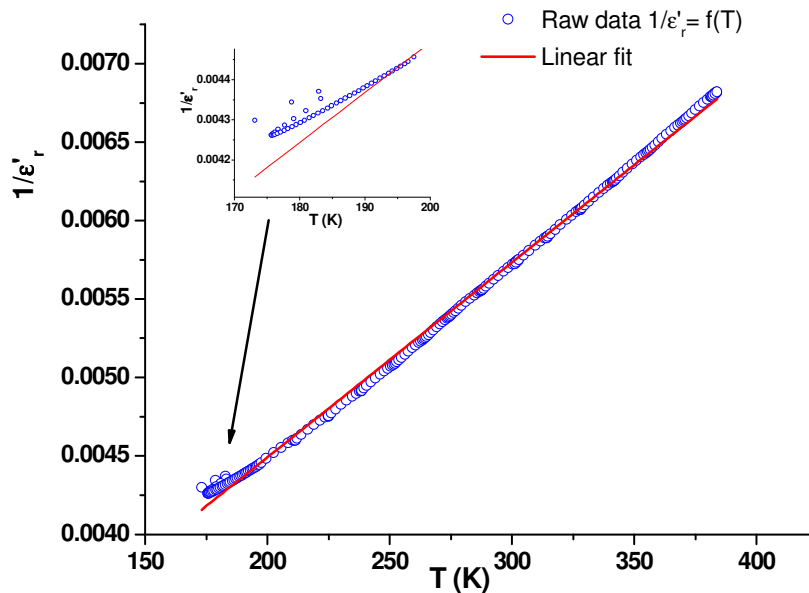


Fig.9 : Variation de l'inverse de la partie réelle de permittivité en fonction de la température. La fréquence est fixée à 125 kHz

La relation entre la fréquence et la température T_m du maximum de la permittivité diélectrique est comparée avec l'équation d'Arrhenius et celle de Vogel-Fulcher -équations (1) et (2) respectivement- :

$$f = f_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (1)$$

où f_0 est qualifiée de fréquence réciproque, E_a est l'énergie d'activation et k_b la constante de Boltzmann.

$$f = f_0 e^{\frac{-E_a}{k_B (T - T_{VF})}} \quad (2)$$

où f_0 est l'extrapolation de la fréquence haute température, T_{VF} la température de gel reliée à la température de transition dynamique-statique [4, 5, 6].

Comme le montre la figure 10, la courbe d'ajustement de type Arrhenius correspond avec les points expérimentaux donnant des valeurs de E_a et de f_0 de l'ordre de 0.26 eV et $1.4.10^{14}$ Hz respectivement. Cependant, il faut noter qu'on est incapable de faire un ajustement de type Vogel-Fulcher et de remonter par suite à la température de gel T_{VF} probablement à cause du domaine limité en fréquence. L'ajustement de type Arrhenius dans ce cas ne signifie pas que la constante diélectrique obéit à la loi de Debye qui suppose la non-interaction des moments dipolaires et donc un temps de relaxation unique.

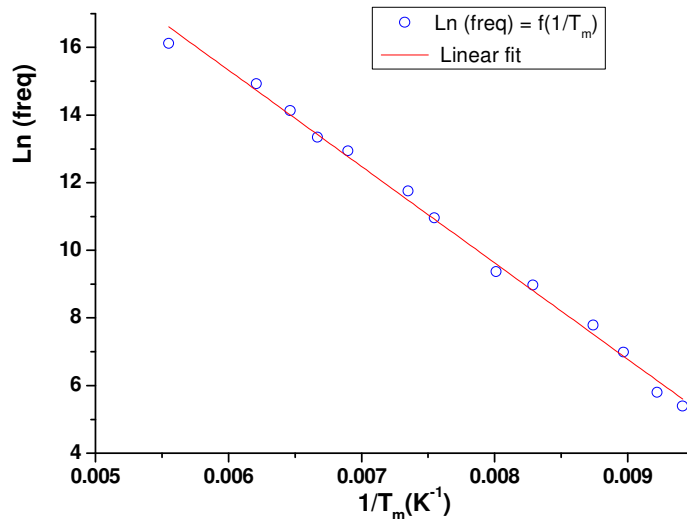


Fig.10 : Ajustement de type Arrhenius de l'évolution de fréquence (Ln) en fonction de l'inverse de T_m

En se basant sur les études précédentes faites sur le diagramme de phase du système ternaire $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ - $CaTiO_3$, on trouve une cohérence parfaite entre la ségrégation de certains éléments (Ba et Zr) mise en évidence dans la composition du cristal BCTZ1 et son état relaxeur [7,8]. Par ailleurs, il est important de signaler qu'avoir un cristal relaxeur sans plomb est un résultat très intéressant en soi puisque le nombre de tel type des cristaux est très restreint. De plus, ce résultat peut être considéré comme le premier pas vers l'optimisation des propriétés piézoélectriques dans les cristaux de BCTZ. En effet, dans les pérovskites à base de plomb ((1-x)PMN-xPT), c'est le comportement relaxeur de PMN qui est pris comme le point de départ pour atteindre une activité piézoélectrique colossale dans ces solutions solides (quand le taux de titanate de plomb PT augmente jusqu'à $x \approx 0.35$) [9,10].

Nous allons maintenant discuter le comportement diélectrique du cristal BCTZ 2 (orienté de façon aléatoire) de composition $\text{Ba}_{0.863}\text{Ca}_{0.137}\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{O}_3$. La figure 11 présente la partie réelle de la permittivité relative ϵ'_r ainsi que le coefficient de pertes $\tan\delta$ mesurés entre 150 et 450 K sur une gamme de fréquence allant de 1 kHz jusqu'à 1 MHz.

On constate que ϵ'_r présente un maximum large mais indépendant en fréquence. Le coefficient de perte reste bien en dessous de 7% et il est marqué par une forte dispersion à basse température et au voisinage des deux anomalies diélectriques ($\tan\delta$ augmente avec la fréquence) probablement due au caractère diffus de la transition.

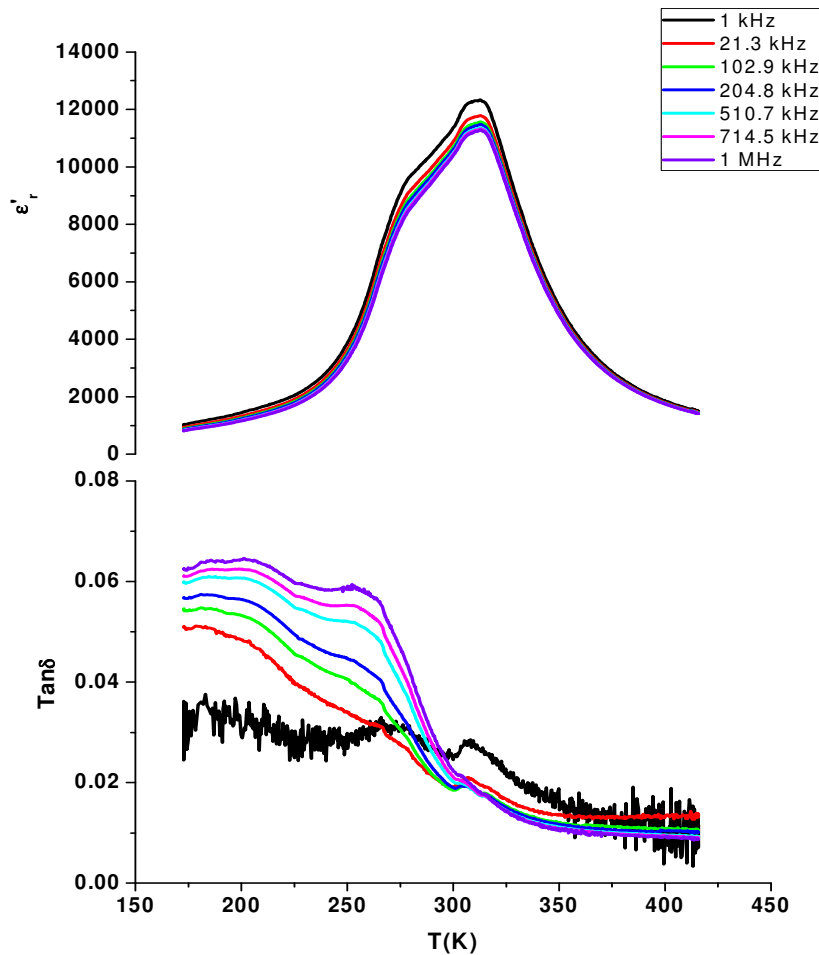


Fig.11 : Dépendance en fréquence et en température de ϵ'_r et $\tan\delta$ pour le cristal BCTZ2

Ainsi on peut dire que, même avec un mélange de départ à fusion non congruente limitant ainsi le contrôle précis de la composition finale du cristal, on était capable de mettre en évidence le passage continu d'un comportement purement relaxeur vers un autre purement

ferroélectrique. Ce passage est consistant avec le diagramme de phase déjà proposé pour le système ternaire BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ [7].

Considérons maintenant le troisième essai de croissance. Grâce à une meilleure homogénéité chimique de la masse cristallisée en fin de la croissance, on a pu séparer des cristaux de différentes tailles qui révèlent un développement plus rapide des faces (001). Cependant, on peut noter la présence de défauts tels que des fissures, des inclusions, des macles dans la plupart de ces monocristaux. Les analyses WDS montrent que la composition du cristal

BCTZ3 (Ba_{0.838}Ca_{0.162}Ti_{0.854}Zr_{0.146}O₃) reste bien voisine de celle souhaitée (Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃).

La figure 12 présente la dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative ϵ'_r et du coefficient des pertes $\tan\delta$ pour un cristal BCTZ3 de dimensions $L \times l \times e = 1.41 \times 1 \times 0.58 \text{ mm}^3$ orienté suivant des faces d'indice (001). Deux anomalies diélectriques sont détectables à ≈ 265 et 366 K . La 'phase intermédiaire' de symétrie quadratique (groupe d'espace P 4mm) s'étend sur un domaine de température plus grand que dans le cas de BCTZ2. Cette augmentation du domaine de stabilité de la phase P4mm confirme qu'on est devenu au voisinage de la composition ciblée. Il faut cependant rappeler que la structure cristallographique de la 'phase ferroélectrique intermédiaire' dans les solutions solides BCTZ a suscité des débats sans fin et les résultats généralement controversés des travaux récents de diffraction X haute résolution sur poudre en étaient la preuve [11,12].

La variation de la permittivité avec la fréquence révèle un comportement étrange qui n'est pas décelable dans le cas des céramiques BCTZ : alors que la dispersion diélectrique est faible à basse température et dans la phase paraélectrique, elle devient importante au voisinage de deux anomalies diélectriques. Elle se traduit par une nette diminution de ϵ'_r quand la fréquence augmente (comportement inverse du coefficient des pertes $\tan\delta$ en fréquence), les températures qui correspondent aux deux anomalies étant indépendantes de la fréquence de mesure. Ce phénomène peut être considéré comme la signature de la coexistence d'un comportement diffus (proche du relaxeur) avec l'autre ferroélectrique.

Récemment, Zheng et al. ont réussi à faire croître des cristaux BCTZ de composition Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{0.74}Zr_{0.26}O₃ dont le comportement diélectrique en fréquence est pareil à celui observé pour un ferroélectrique relaxeur [13]. La similitude entre les résultats de notre étude

et ceux reportés en littérature pour le système BCTZ mettent l'accent sur le fait que les propriétés physiques d'un tel système sont déterminées par la distribution aléatoire des cations en site A et/ ou B et par la différence entre la taille des cations mis en jeu (principalement Zr^{4+} et Ti^{4+}). Akbarzadeh et al. désigne un tel effet par 'the difference in ferroelectric strength between Ti and Zr ions' [14].

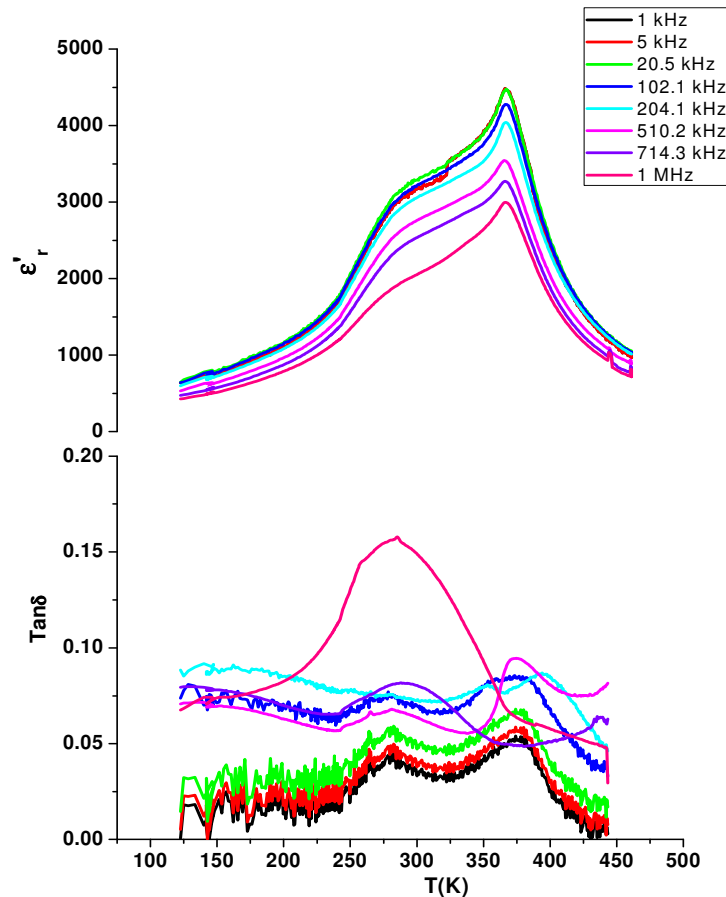


Fig.12 : Variation thermique de ϵ'_r et $\tan\delta$ à plusieurs fréquences pour le cristal BCTZ3 orienté suivant des faces d'indices (001)

G.2. Caractérisations piézoélectriques et pyroélectriques du cristal BCTZ3

En accord avec les modèles proposés par Liu et Ren et aussi par Damjanovic, la coexistence de deux comportements physiques différents (ferroélectrique et diffus) dans les pérovskites complexes BCTZ pourrait provenir des chemins multiples et accessibles de la polarisation dans une forme aplatie du profil de l'énergie libre 'flattening of the free energy profile' [15,16]. Cela peut conduire à une forte activité piézoélectrique due à une grande flexibilité de la polarisation.

En utilisant la méthode de résonance électromécanique, on a pu mesurer à différentes températures la variation en fréquence de la conductance G et de la susceptance B autour du mode latéral (transverse) pour le cristal BCTZ3 (figure 13), après avoir polarisé l'échantillon selon le même protocole expérimental décrit précédemment (voir II.B.5.a.).

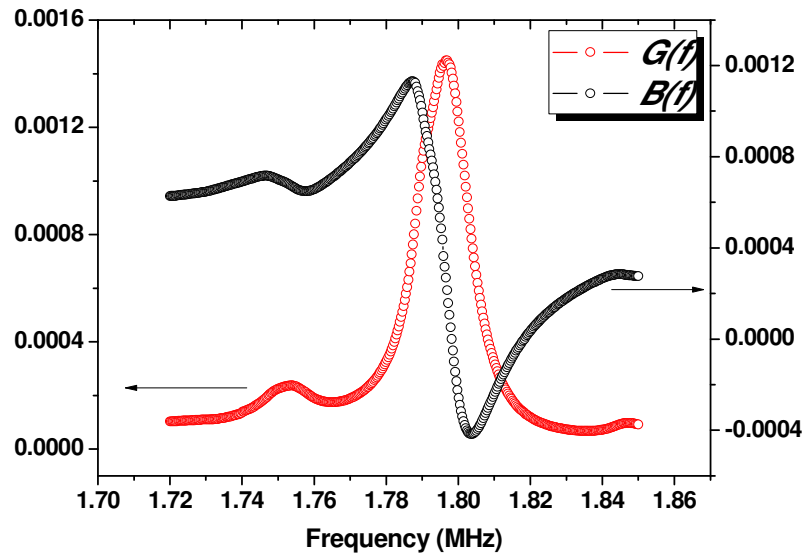


Fig.13 : Evolution de la conductance G et de la susceptance B autour du mode latéral (transverse) pour BCTZ3 à $T= 337$ K

Les coefficients électromécaniques d_{31} et K_{31} calculés à différentes températures sont regroupés dans le tableau 3.

T (K)	d_{31} (pC/N)	K_{31}
293	70	0.14
305	93	0.18
337	91	0.17

Tab.3 : Evolution en température du coefficient piézoélectrique transverse d_{31} et du coefficient du couplage K_{31} pour BCTZ3 (mode latéral)

On remarque que les valeurs obtenues au voisinage de la température ambiante sont bien inférieures à celles obtenues pour l'échantillon BCTZ 50 sous forme céramique.

Trois interprétations sont susceptibles d'expliquer ces différences :

- Les monocristaux utilisables pour la caractérisation piézoélectrique nécessitent des dimensions bien différenciées et des géométries particulières. Dans le cas d'un échantillon sous forme parallélépipédique, il faut que la longueur soit 3 fois supérieure à la largeur et 5 fois supérieure à l'épaisseur, ce qui n'est pas le cas ici pour l'échantillon BCTZ3 utilisé.
- La dépendance de la réponse électromécanique de l'orientation cristallographique : les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont anisotropes dans les cristaux à différentes orientations cristallographiques.
- Bien que la composition du cristal BCTZ3 soit du point de vue chimique voisine de celle ciblée BCTZ50, elle ne l'est pas du point de vue structural. Si on se base sur les travaux récents de Keeble et al., la phase de symétrie orthorhombique (Amm2) décelée dans BCTZ50 semble absente dans le cas de BCTZ3 (à partir des mesures diélectriques et pyroélectriques) [11]. Celui-ci possède une 'phase intermédiaire' de symétrie quadratique stable sur une grande gamme de température. Par conséquent, on se trouve dans ce cas loin des instabilités structurales déjà mentionnées dans les compositions BCTZ à l'approche de la 'zone de convergence de phase'. Ces instabilités sont à l'origine des propriétés électromécaniques colossales observées dans les céramiques BCTZ32, BCTZ40 et BCTZ50.

Par ailleurs, les propriétés électromécaniques des cristaux BCTZ rapportées dans ce travail semblent en accord avec celles des monocristaux des systèmes binaires BaTiO₃-BaZrO₃ et BaTiO₃-CaTiO₃ synthétisées par la technique LHPG pour 'Laser Heated Pedestal Growth' et FZ pour 'Floating Zone' respectivement [2,3].

La dépendance en température du coefficient pyroélectrique et de la polarisation spontanée pour le cristal BCTZ3 est présentée sur la figure 14. Deux anomalies sont observables sur la courbe de $p(T)$ correspondant aux transitions de phases structurales cubique-'quadratique'-rhomboédrique. La polarisation spontanée maximale de BCTZ3 reste en dessous de 20 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, exactement comme pour le cas des céramiques BCTZ étudiées dans le chapitre III.

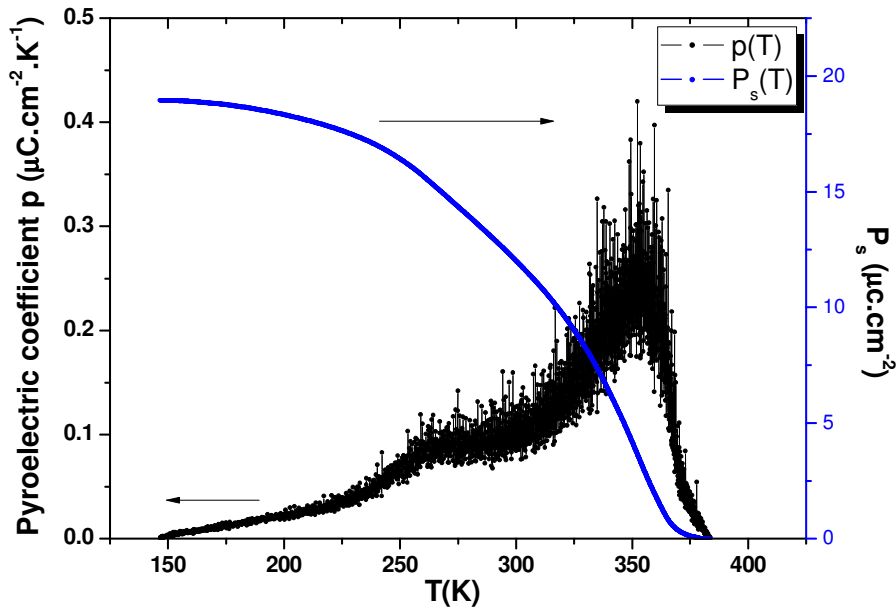


Fig.14 : Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation spontanée pour BCTZ3

H. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de faire croître des cristaux BCTZ au sein du diagramme ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$. Les analyses cristallographiques sur poudre et WDS révèlent principalement un enrichissement du cristal en éléments de grand rayon ionique (Zr et Ba) lié au phénomène de ségrégation effective affectant les différents cations présents en solution.

Les deux premiers essais de croissance mettent en évidence le passage continu d'un comportement relaxeur vers un autre ferroélectrique dans les solutions solides BCTZ, lequel est considéré comme un résultat très intéressant dans un tel système sans plomb. En se basant sur ces deux essais, nous étions capables de modifier la composition initiale du bain pour atteindre BCTZ3 ($(\text{Ba}_{0.838}\text{Ca}_{0.162})(\text{Ti}_{0.854}\text{Zr}_{0.146})\text{O}_3$) dont la composition est voisine de celle ciblée. Ce dernier monocristal illustre l'originalité de coexistence de deux comportements ferroélectrique et diffus, laquelle est corrélée avec des coefficients piézoélectriques relativement élevés ($d_{31} = 93 \text{ pC/N}$ à 305 K).

Il est fort probable que l'usage des ces cristaux comme des germes pour des croissances futures entrainera d'avantage l'augmentation de la taille et l'homogénéité chimique de la

masse cristallisée. Ainsi, il sera possible dans ce cas d'extraire des échantillons de bonne qualité et de dimension bien adaptée pour caractériser la réponse piézoélectrique pour les modes fondamentaux connus (longitudinal, en épaisseur, de cisaillement, radial, latéral). D'autre part, il est important de noter que la coexistence de comportements ferroélectrique et relaxeur qu'on vient de mettre en évidence peut amener à des investigations plus approfondies sur la structure moyenne des BCTZ et son évolution jusqu'à l'échelle locale.

Finalement, les compositions relaxeur (BCTZ1) peuvent être prises comme un point de départ vers des cristaux ferroélectriques de grande réponse piézoélectrique, exactement comme dans le cas des solutions solides à base de plomb (PMN-PT). Ceci est réalisable grâce au passage continu d'un caractère relaxeur vers un autre ferroélectrique dans ces pérovskites sans plomb.

Références

- [1] C. Kuper, R. Pankrath and H. Hesse, *Appl. Phys. A* 65, 301 (1997)
- [2] Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1535 (2000)
- [3] D. Fu, M. Itoh and S. Koshihara, *Appl. Phys. Lett.* 93, 012904 (2008)
- [4] H. Vogel, *Phys. Z.* 22, 645 (1921)
- [5] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8, 339 (1925)
- [6] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 68, 2916 (1990)
- [7] J. Ravez, C. Broustera and A. Simon, *J. Mater. Chem.* 9, 1609 (1999)
- [8] A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 963 (2004)
- [9] S.-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* 82, 1804 (1997)
- [10] A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *J. Mat. Sci.* 41, 31 (2006)
- [11] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione and J. Kreisel, *Appl. Phys. Lett.* 102, 092903 (2013)
- [12] A.B. Haugen, J. S. Forrester, D. Damjanovic, B. Li, K. J. Bowman and J. L. Jones, *J. Appl. Phys.* 113, 014103 (2013)
- [13] Y. Zeng, Y. Zheng, X. Tu, Z. Lu and E. Shi, *J. Cryst. Growth* 343, 17 (2012)
- [14] A. R. Akbarzadeh, S. Prosandeev, E. J. Walter, A. Al-Barakaty and L. Bellaiche, *PRL* 108, 257601 (2012)
- [15] W. Liu and X. Ren, *PRL* 103, 257602 (2009)
- [16] D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.* 97, 062906 (2010)

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif la caractérisation des propriétés physico-chimiques des céramiques de composition $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x \text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ préparées par frittage conventionnel et frittage flash (SPS). Les études structurales réalisées au voisinage du point triple ($x \approx 0.32$) à l'aide de la diffraction des RX de haute résolution (synchrotron) sur poudre ont introduit des modifications majeures sur le diagramme de phase température-composition déjà proposé. La réponse électromécanique géante mesurée est alors corrélée à la dégénérescence du profil de l'énergie libre induite par les instabilités structurales. De plus, la flexibilité de la polarisation sous contraintes thermique et électrique est couplée à un assouplissement de la maille cristalline. Ces deux caractéristiques contribuent ensemble à une réponse électromécanique colossale via une forte activité des murs de domaine. La dégradation des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques pour les céramiques BCTZ ($x=0.32$ et 0.5) élaborées par frittage flash est essentiellement attribuée aux fluctuations importantes de composition et à la stabilisation de la configuration des murs de domaines avec la diminution de la taille des grains.

Abstract

The aim of this work is to make a full characterization of the structural, microstructural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the perovskite-structured oxides $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x \text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ prepared by a conventional solid-state reaction method (conventional sintering) and SPS fabrication technique. Using high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction, the structural investigations carried out close to the triple point ($x \approx 0.32$) have introduced significant corrections to the previously published composition-temperature phase diagram. The colossal electromechanical response was then correlated to a strongly degenerate free energy landscape caused by structural instabilities. Furthermore, the coupling between the high polarization flexibility under electric and thermal stresses and the 'lattice softening' gives rise to a giant electromechanical response due to high domain wall activities. The decrease of the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of BCTZ ceramics ($x=0.32$ and 0.5) processed by SPS was essentially attributed to the large compositional fluctuations and stable domain wall configurations as the grain size decreased.

Key words: ceramic, conventional sintering, spark plasma sintering, lead free piezoelectrics, structural investigations, free energy landscape, polarization flexibility, dielectric response, ferroelectric response, electromechanical response.